

CHEMISCHES ZENTRALBLATT

VOLLSTÄNDIGES REPERTORIUM

FÜR ALLE ZWEIGE DER REINEN UND ANGEWANDTEN CHEMIE

GEGRÜNDET 1830

HERAUSGEBER: PROF. DR. MAXIMILIAN PFLÜCKE

1946

117. JAHRGANG

I. HALBJAHR · BAND 4

SEITE 1807—2476

AKADEMIE-VERLAG GMBH · BERLIN 1952



P. 52/46/4

A. 88/61

Heransgeber und verantwortlich für den Inhalt: Prof. Dr. Maximilian Pflücke, Berlin W 8, Jägerstraße 22/23, Fernsprecher: 52 04 81, 52 14 61. Verlag: Akademie-Verlag GmbH, Berlin NW 7, Schiffbauerdamm 19; Fernsprecher: 42 55 71; Postscheckkonto Berlin 350 21. Bestell- und Verlagsnummer dieses Bandes: 1007/117/I-Bd. 4. Preis DM 51,- zuzüglich Porto- und Versandkosten. Satz und Druck: Deutsche Wertpapier-Druckerei VEB, Leipzig, III/18/185. III. 52. Veröffentlicht unter der Lizenznummer 1212 des Amtes für Literatur und Verlagswesen der Deutschen Demokratischen Republik.
Printed in Germany.

CHEMISCHES ZENTRALBLATT

VOLLSTÄNDIGES REPERTORIUM
FÜR ALLE ZWEIGE DER REINEN UND ANGEWANDTEN CHEMIE

GEGRÜNDET 1830

HERAUSGEBER: PROF. DR. MAXIMILIAN PFLÜCKE

1946

117. JAHRGANG

I. HALBJAHR · BAND 4

SEITE 1807 — 2476

AKADEMIE-VERLAG GMBH · BERLIN 1952

Chemisches Zentralblatt

ERGÄNZUNGSBÄNDE UND REGISTER

Für die Jahrgänge 1943 bis 1949 sind erschienen:

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,— (vergr.)
	Autoren- u. Patentregister 1944/ I (Nachdruck)	DM 8,— (vergr.)
	Autoren- u. Patentregister 1944/II (Nachdruck)	DM 8,— (vergr.)
	Formelregister	DM 12,—
	Sachregister	DM 35,—
1945	Vierteljahresband 1. Quartal (Nachdruck) ...	DM 55,—
	Vierteljahresband 2. Quartal (einschl. Autoren- und Patentregister I. Halbjahr)	DM 55,— (vergr.)
	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,—
	I. Halbjahr Band 4	DM 51,—
1947	Ergänzungsband	DM 52,—
	Autoren- und Patentregister	DM 12,—*
	Formelregister	DM 12,—*
	Sachregister	DM 58,—*
1948	Ergänzungsband	DM 51,—
	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,—*
Generalregister X ü. d. Jhrg. 1940—1944		
	Teil I: Autorenregister, 1. Lieferung	DM 57,—
	Teil I: Autorenregister, 2. Lieferung	DM 57,—
	Teil I: Autorenregister, 3. Lieferung	DM 57,—
	Teil II: Patentregister	DM 33,—

* Der angegebene Preis gilt für den Bezug außerhalb des Abonnements

Im Druck:

1949 Ergänzungsband
 Generalregister IX ü. d. Jhrg. 1935—1939 Teil IV: Sachregister
 Generalregister X ü. d. Jhrg. 1940—1944, Teil I: Autorenregister
 (weitere Lieferungen)

In Vorbereitung:

1946 Autoren- und Patentregister I. Halbjahr
 Jahrgang 1946 weitere Bände
 Generalregister X ü. d. Jhrg. 1940—1944
 Teil III: Formelregister Teil IV: Sachregister
 Generalregister XI ü. d. Jhrg. 1945—1949
 Teil I: Autorenregister Teil II: Patentregister
 Teil III: Formelregister Teil IV: Sachregister
 Trivialnamenregister und noch fehlende Register

AKADEMIE - VERLAG BERLIN NW 7

Chemisches Zentralblatt

1946. I. Halbjahr

Nr. 19/20

Band 4

Geschichte. Unterricht.

F. W. Klingstedt, *Lennart Forsén* †. Nachruf auf den aus Finnland gebürtigen Prof. der chem. Technologie an der Techn. Hochschule Stockholm LENNART FORSEN (7/2 1889—17/9. 1943) u. Würdigung seiner Arbeiten auf dem Gebiet der Zementchemie. (Suomen Kemistiseuran Tiedonantoja 53. 11—21. 1944.) BECKMANN. 1

Karl Bittel, *Paracelsus im Spiegel seiner Zeit*. (Schweiz. med. Wschr. 75. 587—89. 30/6. 1945. Überlingen am Bodensee.) R. KÖNIG. 2

B. G. Andrejff, *Aus der Geschichte der Chemie. Aus der Geschichte der organischen Synthese. Heilmittel und Riechstoffe*. Allg. Überblick über die Entw. der Forschung: Chinin, Cinchonin, Plasmochin, Plasmocid, Salvarsan, Neosalvarsan, Tetronal, Veronal, Bromural, Riechstoffe. (Химия и Индустрия [Chem. u. Ind.] 22. 18—20. Sept. 1943.) R. K. MÜLLER. 2

A. Allgemeine und physikalische Chemie.

Agliardi und Bigalli, *Esercizi Numerici di Chimica Generale ed Applicata*. Mailand: Tamburini. 1946. (91 S. L. 180,—)

Inigues Almech, *Matematicas Para Quimicos*. 4a ed. Barcelona: Labor. 1946. Ptas 38,—.

Bausser, *An Introductory Course of Chemistry*. 2nd ed. London: Univ. Tutorial Pr. 1946. s 3 d. 6.

Castagneri, *Chimica Fisica: Esercizi ad uso degli Studenti Universitari*. 2a Ed. Mailand: Hoepli. 1946. (284 S.) L. 550,—.

Eggert und Hosk, *Trattato di Chimica Fisica ed Electrochimica*. 6a ed. Mailand: Hoepli 1946. (916 S. m. Abb.) L. 1000,—.

Haekel und Grant, *Chemical Dictionary*. 3rd ed. with Additions. Philadelphia: Blakiston. 1946. (925 S m. Abb.) § 8,50.

Piontelli, *Lezioni di Chimica Fisica*. Mailand: Tamburini. 1946. (550 S.) L. 700,—.

A₁. Kernphysik und Kernechemie.

P. A. M. Dirac, *Zur Analogie zwischen klassischer und Quantenmechanik*. Vf. gibt eine Meth. an, um allg. Funktionen von nichtvertauschbaren beobachtbaren Größen in der Quantenmechanik zu definieren. Die Meth. wird entwickelt, um numer. Werte der formalen Wahrscheinlichkeit für die nichtvertauschbaren Observablen zu erhalten. Diese Wahrscheinlichkeit ist im allg. eine komplexe Zahl, doch hat sie insofern physikal. Bedeutung, als ein sehr kleiner Absolutbetrag der Wahrscheinlichkeit 0 entspricht. Die Meth. ermöglicht die Diskussion der Bahnen einer Partikel in der Quantenmechanik u. bringt diese damit der klass. Mechanik näher. Sie erlaubt auch, die Analogie zwischen klass. u. quantenmäßigen Berührungstransformationen auf eine allgemeinere Basis zu stellen. (Rev. mod. Physics 17. 195—99. Apr./Juli 1945. Cambridge, St. John's Coll.) WEISSER. 80

O. R. Foz, *Ein Gesichtspunkt zur Materialisierung der Energie nach der Theorie von Dirac*. Es wird gezeigt, daß die Vorgänge bei der Umwandlung von Energie in Materie nach DIRAC u. bei der gewöhnlichen Lichtabsorption grundsätzlich die gleichen sind: ein Elektron erhöht seine Energie auf Kosten eines Photons, das verschwindet. Die Umwandlung der Energie in Materie ergibt sich in der Theorie von DIRAC als eine theoret. Folgerung aus der Existenz von Elektronen mit negativer Energie, die ihrerseits durch die relativist. Bedingungen des Problems gefordert wird. (An. Fisica Quim. 37. ([5] 3.) 22—24. Jan./Febr. 1941. Madrid, Inst. Nac. de Fis. y Quim.) R. K. MÜLLER. 80

John M. Blatt, *Über die Theorie der schweren Elektronenpaare in der Begrenzung der festen Kopplung*. Es wird die feste Kopplungsvorstellung der Mesonentheorie behandelt, die von MARSHAK u. WEISSKOPF (C. 1941. II. 448; 1943. I. 1448) vorgeschlagen wurde. Durch die Theorie der festen Kopplung können die beobachteten Anomalien allein nicht erklärt werden. Es wird nachgewiesen, daß die spinabhängigen Kräfte bei dem Zweikörperproblem von der Größenordnung A^{-3} sind, wobei A das Kriterium der festen Kopplung eines schweren Elektrons mit dem Kern ist. Es wird der Komplex „Kern + stat. Mesonenfeld“ als Einheit betrachtet, von dem festgestellt wird, daß er den beobachteten experimentellen Ergebnissen entspricht. (Physic. Rev. [2] 69 285—97. 1/15. 4. 1946. Princeton, N. J., Univ.) A. KUNZE. 80

George Glockler und George E. Evans, Kraftkonstanten und internuclearer Abstand. Die nachst. Berechnungen bezwecken, eine Beziehung zwischen Kraftkonstanten u. internuclearen Abstand einfacher Verb. festzustellen. Ein Vers., die Regel von BADGER (J. chem. Physics 2. [1934.] 128; 3. [1935.] 710) anzuwenden, ergab, daß die neueren Daten der Bandenspektroskopie gestatten, den Kernabstand zufriedenstellend abzuschätzen, wenn die Kraftkonstante bekannt ist. Vff. berechneten die Kraftkonstanten für eine Reihe von Verb. nach der Formel $K = A(R-B)^{-3}$, worin R den Abstand in Å bedeutet. Berechnet wurde K für die folgenden Verb.: 1. H_2 , HD , D_2 u. H_2^+ ; 2. LiH , LiD , BeH^+ , BeD^+ , BH u. BD ; 3. BeH , BeD , BH^+ , CH , CD , NH , OH , OD , OH^+ u. HF . Die Schwingungskonstante ω ist nicht bekannt für 9BeD u. ${}^{16}OD$, die Kernabstände sind 1,3427 bzw. 0,969 Å; es kann daher vorhergesagt werden, daß ω 1527 bzw. 2731 cm^{-1} ist. Für ${}^{11}BH$ u. ${}^{11}BD$ wird ω zu 2366 bzw. 1780 cm^{-1} angenommen. Da ihre Kernabstände bekannt sind (1,2326 u. 1,231 Å), erhält man für ω die Werte 2566 u. 1890 cm^{-1} , berechnet aus ihren Kraftkonstanten 0,3639 u. 0,3667 Megadyn/cm. Das Ion ${}^9BeH^+$ paßt nicht in die obige dritte Gruppe, auch nicht die 7LiH - u. 7LiD -Strukturen; es wird sich daher empfehlen, die dritte Gruppe in verschied. Gruppen zu unterteilen. Die Unters. ergeben jedoch, daß die Regel von BADGER (l. c.) geeignet ist, Beziehungen zwischen Kraftkonstanten u. Kernabstand im Falle der Hydride der ersten Gruppe des period. Syst. zu erhalten. (J. chem. Physics 10. 606. Sept. 1942. Iowa City, Io., Univ.) GOTTFRIED. 80

J. Hans D. Jensen und Helmut Steinwedel, Zur Systematik der Bindungsenergien der Atomkerne. Wegen unzureichender Kenntnis der Kernkräfte u. mathemat. Schwierigkeiten sind theoret. Berechnungen der Kernenergien vorläufig nicht möglich; deswegen sucht man in den gemessenen Kernmassen nach allg., halbempir. Gesetzmäßigkeiten. In der vorliegenden Mitt. werden einige Ergänzungen u. Verbesserungen zu einer früher veröffentlichten Darst. (vgl. C. 1940. I. 1137) gegeben. Hierin werden für leichte u. mittelschwere Kerne getrennt graph. Darstellungen der Bindungsenergien gegeben, wobei sich die den Kernen mit gleichem (n, p)-Überschuß entsprechenden Werte mit ziemlich ähnlichen Linienzügen verbinden lassen. Die Einzelheiten derselben werden diskutiert. (Naturwiss. 33. 249—50. 30/10. 1946. Hannover, TH, Inst. für theoret. Phys.) E. REUBER. 80

Bruno Rossi und Kenneth Greisen, Theorie der kosmischen Strahlung. Auf Grund der 1941 bekannten Tatsachen wird eine ausführliche Beschreibung der grundlegenden Prozesse u. der Multiplikationsschauer gegeben. Im einzelnen werden behandelt: Stoß- u. Strahlungsprozesse, COMPTON-Effekt, Paarerzeugung u. Streuung. Die Theorie der Multiplikationsschauer wird bei verschied. Näherungen entwickelt. Weitere Kapitel behandeln die Ionisation u. das Gleichgewicht zwischen Elektronen, Photonen u. harter Strahlung. Im Anhang werden einige Rechnungen mit LAPLACE-Transformation u. MELLIN-Integral durchgeführt. Die Arbeit enthält am Schluß ein Verzeichnis von ca. 50 Literaturangaben. (Rev. mod. Physics 13. 240—309. Okt. 1941. Ithaca, N. Y., Cornell Univ.) E. REUBER. 85

Pierre V. Auger, Die Natur der weichen Komponente der kosmischen Strahlen in 3500 m Höhe. Vff. berichtet von Unters., die ergaben, daß 45% der weichen Komponente aus Elektronen zwischen 10^7 u. 10^8 eV, 18% aus energiereicheren Elektronen bestehen, u. daß der Rest Mesonen ($< 2,5 \cdot 10^8$ eV) sind. (Physic. Rev. [2] 61. 684—85. 1/15. 6. 1942. Chicago, Ill., Univ.) KIRSCHSTEIN. 85

S. E. Golian, E. H. Krause und G. J. Perlow, Kosmische Strahlung oberhalb 40 Meilen. Daten über die kosm. Strahlung in Höhen größer als 40 Meilen über dem Erdboden wurden durch Einbau von Koinzidenz- u. Einfachzählapparaturen in V2-Geschosse erhalten. Die Daten wurden von der Rakete aus an die Empfangsstation am Boden mit einem Mehrfachträgerfrequenzsyst. übertragen. Für die Einzelzählapparaturen wurde eine Zunahme der Zählimpulse um den Faktor 23 gefunden, während die Zunahme der Zählimpulse der Koinzidenzzähler (im Raketenkopf verschieden abgeschirmt) die Faktoren 56, 150 u. 420 ergab. (Physic. Rev. [2] 70. 223—24. 1/15. 8. 1946. Washington, D. C., U. S. Naval Res. Labor.) O. ECKERT. 85

Dana T. Warren, Analyse der Feinstruktur der kosmischen Strahlung. 1. Mitt. Ältere Missouri-Beobachtungen. Ältere, in Missouri ausgeführte Richtungsverteilungsmessungen werden mit Hilfe der Meth. der kleinsten Quadrate im log Intensität — log Neigungswinkel-Diagramm auf etwaige Anomalien untersucht. Meth. u. Einzelheiten werden eingehend diskutiert. Die Ergebnisse sind nicht einwandfrei mit der Vorstellung in Einklang zu bringen, daß die prim. kosm. Strahlung aus Atomvernichtungsprozessen stammt. (Physic. Rev. [2] 69. 78—87. 1/15. 2. 1946. Omaha, Nebr., Municipal Univ. of Omaha.) STAGE. 85

Shulchi Kusaka, Das Energiespektrum der primären Höhenstrahlung. Es läßt sich zeigen, daß die experimentellen Ergebnisse von MILIKAN, NEHER u. PICKERING dann

gut mit der geomagnet. Theorie von LEMAITRE u. VALLARTA übereinstimmen, wenn man für die Primärverteilung der Energien eine bestimmte Annahme macht. (Physic. Rev. [2] 66. 354. 1/15. 12. 1944. Smith Coll.) E. REUBER. 85

James W. Broxon, *Spiegelungsphänomene bei den kleinen kosmischen Strahlenstößen*. Die 15 monatigen Registrierungen von kleinen kosm. Strahlenstößen, die in einer abgeschirmten 13,3 Liter-Ionisationskammer mit einer Luftfüllung von 160 ata 2,9—3,6·10⁶ Ionenpaare erzeugen, werden so ausgewertet, daß jeweils von einem Tage mit maximaler bzw. minimaler Intensität der mittlere Verlauf 45 Tage nachher u. vorher ermittelt wird. Dabei zeigt sich, daß im Mittel 27 Tage nach u. vor einem Maximum ebenfalls sek. Maxima (Spiegelung) beobachtet werden, so daß die 27 Tage-Periode auch auf diese Weise erschlossen wird. Die Messungen wurden in 40° nördlicher magnet. Breite u. 105° westlicher Länge in 1600 m Höhe ausgeführt. (Physic. Rev. [2] 70. 494—98. 1/15. 10. 1946. Boulder, Colo., Univ. of Colorado.)

STAGE. 85

James W. Broxon, *Periodizitäten bei den kleinen Stößen der kosmischen Strahlung*. Inhaltlich ident. mit der vorst. referierten Arbeit. (Physic. Rev. [2] 69. 46—47. 1/15. 1. 1946. Univ. of Colorado.)

STAGE. 85

Lloyd G. Lewis, *Untersuchung der Höhenstrahlenschauer mit Hilfe koinzidierender Impulse in zwei nicht abgeschirmten Ionisationskammern*. Die in zwei nicht abgeschirmten, dünnwandigen Ionisationskammern gleichzeitig auftretenden, durch kosm. Strahlenschauer ausgelösten Impulse werden in 3100 m Höhe auf dem Wege der photograph. Aufnahme der beiden Galvanometerausschläge auf einen stetig ablaufenden Film bestimmt. Es wird die Anzahl der Einzelimpulse (in einer Kammer) u. der Koinzidenzen in Abhängigkeit von der Teilchenzahl im Schauer sowie vom Abstand der Kammern bestimmt. Aus den Ergebnissen kann auf Strahlenschauer mit großer Teilchendichte geschlossen werden, die mindestens 100 m² Fläche durchsetzen. Bei einer Mindestteilchenzahl von 6000 Teilchen auf 1 m² enthalten größere Schauer mindestens 600000 Teilchen, was auf Höchstenergien der auslösenden Teilchen von ca. 10¹⁷ eV schließen läßt. Ein beträchtlicher Teil der Schauer entsteht nicht in der oberen Atmosphäre, sondern wird durch sek. Effekte erzeugt. (Phys. Rev. [2] 67. 228—37. 1/15. 4. 1945. Chicago, Ill., Univ., Ryerson Phys. Labor.)

STAGE. 85

Lincoln Wolfenstein, *Theoretische Berechnungen über die ausgedehnten kosmischen Luftschauer*. Die bisher allg. den Betrachtungen über die großen kosm. Luftschauer zugrundegelegte Annahme, daß sie durch prim. sehr energiereiche Elektronen ausgelöst werden, wird an den Schauer-Koinzidenzmessungen in zwei Ionisationskammern in 3100 m Höhe von LEWIS (vgl. vorst. Ref.) nachgeprüft. Es werden zunächst unter Zugrundelegung der Kaskadentheorie die theoret. Abhängigkeiten zwischen Schauerzahl, Teilchenzahl im Schauer u. Höhe des Beobachtungsortes sowie die Abhängigkeit der Intensität der in zwei Ionisationskammern zu beobachtenden Koinzidenzen in Abhängigkeit vom Abstand der Kammern voneinander gegeben. Die theoret. Ergebnisse geben 1. wesentlich kleinere absol. Schauerintensitäten als beobachtet, 2. einen viel kleineren Intensitätsabfall für zunehmenden Kammerabstand (bei absol. genommenen kleinen Kammerentfernungen) als beobachtet, 3. eine andere Abhängigkeit der Häufigkeit der Schauer von der Teilchenzahl im Schauer u. 4. eine wesentlich kleinere Zunahme mit der Höhe. Hieraus wird geschlossen, daß ein großer Teil der — vornehmlich bei enger zusammenstehenden Kammern — beobachteten Schauer auf enge Schauer mit Teilchen hoher Energie zurückzuführen ist, die in nicht zu großer Entfernung vom Beobachtungsort entstehen. (Physic. Rev. [2] 67. 238—47. 1/15. 4. 1945. Chicago, Ill., Univ., Ryerson Phys. Labor.)

STAGE. 85

J. A. Richards jr. und L. W. Nordheim, *Die Energieverteilung in Schauern mit kleiner Energie*. Kurzmitt. über eine Rechenmeth., mit der man durch schrittweise Näherung die Energieverteilung bei niedriger Energie (bis zu 4 MeV hinunter) aus der bei hoher Energie berechnen kann. (Physic. Rev. [2] 61. 735. 1/15. 6. 1942. Duke Univ.)

KIRSCHSTEIN. 85

Jane Roberg, *Theorie der seitlichen Ausbreitung der Höhenstrahlenschauer*. Kurzmitt. über eine Rechenmeth., die den Winkelbereich der Schauer zu berechnen gestattet. Ihre Ergebnisse werden durch AUGERS Beobachtungen gestützt. (Physic. Rev. [2] 61. 735. 1/15. 6. 1942. Duke Univ.)

KIRSCHSTEIN. 85

Niels Arley, *Über die mögliche Existenz negativer Protonen in der Primärkomponente der kosmischen Strahlung*. Aus der Existenz des Ost-West-Effektes u. dem Nichtvorhandensein einer energiereichen Elektronenkomponente ausreichender Intensität in größeren Höhen wird auf eine prim. Protonenkomponente der kosm. Strahlung geschlossen. Hier wird zur Umgehung der Schwierigkeit der Annahme von Ladungsträgern mit nur einem Vorzeichen im interstellaren Raum u. zur Erklärung des Breiteneffektes in größeren Höhen die Annahme einer Primärkomponente diskutiert, die zu gleichen Teilen aus negativen u. positiven

Protonen besteht. Die negativen Protonen würden beim Zusammentreffen mit positiven Protonen in größeren Höhen mit großem Wirkungsquerschnitt Vernichtungsphotonen erzeugen, die ihrerseits zu den Kaskadenschauern der Elektronen-Photonen-Komponente führen. Mit diesem Prozeß kann der Breiten effekt der Elektronenkomponente in größeren Höhen richtig beschrieben werden. Ein starkes Argument für die Richtigkeit der Annahme negativer Protonen in der kosm. Primärstrahlung ist die richtige Deutung der Größe des Ost-West-Effektes, der in größeren Höhen nur $\frac{1}{10}$ des Wertes beträgt, der zu erwarten wäre, wenn nur positive Protonen in die Erdatmosphäre einfielen. Die weiche Komponente wird als hauptsächlich durch negative Protonen (Vernichtungsstrahlung), die harte Komponente als hauptsächlich durch positive Protonen (Kernzertrümmerungen) erzeugt angenommen. (Physica 12. 177—83. Juli 1946. Kopenhagen, Univ., Institute of theoretical Physics.)

W. SCHÄFER. 85

R. P. Feynman und H. A. Bethe, *Versuch einer Analyse einiger Höhenstrahlphänomene*. Auf Grund von Messungen über die Intensität der harten Komponente u. der Gesamtstrahlung sowie dem Intensitätsverhältnis von harter u. weicher Komponente in Abhängigkeit von der Höhe u. der Energieverteilung in verschied. Höhen wird unter der Voraussetzung, daß ein Proton in einem einzigen Elementarprozeß mehrere Mesonen erzeugt u. dabei seine gesamte Energie verliert, der Mechanismus der kosm. Strahlung beim Durchgang durch die Atmosphäre quantitativ gedeutet. (Physic. Rev. [2] 70. 766—87. 1/15. 11. 1946. Cornell Univ.)

STAGE. 85

S. C. Sirkar und P. K. Bhattacharyya, *Über die Wahrscheinlichkeit der Existenz neutraler Mesonen*. Der Nachw. instabiler neutraler Teilchen in der Höhenstrahlung wurde mit der Anordnung eines Antikoinzidenzzählrohrs einmal in vertikaler Richtung der Achse u. dann unter einem Winkel von 30° zur Vertikalen geführt. Es wurde beobachtet, daß neutrale Teilchen, die das Zählrohr durchliefen, ohne es zu entladen, geladene Mesonen in einem Bleiabsorber von 5 cm Dicke erzeugten u. daß diese Mesonen eine 3fache Koinzidenz in einem Zählrohr hervorriefen. Die Intensität dieser neutralen Teilchen betrug ca. 1,4% der totalen Mesonenintensität im Laboratorium. Die App. wird beschrieben. (Physic. Rev. [2] 67. 365. 1/15. 6. 1945. Calcutta, India, Univ.)

A. KUNZE. 85

William B. Fretter, *Die Masse der Höhenstrahlenmesonen*. Die M. der Mesonen wird durch Messung der Bahnkrümmung im Magnetfeld u. der Reichweite für 26 verschied. Teilchen bestimmt. Die Teilchen müssen ein zählrohrgesteuertes Paar von Nebelkammern durchfliegen, wobei die obere Kammer, die zwischen den Polen eines Magneten (5900 Gauß) liegt, zur Messung der Bahnkrümmung, die untere Kammer, in welcher 8 ca. 1,25 cm starke Pb-Platten angeordnet sind, zur Messung der Reichweite der Teilchen dient. Die gefundenen Massen liegen zwischen 142 u. 264 Elektronenmassen; ihr gewichteter Mittelwert ist 202 Elektronenmassen. Die gefundenen Einzelwerte sind bis auf den Meßfehler mit diesem Mittelwert verträglich. Eine ausführliche Diskussion der systemat. Fehler der Anordnung wird angeschlossen. (Physic. Rev. [2] 70. 625—32. 1/15. 11. 1946. Berkeley, Calif., Univ., Dep. of Phys.)

STAGE. 85

A. Pais, *Über die Eigenenergie der Mesonen*. Theoret. Diskussion der Eigenenergie der Mesonen, die zusammengesetzt ist aus den Beiträgen des elektromagnet. Feldes, des Elektron-Neutrino-Feldes, des Kernfeldes u. des f-Feldes (Skalarfeld kurzer Reichweite). (Physica 12. 81—96. Juni 1946. Utrecht, Niederlande, Univ., Inst. für theoret. Physik.)

W. SCHÄFER. 90

S. Gupta, *Das elektromagnetische Feld und die Eigenenergie des Mesons*. Auf Grund der Formulierung von DUFFIN-KEMMER werden Ladungsverteilung, elektromagnet. Feld u. Eigenenergie von Mesonen mit Spin 1 u. 0 diskutiert. Die Ladungsverteilung besitzt eine Singularität hoher Ordnung u. erstreckt sich über ein Gebiet von der Größe \hbar/mc . Die Eigenenergie besteht aus vier Teilen, die dem stat. Feld, dem transversalen elektr. Feld, dem magnet. Feld u. den durch die Nullpunktsschwankungen des Strahlungsfeldes hervorgerufenen Schwingungen entsprechen. Der zweite u. der dritte Teil entstehen durch den Spin u. sind null für spinfreie Mesonen. Die Ergebnisse können bei jedem Schritt mit den entsprechenden Resultaten verglichen werden, die WEISSKOPF für ein Elektron in der Positronentheorie erhielt. (Proc. nat. Inst. Sci. India 9. 173—92. 16/7. 1943. Calcutta, Univ., Dep. of Applied Mathematics.)

WEISS. 90

A. H. W. Aten jr. und F. A. Heyn, *Die Technik der Untersuchungen mit radioaktiven und stabilen Isotopen*. Zusammenfassende Übersicht. Behandelt werden: Wahl der Atomarten, Gewinnung der Isotope, Synth. indizierter Verb. sowie die Analyse der Isotopengemische. (Philips techn. Rdsch. 8. 330—36. Nov. 1946.)

GOTTFRIED. 100

A. K. Pierce und F. W. Brown III, *Massenspektrographische Bestätigung der Isotopenzuordnung der langlebigen Berylliumaktivität*. McMILLAN u. RUBEN (C. 1946. I. 427) fanden eine langlebige Be-Aktivität, die sie dem ^{10}Be zuordneten. Vff. untersuchten die

gleiche Probe massenspektrograph. u. konnten die Zuordnung der β -Aktivität zum ^{60}Co bestätigen. (Physic. Rev. [2] 70. 779. 1/15. 11. 1946. Berkeley, Calif., Univ., Dep. of Phys., Radiation Labor.) STAGE. 100

J. D. Kurbatov und M. H. Kurbatov, Verbesserung der Bestimmung der Anzahl der künstlich aktivierten Atome. Die Best. der Anzahl der Atome, die durch künstliche Aktivierung erhalten werden, kann bis zu weniger als $10^{-8}g$ mit Hilfe von Adsorptionsverf. geschehen, bei denen zunächst Isothermen für bekannte kleine Mengen aufgenommen werden u. die unbekannte Menge durch das Adsorptionsverhältnis bestimmt wird. (Physic. Rev. [2] 67. 60—61. 1/15. 1. 1945. Ohio State Univ.) STAGE. 103

Wilfred M. Good, David Peaslee und Martin Deutsch, Experimentelle Prüfung der Theorie des β -Zerfalls für die Positronenstrahler ^{22}Na , ^{48}V , ^{52}Mn und ^{58}Co . Zur Entscheidung, ob die experimentellen Daten des β -Zerfalls durch die FERMISCHE Theorie in vektorieller oder tensorieller Form richtig wiedergegeben werden, wird für ^{22}Na , ^{48}V , ^{52}Mn u. ^{58}Co das Verhältnis der Wahrscheinlichkeiten der Positronenemission (λ_+) u. des Elektroneneinfangs (λ_e) mit Hilfe einer Koinzidenzmeth. bestimmt, wobei der Anteil der γ -Strahlen bestimmt wird, der durch Vernichtungsstrahlung erzeugt wird. Die Ergebnisse für $\lambda_+ / (\lambda_e + \lambda_+)$ sind: ^{22}Na : $1,00 \pm 0,05$; ^{48}V : $0,58 \pm 0,04$; ^{52}Mn : $0,35 \pm 0,02$; ^{58}Co : $0,145 \pm 0,005$. Die Messungen stehen im Einklang mit den allg. theoret. Erwartungen für die Übergänge $\Delta I = 0$ oder ± 1 ; sie reichen jedoch mit Ausnahme für ^{52}Mn (skalare Wechselwrkg.) nicht aus, um die Form der Wechselwrkg. anzugeben. (Physic. Rev. [2] 69. 313—20. 1/15. 4. 1946. Cambridge, Mass., Massachusetts Inst. of Technol.) STAGE. 103

Wendell C. Peacock und Martin Deutsch, Zerfallsschemata für radioaktive Substanzen. 9. Mitt. ^{52}Mn und ^{48}V . (8. vgl. C. 1946. I. 7.) Mit dem Spektrometer u. der Koinzidenzmeth. werden die Strahlungen von ^{52}Mn u. ^{48}V untersucht. ^{52}Mn zerfällt unter Positronenemission mit einer Maximalenergie von $0,582 \pm 0,015$ MeV mit nachfolgender γ -Strahlung in 3 Stufen: $0,734 \pm 0,015$ MeV, $0,940 \pm 0,02$ MeV u. $1,46 \pm 0,03$ MeV. Der Elektroneneinfang führt zum gleichen Zustand wie die Positronenemission. — ^{48}V zerfällt unter Positronenemission mit einer Maximalenergie von $0,716 \pm 0,015$ MeV mit nachfolgender γ -Strahlung in 2 Stufen: $1,33 \pm 0,03$ MeV u. $0,980 \pm 0,02$ MeV (Verhältnis 4:3). Die Massendifferenzen zwischen Ausgangs- u. Endkern sind: $^{52}\text{Mn} - ^{52}\text{Cr} = 5,10 \pm 0,15$ T.M.E. u. $^{48}\text{V} - ^{48}\text{T} = 4,37 \pm 0,12$ T.M.E. Die Niveauschemata werden diskutiert, u. es wird die Übereinstimmung der experimentellen Befunde mit der β -Theorie festgestellt. (Physic. Rev. [2] 69. 306—13. 1/15. 4. 1946. Cambridge, Mass., Massachusetts Inst. of Technol.) STAGE. 103

Martin E. Nelson, M. L. Pool und J. D. Kurbatov, Die charakteristischen Strahlungen von ^{60}Co . Das 10,7 Min.- ^{60}Co wurde durch die $\text{Co}(d, p)$ -Rk. erzeugt. Ionisationskammermessungen zeigten, daß für jeden β -Strahl nahezu ein γ -Strahl emittiert wird. Die Energie der γ -Strahlung betrug $1,5 \pm 0,2$ MeV. Die Energie der β -Strahlung war kontinuierlich mit Endpunkt bei $1,35 \pm 0,1$ MeV. Das 5,3-Jahre- ^{60}Co zeigte eine $1,7 \pm 0,2$ MeV- γ -Strahlung u. keine Elektronen höherer Energie als 220 ± 20 keV. Eine isomere Umwandlung zwischen der 11 Min.- u. der 5,3-Jahre-Periode scheint nicht zuzutreffen, sondern die Aktivitäten zerfallen unabhängig voneinander. (Physic. Rev. [2] 61. 733. 1/15. 6. 1942. Ohio State University.) HERFORTH. 103

Sudhansu Das und Ajit Kumar Saha, β -Aktivität des 5,3-Jahre- ^{60}Co . Die β -Strahlung des 5,3-Jahre- ^{60}Co wird mit einem β -Spektrometer geprüft, dessen Einzelheiten ausführlich beschrieben werden. Von den beiden β -strahlenden Isomeren des ^{60}Co wird nur das 5,3-Jahre- ^{60}Co untersucht, das durch Deuteronenbeschuß des ^{59}Co (d, p) hergestellt wird. Aus der im Spektrometer in Abhängigkeit vom Magnetfeld aufgenommenen β -Intensitätskurve wird auf eine maximale β -Energie von $0,296$ MeV geschlossen, welcher Wert aus dem KURIE-RICHARDSON-PAXTON-Diagramm auf $0,23$ MeV korrigiert wird. Wie gezeigt werden kann, ist die Differenz auf Streu- u. COMPTON-Elektronen der ^{60}Co - γ -Strahlung zurückzuführen. Die Prüfung mit der f.t.-Funktion ergibt, daß der untersuchte Kern zur 2-B-Gruppe von KONOPINSKI gehört. Weitere Einzelheiten auch im Zusammenhang mit den vermuteten Niveauschemata aus älteren Arbeiten werden besprochen. (Proc. nat. Inst. Sci. India 12. 227—41. Mai 1946. Calcutta, Univ. College of Science, Palit Labor. of Physics.) W. SCHÄFER. 103

Sanborn C. Brown, John W. Irvine jr. und M. Stanley Livingston, Cyclotronumwandlungen: Herstellung und radiochemische Abtrennung von Krypton. Radioakt. Kr (34 Stdn.) wird aus $^{79,81}\text{Br}$ ($d, 2n$) $^{79,81}\text{Kr}$ gewonnen. Ausgangsmaterial ist reines NaBr, das viel Br enthält u. nicht hygroskop. ist. Bombardierung erfolgt mit einem 13,3 MeV-Deuteronenstrahl in bekannter Anordnung. Das NaBr enthält dann radioakt. Na, Br, Kr. Abtrennung erfolgt nach zwei Methoden: durch Schmelzen u. Lösen. Die Schmelzapp. besteht aus einem Monelmetallrohr, das auf Rotglut erhitzt werden kann. Der obere Teil mit Ansatz aus Pyrexglas wird gekühlt. Quarzapp. bewährt sich nicht, da die Schmelze sie angreift.

Aus der Schmelze entweicht nur akt. Kr, da Radiobrom im Gleichgewicht mit NaBr ist u. prakt. restlos gebunden wird. Entsprechend kann auch gelöst werden, wobei zur Bindung von Br noch NaOH zugesetzt wird. Aus der Lsg. wird das Kr günstig mit CO_2 herausgedrückt u. in üblicher Weise konzentriert. — Ausbeuten werden angegeben. (J. chem. Physics 12. 132—34. April 1944. Cambridge, Mass., Massachusetts Inst. of Technol.) GRAUE. 103

M. H. Kurbatov und J. D. Kurbatov, Targetchemie von Zirkonium und Yttrium. Isolierung von ^{89}Zr in reinem Zustand. Radioakt. ^{89}Zr , das durch Beschießen von Y_2O_3 mit Deuteronen erhalten worden war, wurde ohne Zugabe von stabilem Zr in Mengen von ca. 10^{-10} g aus den Reaktionsprodd. abgetrennt. Es wurden zunächst Koagulationsverss. an Oxychloridrlsgg. von ^{89}Zr angestellt, die mit inakt. Zr gemischt waren, u. zwar in dem Konzentrationsbereich von $1,5 \cdot 10^{-4}$ bis $1,5 \cdot 10^{-11}$ g-Atom pro Liter. Es wurde gefunden, daß der koagulierte Anteil unter den angewandten konstanten Bedingungen (pH 4,0, $2,5 \cdot 10^{-2} \text{ n NaCl}$, 25°) mit der Verdünnung bis zu $2,7 \cdot 10^{-6}$ g-Atom pro Liter zunahm. Trägt man den doppelten log der Zr-Konz. in der Lsg. gegen den koagulierten Anteil graph. auf, so erhält man angenähert eine Gerade mit dem Exponenten $n = 1,50$ u. $k = 490$. Bei Konz. von $1,5 \cdot 10^{-6}$ g-Atom pro Liter u. geringeren Konz. erreicht der koagulierte Anteil ein Maximum u. wird konstant. Innerhalb des untersuchten Konzentrationsbereichs erhöht Salzzusatz die Koagulation von Zr oberhalb 10^{-5} g-Atom pro Liter; unterhalb 10^{-6} g-Atom pro Liter tritt eine Umkehr des Salzeffektes auf. Zunahme des pH -Wertes bedingt bei allen Konz. eine Zunahme des koagulierten Anteils. Die Trennung von ^{89}Zr in kleinen Mengen ohne Zugabe von stabilem Zr ist verständlich, wenn man eine NERNSTsche Verteilung des Zr zwischen koaguliertem Anteil u. der Lsg. voraussetzt. (J. chem. Physics 13. 208—16. Juni 1945. Columbus, O., State Univ.) GOTTFRIED. 103

K. Zuber, Zur Frage der Resonanzabsorption der 2,62 MeV γ -Strahlung in Blei. Die Bedingungen, unter denen neben der n. Absorption von γ -Strahlen eine Resonanzabsorption durch die Atomkerne bemerkbar wird, werden erörtert. Die Verwendung einer radioakt. Quelle als Strahler ist ungeeignet. Aus Verss., die die Best. der Absorbierbarkeit der in Pb ausgelösten Streustrahlung durch Hg u. Pb zum Ziele haben, kann geschlossen werden, daß die obere Grenze der Oscillatorenstärke des in Frage kommenden Überganges bei ca. 10^{-4} liegt. (Helv. physica Acta 16. 407—14. Zürich, Univ., Phys. Inst.)

WESLEY. 103

W. Y. Chang, Energiearme α -Teilchen des Radiums. Mit einem großen α -Teilchenspektrographen wurde das α -Spektr. des Ra aufgenommen. Dabei zeigten sich — ähnlich wie bei früheren Unterss. am Po — unterhalb der Hauptlinie eine weitere intensive Linie u. 5 schwächere Linien mit folgenden Werten (Energie in MeV mit einem Fehler von $\pm 0,015$ MeV, relative Intensität): 4,793: 10^5 (Hauptlinie); 4,615: 1800; 4,218: 45; 4,168: 33; 4,119: 35; 4,047: 25; 3,947: 18 (nach einer Korrekturbemerkung sind die Intensitäten nur Relativwerte, deren Verhältnis zur Hauptlinie mit Ausnahme der starken Nebenlinie jedoch unsicher, wahrscheinlich um den Faktor 2 zu hoch sind). Die Ergebnisse können durch die Theorie nicht befriedigend wiedergegeben werden, u. es wird angenommen, daß das α -Teilchen noch nach dem Verlassen des Kerns in Wechselwrg. mit diesem steht; dabei soll der Kern außer der Rückstoßenergie noch weitere kinet. Energie erhalten, so daß die beobachtete Energie des Teilchens kleiner als die theoret. erwartete ist. Diese Wechselwrg. sollte bei jedem Zerfallsprozeß auftreten u. zum Teil (bes. bei schwachen Linien) eine Uneinheitlichkeit der Reichweite zur Folge haben. (Physic. Rev. [2] 70. 632—39. 1/15. 11. 1946. Princeton, N. J., Univ., Palmer Phys. Labor.) STAGE. 103

H. Labhart und H. Medicus, Über den β -Zerfall des Radium A. Vff. suchten nach 2 versch. Verff. nach der öfters vermuteten β -Aktivität des α -Strahlers RaA, konnten aber innerhalb der Fehlergrenzen der Meßverff. keine β -Strahlung feststellen; es wird gezeigt, daß unter Voraussetzung des ungünstigsten Falles das Verzweungsverhältnis $\beta:\alpha$ für dieses Element kleiner als $3,5\%$ sein muß. (Helv. physica Acta 16. 392—406. 1943. Zürich, ETH, Phys. Inst.)

WESLEY. 103

San-Tsiang Tsien, Die γ -Strahlen des Radium D. Mit der Meth. der selektiven Absorption u. der Beugung am Kristall wurde die Struktur der γ -Strahlung des RaD im Bereich zwischen 25 u. 100 keV untersucht. Es wurden 6 diskrete Linien bei (65 ± 5); $46,7 \pm 0,1$; 43 ± 1 ; 37 ± 1 ; 32 ± 1 ; $23,2 \pm 0,6$ u. $7,3 \pm 0,7$ keV mit den Intensitäten auf 100 zerfallene RaD-Atome ($< 0,2$); $2,8 \pm 0,6$; $0,2 \pm 0,1$; $0,2 \pm 0,1$; $0,4 \pm 0,2$; $1,0 \pm 0,5$ u. ~ 10 Quanten festgestellt. Die Ergebnisse wurden durch Messungen an in einer Nebelkammer ausgelösten Photoelektronen bestätigt. Die bei 46,7 keV gefundene Linie ist wahrscheinlich auf eine Quadrupolstrahlung zurückzuführen. (Physic. Rev. [2] 69. 38. 1/15. 1. 1946. Paris, Coll. de France, Inst. de Radium, Labor. Curie, u. Labor. de Chimie nucléaire.)

STAGE. 103

G. T. Seaborg, E. M. McMillan, J. W. Kennedy und A. C. Wahl, Ein radioaktives Element 94 durch Deuteronenbeschuß des Urans. (Vgl. C. 1946. I. 9.) Beim Beschuß von U_3O_8 mit Deuteronen wird eine β -Aktivität des Np gefunden, deren Grenzenergie 1 MeV beträgt. Die neue Aktivität kann möglicherweise dem Folgeprod. einer der Rkk. ^{238}U (d, 2n) ^{238}Np ; ^{235}U (d, n) ^{235}Np oder ^{235}U (d, 2n) ^{235}Np zugeordnet werden. Das Tochterprod. Pu sendet α -Teilchen mit einer Reichweite von 3,9 cm in Luft aus. Es ist chem. vom U u. Np zu trennen, jedoch chem. ähnlich dem Th. (Die 1941 eingereichte Mitt., die die Erzeugung des ^{94}Pu als Tochtersubstanz des ^{94}Np zum Gegenstand hat, wurde aus kriegsbedingten Gründen erst 1946 gedruckt.) (Physic. Rev. [2] 69. 366—67. 1/15. 4. 1946. Berkeley, Calif., Univ., Dep. of Chem. and Dep. of Phys.) STAGE. 103

M. Blau und B. Dreyfus, Die Vervielfacher-Photozelle für radioaktive Messungen. Eine viel raschere Messung als mit der Ionisations- oder calorimet. Meth. kann durch Verwendung des Vervielfachers erzielt werden. Es wird das Fluoreszenzlicht gemessen, das durch radioakt. Strahlung, bes. α -Teilchen, ausgelöst wird. Die Meth. kann auch für β -Strahlen- u. starke Neutronenquellen verwendet werden. Durch Verwendung des hochempfindlichen Vervielfachers können schwache Quellen (ca. 1 mCurie) mit einem Milliampereometer gemessen werden, bei weniger als 10 bis $\frac{1}{10}$ μ Curie kann ein empfindliches Galvanometer benutzt werden. Die obere Grenze liegt wegen der Instabilität des Vervielfachers bei einigen Curie. Es werden Unterss. an starken Po-Quellen beschrieben. Durch Vergleichsmessungen mit bekannten Quellen können quantitative Ergebnisse erzielt werden. Die Genauigkeit wird auf 5% geschätzt. (Rev. sci. Instruments 16. 245—48. Sept. 1945. New York.) A. KUNZE. 112

Edwin M. McMillan, Der Ursprung des Synchrotrons. Anerkennung der Priorität VEKSLERS bei der Entdeckung des Prinzips der Phasenstabilität für die Anwendung auf cyclotronartige Beschleuniger. (Physic. Rev. [2] 69. 534. 1/15. 5. 1946. Berkeley, Calif., Univ. of Calif., Dep. of Phys., Radiation Labor.) O. ECKERT. 112

D. Bohm und L. Foldy, Die Theorie des Synchrotrons. Die Bewegung von Teilchen im Synchrotron läßt sich durch stabile Schwingungen um die synchrone Bahn darstellen. Es werden die Formeln für die Frequenz dieser Schwingungen u. die funktionale Abhängigkeit der Amplitudendämpfung mit zunehmender Energie hergeleitet. Weiter wird die Einw. des Strahlungsverlustes auf die Dämpfung diskutiert. Es wird gezeigt, daß das Synchrotron auch mit Vorteil als Betatron betrieben werden kann bis zu Elektronengeschwindigkeit nahe der Lichtgeschwindigkeit; erst dann wird die HF-Spannung angelegt u. der Beschleuniger arbeitet dann für den Rest der Beschleunigung als Synchrotron. Die theoret. Ergebnisse werden mit prakt. Ergebnissen am California-Synchrotron verglichen (vgl. auch C. 1948. II. 1030). (Physic. Rev. [2] 70. 249—58. 1/15. 9. 1946. Berkeley, Calif., Univ. of Calif., Dep. of Physics, Radiation Labor.) O. ECKERT. 112

H. F. Kaiser und E. C. Greanias, Das Synchro-Betatron, Führungsfelder für Elektronenbeschleuniger. Die durch den Vorschlag, die KERSTsche Form des Betatrons derart abzuändern, daß dasselbe auch als Synchrotron arbeiten kann, auftauchenden Möglichkeiten werden diskutiert u. damit verbundene Fragen der notwendigen Führungsfelder u. deren Realisierung untersucht. (Physic. Rev. [2] 69. 536—37. 1/15. 5. 1946. Washington, D. C., U. S. Naval Research Labor.) O. ECKERT. 112

H. F. Kaiser und E. C. Greanias, Die Führungsfelder in den Synchro-Betatron-Elektronenbeschleunigern. Zur Erhöhung der Energie der ein Betatron oder Synchrotron verlassenden Elektronen wird ein zusätzliches Führungsfeld vorgeschlagen, das mit der hochfrequenten Beschleunigungsspannung synchron läuft. Über die Ausführung wird kurz referiert. (Physic. Rev. [2] 70. 797. 1/15. 11. 1946. Washington, D. C., U. S. Naval Res. Labor.) STAGE. 112

J. P. Blewett, Der Übergang von der Betatron- zur Synchrotron-Wirkungsweise. Die Bahn der Elektronen im Synchrotron ist wegen der Kompliziertheit der Bedingungengleichungen nicht geschlossen analyt. angebar. Hier wird die mit dem Differentialanalysator für das Gebiet von „Betatroneinschuß“ bis zur Synchrotronbeschleunigung berechnet; der mögliche Fehler wird abgeschätzt. Fast alle Elektronen erreichen danach die stabile Synchrotronbahn, wenn die Frequenz innerhalb 2% konstant bleibt. Die Anlaufzeit kann in weiten Grenzen (1—10 μ Sek.) schwanken, ohne daß die Ausbeute geringer wird. (Physic. Rev. [2] 70. 798. 1/15. 11. 1946. General Electric Co.) STAGE. 112

E. D. Courant und H. A. Bethe, Theoretische Überlegungen zur Auslenkung des Betatronstrahles. Die Auslenkung des Strahles aus einem Betatron, Synchrotron usw. kann dadurch erfolgen, daß die Stärke des Magnetfeldes kurzzeitig verringert wird. Die Streuung,

die z. B. für ein Magnetfeld von 4000 Gauß u. eine elektr. Feldstärke von 50000 V/cm ca. 5° beträgt, muß nachträglich mit einem Zusatzmagneten kompensiert werden. (Physic. Rev. [2] 70. 798. 1/15. 11. 1946. Cornell Univ.)

STAGE. 112

H. R. Crane, *Das Racetrack. Eine vorgeschlagene Abänderung des Synchrotrons*. Mitt. über die Konstruktion eines neuartigen Elektronenbeschleunigers. Er arbeitet nach dem Prinzip der adiab. Beschleunigung durch ein elektr. Radiofrequenzfeld u. ein langsam veränderliches Magnetfeld. Das Beschleunigungsrohr hat die Gestalt einer aus zwei Halbkreisen u. geradlinigen Zwischenstücken gebildeten Rennbahn (Name!). Strahleintritt u. RF-Resonator liegen in den magnetfeldfreien Geraden. Einige techn. Daten: Bahnradius 100 cm, Geradenstücke je 60 cm, Injektionsenergie 500 keV, Magnetfeld 8000 Oe. Endenergie der beschleunigten Teilchen 200 MeV. (Physic. Rev. [2] 69. 542. 1/15. 5; 70. 800—01. 1/15. 11. 1946. Ann Arbor, Univ. of Mich., Randall Labor. of Phys.) O. ECKERT. 112

D. M. Dennison und **T. H. Berlin**, *Die Stabilität der Bahnen im Racetrack*. (Vgl. C. 1946. I. 578.) Mit Hilfe einer Meth. der sukzessiven Approximation wird untersucht, ob die Bahnen im Racetrack stabil sind. Es zeigt sich, daß in nullter u. erster Näherung diese stabil sind u. auch die Azimutalvariation des Magnetfeldes keine gefährliche Instabilität verursacht. (Physic. Rev. [2] 69. 542—43. 1/15. 5. 1946. Ann Arbor, Univ. of Mich., Randall Labor. of Phys.) O. ECKERT. 112

Norman D. Coggeshall, *Unterschiedseffekt bei Ionenquellen von Massenspektrometern*. Die Fokussierung u. Bündelung des Ionenstroms einer Ionenquelle mit einem Spaltbeschleunigungssyst. wurde analysiert. Es wurde gefunden, daß der 1. Spalt der Quelle keinen Unterschiedseffekt (verschieden gute Fokussierung verschied. Ionen mit daraus folgendem Fehler in Häufigkeitsvergleich von Isotopen) mit sich bringt im Gegensatz zum 2. Spalt. Als Sammelausbeute einer Ionenquelle wird das Verhältnis der Zahl der Ionen mit der gleichen Anfangsenergie, die durch den 2. Spalt gehen, zu der Zahl der Ionen mit der gleichen Anfangsenergie, die durch den 1. Spalt gehen, definiert. Es wird ein Ausdruck für die Sammelausbeute abgeleitet u. auf typ. Messungen angewandt. Das Häufigkeitsverhältnis, das man aus dem Verhältnis der Höhen der Maxima erhält, kann um einige Prozent falsch sein. Als Meßmeth. für Isotopenverhältnisse wird ein Verf. empfohlen, bei dem die Fokussierungsbedingungen nur durch Änderung des magnet. Analysatorfeldes variiert werden. (J. chem. Physics. 12. 19—23. Jan. 1944. Pittsburgh, Pa., Golf Research and Development Co.) RITSCHL. 112

Clifford Beck, *Optimale Flüssigkeitskombinationen für Nebelkammern*. Es wurden einige Flüssigkeitsgemische untersucht, die niedriges Expansionsverhältnis u. geringen Hintergrundnebel haben u. gute Elektronenspuren in mit Luft gefüllten Nebelkammern bei Atmosphärendruck ergeben. Als beste Mischung erwies sich ein Gemisch von 50% A. oder Propylalkohol. 25% W. u. 25% Aceton. Die Ggw. von Aceton erhöht beträchtlich den Kontrast zwischen den Spuren u. dem Hintergrundnebel.— Es ist bekannt, daß Bestrahlung der Kammer mit einer W-Lampe kurz vor der Expansion erhöhte Nebelbildg. verursacht. Unters. dieses photochem. Nebels mit einer Quarzquecksilberlampe ergab, daß hauptsächlich Wellenlängen unterhalb 3900 Å diesen Nebel entstehen lassen. Bestrahlung von reinen Alkoholen bewirkt keine Nebelbildung. Der Nebel verschwindet jedoch nach der Bestrahlung relativ schnell, so daß er die Empfindlichkeit nicht sonderlich beeinflußt. (Rev. sci. Instruments 12. 602—06. Dez. 1941. Chapel Hill, N. C., Univ.) GOTTFRIED. 112

N. N. Das Gupta und **S. K. Ghosh**, *Ein Bericht über die Wilsonsche Nebelkammer und ihre Anwendungen in der Physik*. Sammelbericht mit Literaturzusammenstellung. (Rev. mod. Physics 18. 225—86. April 1946. Calcutta, India, Univ., Palit Phys. Labor.) O. ECKERT. 112

E. der Mateosian und **H. Friedman**, *Organische Dämpfe für selbstlöschende Geiger-Müller-Zählrohre*. Die Charakteristiken von Zählrohren, bei denen das Abreißen der durch das auslösende Teilchen eingeleiteten Glimmentladung durch Ausbildg. einer entsprechenden Raumladung im Innern des Rohrs bewirkt wird, werden für Mischungen von Ar u. 28 verschied. organ. Dämpfe durchgemessen (Einsatzspannung, Länge u. Neigung des Zählbereiches, Zündspannung u. Zählvol.). Methylenbromid, Propylenbromid, Propylenchlorid, Nitromethan u. Nitroäthan als Dampfszusätze liefern bes. gute Ergebnisse. Für Methylenbromidzusatz zum Ar als Grundgas beträgt der Zählbereich 2000 V mit einer Neigung von 3% für 100 V. Nach 10⁹ Zählstößen ist noch keine Änderung der Zähleigg. festzustellen. Die Kathodenzus. u. -vorbehandlung hat keinen Einfl. auf die Zählercharakteristik. Die Lichtempfindlichkeit des Zählers konnte durch Methylenbromidzusatz wesentlich unterdrückt werden, was auch auf die rasche Abnahme der Ansprechwahrscheinlichkeit mit der Entfernung vom Zählrohr zurückgeführt wird, d. h. das Zählvol. ist auf einen engen Bereich um den Zählrohr beschränkt. (Physic. Rev. [2] 69. 689. 1/15. 6. 1946. Naval Res. Labor.)

STAGE. 112

C. O. Muehlhause und **H. Friedman**, *Messung großer Intensitäten mit dem Geiger-Müller-Zählrohr*. Bei genügender Impulsverstärkung eines GEIGER-MÜLLER-Zählers wurde beobachtet, daß die Inaktivitätszeit abnahm, wenn die Impulszahl zunahm. Die maximale Impulszahl konnte bis auf 10^5 Zählimpulse/sec gesteigert werden, obgleich das scheinbare Auflösungsvermögen nur 10^4 Impulse/sec war. (Rev. sci. Instruments 17. 506—10. Nov. 1946. Washington, D. C., U. S. Naval Research Labor.) O. ECKERT. 112

Walter Bothe, *Künstliche Radioaktivität durch thermische Neutronen bei den seltenen Erden*. Göttingen: Vandenhoeck & Ruprecht. 1944. (151—154 S.) 4° = Nachrichten d. Akad. d. Wiss. in Göttingen. Math.-physik. Kl. Jg. 1944, H 9. DM 0.75.

L. Rosenfeld, *De ontsluiting van de Atoomkern*. Amsterdam: N. V. De Arbeiderspers. 1946. (133 S. m. 16 Fig.) f. 2,90.

A₂. Optisches Verhalten der Materie.

C. T. Elvey, *Das Licht des Nachthimmels*. Zusammenfassender Bericht über spektroskop. u. photometr. Messungen des Lichtes des Nachthimmels der oberen Atmosphäre im Bereich von λ 3000 bis λ 8600. (Rev. mod. Physics 14. 140—50. April-Juli 1942. Fort Davis, Tex., McDonald Observatory.) GOTTFRIED. 113

Fred L. Whipple, *Meteore und die obere Atmosphäre der Erde*. (Vgl. C. 1946. I. 150). Zur Unters. der Temp. u. der Dichten der oberen Atmosphäre, u. zwar in Höhen von ca. 35 bis 60 Meilen, wurden neue Meteoraufnahmen angefertigt. Aus den Beobachtungsdaten folgt in Übereinstimmung mit früheren Annahmen, daß die Temp. oberhalb 40 Meilen dicht unter dem Kp. des W. liegt. Aus den Beobachtungen, auch von ÖPIK, kann ferner geschlossen werden, daß als untere Temperaturgrenze zwischen 37 u. 55 Meilen 0°F ($-17,8^\circ\text{C}$) anzunehmen ist. Es sind ferner indirekte Anzeichen dafür vorhanden, daß die D. der Atmosphäre in diesem Gebiet ähnlich der an der Erdoberfläche ist. — Die Geschwindigkeit der Meteore ergab sich zu 8 Meilen pro Sek. für den langsamsten u. 45 Meilen pro Sek. für den schnellsten. (Rev. mod. Physics 14. 139. April-Juli 1942. Cambridge, Mass., Harvard Univ.) GOTTFRIED. 113

G. Herzberg, *Nachweis für die Gegenwart von CH_2 -Molekülen in Kometen*. Es wird gezeigt, daß die Bande bei λ 4050 im Kometenspektr. höchstwahrscheinlich von CH_2 -Moll. herrührt. (Rev. mod. Physics 14. 195—97. April-Juli 1942. Saskatoon, Saskatchewan. Canada, Univ., Dep. of Phys.) GOTTFRIED. 113

N. T. Bobrovnikoff, *Physikalische Theorie der Kometen im Licht spektroskopischer Daten*. Zusammenfassender Überblick an Hand der Literatur. — 465 Literaturzitate. (Rev. mod. Physics 14. 164—78. April-Juli 1942. Delaware, O., Perkins Observatory.) GOTTFRIED. 113

R. H. De Waard (unter Mitarbeit von **H. R. Kruyt**), *Die Energieverteilung kontinuierlicher Röntgenstrahlungsspektren in Abhängigkeit von der Hochspannung und dem Einfluß von Filtern*. I. u. 2. Mitt. Vff. zeigen, daß die Energieverteilung eines kontinuierlichen Röntgenspektr. nach dem Durchgang durch das Fenster der Röhre übereinstimmt mit theoret. Formeln über gefilterte Strahlung. Mit den in der 1. Mitt. angegebenen Formeln u. Kurven ist es deshalb möglich, die Energieverteilung vor u. nach dem Filter zu berechnen. (Proc., Kon. nederl. Akad. Wetensch. 49. 944. Okt.; 1011—15. Nov. 1946. Utrecht, Univ.) DRECHSLER. 116

John C. McDonald, *Die $\text{FeK}\beta'$ - und $\text{K}\beta_5$ -Linien von FeS_2 und Fe_2O_3* . Die Unters. des Vf. bestätigen die Beobachtung von YOSHYDA (Sci. Pap. Inst. of Phys. Chem. Res., [Tokyo] 38. [1941.] 272), daß der Abstand zwischen $\text{k}\beta_5$ u. dem Anfang der Hauptabsorptionskante von Fe im Falle von Halbleiterverbb. (FeS_2) kleiner ist als im Falle von Ionenverbb. (Fe_2O_3 , Hämatit, ebenfalls halbleitend, aber weniger als FeS_2). In Übereinstimmung mit VOGEL (C. 1942. I. 2362) wird gefunden, daß $\text{k}\beta'$ in einigen Verbb., z. B. Fe_2O_3 , scharf ist, während in Fe, Fe_3C u. FeS_2 eine breite Linie gefunden wird. Ihre Wellenlänge in FeS_2 ergibt sich zu $1756,6 \pm 2 \text{ X}$. (Physic. Rev. [2] 60. 912. 15/12. 1941.)

FAESSLER. 116

Francine P. Coheur und **Pierre M. Coheur**, *Über die Intensitätsverteilung zwischen den Rotationsniveaus von AlO* . Wie BRINKMANN (Optische Studie van de Electriche Lichtboog, Thesis, Utrecht 1937) festgestellt hat, ergibt die Intensitätsverteilung der Rotationslinien von AlO in einem Kohlebogen mit Al_2O_3 -getränkten Elektroden unabhängig von der Stromstärke u. vom Elektrodenabstand eine Temp. von $4000 \pm 300^\circ$, während sich aus den Cyanbanden 6500° ergibt. Vff. finden für die aus den AlO -Linien ermittelte Temp. unter den verschiedensten Emissionsbedingungen ebenfalls stets eine Temp. von nahezu 4000° . In Lichtquellen, die sicher eine niedrigere Temp. haben (sauerstoffarme Acetylenflamme), ergibt die Intensitätsverteilung $3050 \pm 250^\circ$. 4000° ist danach eine optimale Temp. für

die Emission von AlO. In heißeren Lichtquellen können die AlO-Moll. nur in den auf 4000° befindlichen Außenschichten existieren. Bei Temperaturbestimmungen aus Bandenintensitäten ist daher Vorsicht geboten. (Physic. Rev. [2] 69. 240—41. 1/15. 3. 1946. Lüttich, Belgien, Univ.) RITSCHL. 118

N. R. Tawde, *Effektive Molekültemperaturen im Verhältnis zu den Temperaturen der Lichtquellen*. COHEUR u. COHEUR (vgl. vorst. Ref.) haben aus der Intensitätsverteilung in den Rotationslinien von AlO-Banden Temperaturwerte abgeleitet, welche weitgehend unabhängig von stark veränderten äußeren Bedingungen alle bei ca. 4000° absol. liegen. Sie schließen daraus, daß diese Temperaturkonstanz nicht der Beschaffenheit der Anregungsquellen zugeschrieben werden kann, sondern eine spezif. Eig. des Mol. sein muß. Diese Ansicht wird durch Messungen des Vf. u. seiner Mitarbeiter, die an AlO u. BeO Temperaturbestimmungen aus der Schwingungsenergie durchgeführt haben, insoweit gestützt, als danach die Dissoziations- oder Bildungsprozesse die resultierende Temp. des Mol. beherrschen. Gleichzeitig sprechen diese Messungen für die Existenz eines Temperaturgradienten zwischen Zentrum u. Peripherie des Bogens. (Physic. Rev. [2] 70. 432—33. 1/15. 9. 1946. Bombay, India, Royal Inst. of Sci., Spectroscopic Labors.) SCHOENECK. 118

J. R. Platt und R. A. Sawyer, *Neue Zuordnungen in den Spektren von Au I und Au II*. Im Goldspektr., erregt durch Heliumentladung in der Hohlkathode, konnten im Bereich von 600—10000 Å über 2000 neue Linien aufgefunden werden. Von diesen wurden 237 mit 32 neuen Termen Au I u. 83 mit 12 neuen Termen Au II zugeordnet. Im 1. Funkenspektr. konnten die ns u. nd-Serien bis zu n = 14 verfolgt werden. Für die 5f² F-Niveaus wurden neue Werte vorgeschlagen. Die Seriegrenze 5d¹⁰ ¹S₀ von Au II wurde zu 74410 cm⁻¹ über dem Grundzustand 5d¹⁰6s ²S_{1/2} von Au I berechnet. Das von SAWYER u. THOMSON (Physic. Rev. [2] 38. [1931.] 2293) aufgefundene Resonanztriplet des 1. Funkenspektr. konnte bestätigt werden. Die untersten 6 Glieder der 5d⁹7p-Gruppe wurde gefunden u. die 5d⁹6s²-Konfiguration vervollständigt. (Physic. Rev. [2] 60. 866—76. 15/12. 1941. Ann Arbor, Mich., Univ. of Mich., Harrison M. Randall Labor. of Phys.) ERNST HOFFMANN. 118

William F. Meggers, *Atomspektren der Elemente der Seltenen Erden*. An Hand der Literatur werden die niedrigsten Terme der Spektren sowie die dazu gehörigen Elektronenkonfigurationen zum Teil tabellar. wiedergegeben. Angeführt werden die folgenden Elemente: Ce I, Ce II, Ce III, Ce IV, Pr I, Pr II, Nd I, Nd II, Sm I, Sm II, Eu I, Eu II, Eu III, Gd I, Gd II, Tb, Dy, Ho, Er, Tm I, Tm II, Yb I, Yb II, Cp I, Cp II u. Cp III Promethium konnte noch nicht in ausreichender Menge konz. werden, um das charakterist. Emissionsspektr. zu untersuchen. (Rev. mod. Physics 14. 96—103. April-Juli 1942. Washington, D. C., National Bureau of Standards.) GOTTFRIED. 118

A. Delsemme und B. Rosen, *Das Spektrum von FeO*. Mittels eines explodierenden Bogens von anoxydierten Eisendrähten wird das Bandenspektr. von FeO erzeugt. Das Spektr. wird in seinen Grundzügen aufgeklärt u. 875 cm⁻¹ als Schwingung des Grundzustandes betrachtet. Auf eine mögliche astrophysikal. Anwendung wird hingewiesen. (Bull. Soc. roy. Sci. Liège 14. 70—80. März 1945. Lüttich, Univ., Astrophysikal. Inst.) GOUBEAU. 118

L. Malet und B. Rosen, *Beitrag zum Studium des Spektrums von FeO*. Ergänzend zur ersten Arbeit (vgl. vorst. Ref.) werden blaue, rote u. ultrarote Banden des FeO-Spektr. mitgeteilt, die sich zwanglos in das Termschema einordnen lassen. (Bull. Soc. roy. Sci. Liège 14. 377—81. Juni/Juli 1945. Lüttich, Univ., Astrophysikal. Inst.) GOUBEAU. 118

J.-M. Lejeune und B. Rosen, *Untersuchungen über das Spektrum des Kupferoxydes*. Neben der in der vorhergehenden Arbeit beschriebenen Meth. wird das Bandenspektr. von Kupferoxyd besonders gut mittels eines als „Fächermeth.“ bezeichneten Verf. erzeugt. Das Spektr. wird ausgedeutet u. in drei verschied. Bandensysteme zerlegt, die alle übereinstimmend den Wert 625 cm⁻¹ für den Grundzustand von CuO ergeben. (Bull. Soc. roy. Sci. Liège 14. 81—91. März 1945. Lüttich, Univ., Astrophysikal. Inst.) GOUBEAU. 118

Waldo Lyon und E. L. Kinsey, *Infrarote Absorptionsspektren von Wassermolekülen in Kristallen*. Die Arbeit berichtet über die mit großem Auflösungsvermögen u. großer Dispersion erhaltenen Absorptionsspektren nahe bei 3 μ, die von H₂O in verschied. Bindungszuständen in gewissen Kristallen erzeugt werden. Es werden die an NaBr·H₂O, NaJ·2 H₂O u. BaCl₂·2 H₂O beobachteten Banden diskutiert. Ebenso wird die Absorption von Beryll, Glimmer, Topas u. Quarz im Bereich von 2—3 μ untersucht. Es wird geschlossen, daß die Banden in Beryll, die eine auffallende Ähnlichkeit mit den Banden von in CCl₄ gelöstem H₂O haben, durch monomeres W. in fester Lsg. verursacht werden.

Im Glimmer sollen nur gebundene Hydroxylgruppen vorliegen. Auch in geschmolzenem Quarz ist die Existenz von W. in fester Lsg. anzunehmen. (Physic. Rev. [2] 61. 482—89. 1/15. 4. 1942. Los Angeles, Calif., Univ. of California.) O. ECKERT. 120

C. H. Townes und F. R. Merritt, *Wasserspektrum bei 1 cm Wellenlänge*. Messungen der Absorption von H₂O u. HDO-Dampf bei 0,1 mm Hg-Druck im Frequenzbereich von 22100—25400 MHz ergaben jeweils 1 Absorptionslinie: Für H₂O bei 22237 ± 5 MHz mit Halbwertsbreite von 1,45 MHz, für HDO bei 22309 ± 5 MHz mit 1,3 MHz. Die maximalen Absorptionen waren 4 · 10⁻⁶ u. 15 · 10⁻⁶ Neper/cm. (Physic. Rev. [2] 70. 558—59. 1/15. 10. 1946. Murray Hill, N. J., Bell Telephone Labors.) W. MATER. 121

Lawrence N. Hadley und D. M. Dennison, *Das Mikrowellen-Spektrum des Ammoniak*. Es werden die vorliegenden theoret. Ergebnisse für das Mikrowellenspektr. des Ammoniak (Feinstruktur der 0,8 cm⁻¹-Bande) korr. u. wesentlich bessere Übereinstimmungen mit dem experimentellen Befund festgestellt. Die noch vorhandenen Abweichungen rühren von dem approximativen Charakter der Theorie u. der ungenauen Kenntnis der mol. Kräfte im Ammoniak her. (Physic. Rev. [2] 70. 780—81. 1/15. 11. 1946. Ann Arbor, Mich., Univ., Randall Labor. of Phys.) STAGE. 121

F. E. Wright, *Das Spalten von Glimmer (Muscovit) für optische Zwecke*. Beschreibung der Methoden zum Spalten von Muscovit für opt. Zwecke u. zur genauen Messung der opt. Phasendifferenz einer Glimmerplatte. (Amer. J. Sci. 237. 736—41. Okt. 1939. Washington, Geophysical Labor., Carnegie Inst.) W. FABER. 122

J. Geisse und M. J. Lecomte, *Bestimmung der Brechungsindizes und der Dispersion der optischen Achsen einer Glimmerprobe (Nahes Ultrarot)*. Es wird eine Vorr. u. Meth. beschrieben, mit der es gelingt, etwa im ultraroten Bereich Brechungsindizes an festen Stoffen wie Salzen u. Mineralien zu ermitteln. Für den Glimmer, dessen Bisektrix senkrecht zur Spaltung steht, wird ein prakt. Beispiel gegeben auch in bezug auf die Ermittlung der Achsendispersion. Die Genauigkeit der Meth. soll 8—10 Einheiten in der 4. Dezimalen erreichen. (Bull. Soc. franç. Minéralog. Cristallogr. 67. 420—32. Juli/Dez. 1944.) ZEDLITZ. 122

Sergei Iwanowitsch Wawilow, *Aktuelle Probleme der Optik*. Vf. berührt kurz die aktuellsten allg. Probleme der modernen Phototechnik u. erörtert dann eingehender die Frage der Grenze des Auflösungsvermögens im Rahmen der „Seh“-Technik. Das Elektronenmikroskop u. die Möglichkeit, Moll. u. deren Struktur mit ihm sichtbar zu machen, finden dabei besondere Beachtung. Einer kurzen spekulativen Betrachtung über das Elektronenteleskop folgt dann eine kurze Darst. der Möglichkeiten des Fernsehens in bezug auf astronom. Probleme sowie ein Hinweis auf sowjetruss. Arbeiten zur Erhöhung der Lichtstärke opt. Geräte. Schließlich werden das Problem der Herst. von Bildern mittels unsichtbarer Strahlen (Bildwandler) u. das Problem der Augenempfindlichkeit kurz gestreift. (Mikroskopie [Wien] 1. 73—77. 1946.) REUSSE. 122

W. H. Julius, *Leerboek der Zonnephysica*, verzorgd door M. Minnaert. Groningen-Batavia: P. Noordhoff N. V. f. 10,25.

Pringsheim und Vogel, *Luminescence of Liquids and Solids*. New York: Interscience Publ. 1946. (212 S.) 8 4, —.

A₃. Elektrizität. Magnetismus. Elektrochemie.

O. Klein und J. Lindhard, *Einige Bemerkungen zur Quantentheorie des supraleitenden Zustandes*. Wie KLEIN gehen Vf. von der Integro-Differentialgleichung für das magnet. Vektorpotential aus. Sie nehmen eine willkürliche Verteilung der Elektronen eines Bandes bezüglich der Energie an. Der Gradientenstrom hängt von den Oberflächenbedingungen eines Bandes ab, wenn dieses ohne Löcher wie beim absol. Nullpunkt ist. Er wird klein, wenn die Fläche der FERMI-Verteilung an einem Punkt liegt, wo die Energie verhältnismäßig schnell mit dem Impuls wechselt, wie es an der Grenze der BRILLOUIN-Zone geschieht. Der auf die Elektronen treffende, der Temp. proportionale Anteil der spezif. Wärme wird in Übereinstimmung mit dem Experiment klein. Diese Betrachtungen stimmen mit den LONDONschen Gesichtspunkten überein. (Rev. mod. Physics 17. 305 bis 309. April/Juli 1945. Stockholm. Univ., Inst. of Mathematical Phys.) WEISS. 136

S. H. Browne und C. T. Lane, *Die Veränderung der magnetischen Eigenschaften von Antimon mit der Elektronenkonzentration*. Zur Prüfung der theoret. Vorstellungen über den festen Zustand haben sich magnet. Messungen sehr geeignet gezeigt. Von diesem den festen Zustand haben sich magnet. Messungen sehr geeignet gezeigt. Von diesem den festen Zustand haben sich magnet. Messungen sehr geeignet gezeigt. Von diesem den Blickpunkt aus werden an Einkristallen aus Sb u. Sb-Legierungen mit Sn, Ge, Pb u. Te die magnet. Hauptsuszeptibilitäten gemessen, wobei gefunden wird, daß mit wachsendem die magnet. Hauptsuszeptibilität senkrecht zur trigonalen Achse nur wenig zunimmt, Legierungsgeh. die Suszeptibilität senkrecht zur trigonalen Achse nur wenig zunimmt,

parallel zu dieser Achse dagegen sehr stark abnimmt u. bei 1,17 At.-% Sn u. 1,25 At.-% Ge sogar vom Diamagnetismus zum Paramagnetismus übergeht. Der Beitrag dieser Ergebnisse zur Theorie führt u. a. zur Berechnung der Zahl der Elektronen (10^{-2} Elektronen pro Atom), deren Energieband die zweite BRILLOUIN-Zone im Sb-Atomverband überlappt. (Physic. Rev. [2] **60**. 895—99. 15/12. 1941. New Haven, Conn., Yale University, Sloane Physics Labor.)
FAHLENBRACH. 137

S. H. Browne und C. T. Lane, *Temperaturabhängigkeit der magnetischen Suszeptibilitäten von Antimon-Zinn-Legierungen*. Im Anschluß an die Ergebnisse der vorst. referierten Arbeit ist bei reinem Sb u. den Legierungen mit bis zu 4,1 At.-% Sb die Temperaturabhängigkeit der magnet. Hauptsuszeptibilitäten zwischen 77° K u. Raumtemp. mit einer SUKSMITH-JACKSONSchen Ringwaage gemessen worden. Senkrecht zur trigonalen Achse wird temperaturunabhängiger Diamagnetismus gefunden, parallel zu dieser Achse fällt die Suszeptibilität sowohl im diamagnet. wie im paramagnet. Legierungsbereich mit der Temp. ab. Unter der Annahme, daß die Anomalität der Parallelsuszeptibilität (vgl. auch vorst. Ref.) für die Überlappung des Elektronenbandes verantwortlich ist, wird eine gute Übereinstimmung mit der STONERschen Theorie der freien Elektronen (Proc. Roy. Soc. [London], Ser. A **152**. [1935.] 672) gefunden u. eine Entartungstemp. von ca. 475° K abgeschätzt. Das Energieintervall zwischen dem Boden der zweiten BRILLOUIN-Zone u. der Spitze der FERMI-Verteilung beträgt 0,04 eV. Der Einfl. des Gitterfeldes besteht in einer Vergrößerung der D. der Elektronenenergiebänder. (Physic. Rev. [2] **60**. 899—905. 15/12. 1941. New Haven, Conn., Yale University, Sloane Physics Labor.)
FAHLENBRACH. 137

Georges Carpeni und Pierre Souchay, *Untersuchung von Gesetzmäßigkeiten bei Änderung des p_H mit der Verdünnung*. In dieser Arbeit wird die Änderung von Titrationskurven bei verschied. Grad der Verdünnung untersucht. Dabei zeigen sich sowohl in den graph. Darstellungen der Kurven als auch in Abweichungen der Funktion $p_H = f(\log v)$ in verschied. Stadien der Neutralisation 3 unterschiedliche Arten von Gleichgewichten. Man kann Schlüsse auf die Dissoziationszustände der anwesenden Moleküle u. auf die Werte von Gleichgewichtskonstanten ziehen. (J. Chim. physique Physico-Chim. biol. **42**. 149—67. Okt./Nov./Dez. 1945. Paris, Faculté des Sci., Inst. de Chim., Labor. d'Electrochim.)
E. SEIDEL. 139

Roger G. Bates und S. F. Acree, *Die Wirkung von NaCl auf den p_H -Wert von p-Phenolsulfonatpuffern bei 0—60° C.* Zwischen 0 u. 60° wird die EMK. von galvan. Zellen gemessen, deren Elektroden, H₂ u. AgCl, in Mischungen von K-p-Phenolsulfonat, NaOH u. NaCl stehen. Es wird soviel Alkali zugegeben, daß die Hälfte der Phenolsulfonsäure neutralisiert wird. Das mol. Verhältnis zwischen NaOH u. NaCl wird auf 10, 4, 2, 1 eingestellt. Der Einfl. des NaCl wird als ein „n. Salzeffekt“ erkannt. Es wird versucht die Änderung des p_H mit der Molarität des NaCl mathemat. zu erfassen. Durch die Änderung der EMK., die durch die Zugabe von NaCl zu der Pufferlsg. sich ergibt, kann die Ionisierungskraft u. der p_H -Wert von unbekanntem Mischungen von K-p-Phenolsulfonat u. NaOH geschätzt werden. (J. Res. nat. Bur. Standards **32**. 131—43. April 1944. Washington.)
J. FISCHER. 139

G. Bianchi, *Neue Versuche über den elektrischen Transport der Ionen in flüssigen und festen Metallen*. (Vgl. SCARPA, C. 1931. II. 3308; 1934. II. 23.) Beim Übergang eines elektr. Stromes genügender Intensität zwischen Cu-Stäben, die in eine Zn-Schmelze eintauchen, wird der Übertritt von Cu in die Schmelze beobachtet, wobei im Falle von Gleichstrom die Auflösung an der Anode ca. 10% größer ist als an der Kathode. Bei Wechselstrom ist die Auflösungsgeschwindigkeit ca. $\frac{1}{3}$ geringer. Die Auflösung erfolgt etwa linear mit der Dauer des Stromdurchganges u. nimmt nach einem parabol. Gesetz mit der Temp. (die zwischen 450 u. 700° variiert wird) zu; sie verlangsamt sich mit zunehmendem Cu-Geh. des Bades. Mit der Stromstärke, die von 7—18 A/mm² variiert wird, nimmt die Geschwindigkeit zunächst langsam, schließlich aber sehr rasch zu. (Atti Accad. naz. Lincei, Rend., Cl. Sci. fisiche, mat.-natur. [8] 1. 786—91. Juni 1946. Mailand, TH, Labor. für Elektrochem.)
REITZ. 141

G. Bianchi, *Neue Versuche über den elektrischen Transport von Ionen in flüssigen und festen Metallen. Systeme Kupfer-Zinn, Kupfer-Blei, Kupfer-Cadmium*. Ausdehnung der früheren Vers. (vgl. vorst. Ref.) auf weitere Systeme, in denen das an 2. Stelle genannte Metall die Schmelze bildet; die gefundenen Abhängigkeiten sind ähnlich wie bei Cu-Zn. Mikrophotogramme von Achsialschnitten der Cu-Stäbe des Cu-Zn-Syst. werden wiedergegeben u. diskutiert. Bei der Auflösung bilden sich mehr oder weniger unregelmäßige Krater, deren Oberfläche mit aufeinanderfolgenden Schichten von festen Lsgg. von α -Struktur, γ -Struktur u. (je nach dem Cu-Geh. des Bades) von $\epsilon + \eta$ - oder ϵ - oder

$\epsilon + \gamma$ -Struktur überzeugend ist. Die Struktur der 3. Schicht entspricht also Lsgg., die bei Temp. über 450° ganz oder teilweise fl. sind. Die Schichten sind einige Zehntel mm stark. Bei den in die Schmelze eintauchenden Vergleichsstäben ohne Stromdurchgang werden ähnliche, aber stärkere Schichten gefunden. Wieweit die Zeit nach Abschalten des Stromes bis zur Entfernung der Stäbe aus der Schmelze für die Ausbildung oder Veränderung der Schichten verantwortlich zu machen ist, ist nicht geklärt. (Atti Accad. naz. Lincei, Rend., Cl. Sci. fisiche, mat.-natur. [8] 1. 1200—05. Nov. 1946.) REITZ. 141

John Gallup, *Elektrolyseerscheinungen in Weichglasfüßen von Gleichrichterröhren*. Vf. berichtet über eine Reihe von Elektrolyseerscheinungen, die bisher als solche nicht erkannt worden sind. Zwischen den Draht-Durchführungen durch den Glasfuß, die zu Anode u. Heizelement führen, entsteht im Glas ein Elektrolyseprozeß, der das Kupfer des Drahtes angreift u. bis zu Gasblasen im Glas führt, die als H₂, H₂O, O₂, CO, CO₂ u. N₂ identifiziert werden konnten. Zwischen den Zuführungen des Heizelementes u. der Glasoberfläche entstehen Ströme, die zur Zerstörung des Glases führen. Ihre Ursache sind Aufladungen der Glasoberfläche. Die Verss. mit bes. zu diesem Zweck eingerichteten Röhren ergaben, daß die größte Gefahr für die Röhren nicht die dunklen Glaserzeugungen um die Durchführungen herum sind, sondern die feinen Risse, die an den Durchführungen durch die Rückströme entstehen, wodurch Elektrolyseerscheinungen verursacht werden. (J. Amer. ceram. Soc. 29. 277—81. 1/10. 1946.) KÜHNERT. 141

M. Haüssinsky, *Mechanismus der elektrolytischen Niederschläge und Erfahrungen mit den Radioelementen*. Vf. erklärt mit der Annahme mehr oder weniger akt. Zentren auf der Elektrodenoberfläche die im Falle des Po u. der Bi-Isotopen auftretenden wellenförmigen Änderungen der Niederschlagsgeschwindigkeit-Potentialkurve, die sich über 0,15—0,2 V erstrecken. Dis bis jetzt vorliegenden Messungen genügen jedoch nicht, um weitere sichere Schlüsse zu ziehen. (J. Chim. physique Physico-Chim. biol. 43. 21—29. Jan. 1946. Lyon-Paris.) STEIL. 141

M. Haüssinsky, *Der Mechanismus der elektrolytischen Abscheidung und Erfahrungen mit Radioelementen*. Gewisse Versuchsergebnisse aus dem Gebiet der Elektrochemie der Radioelemente werden erörtert, wie Veränderung des Abscheidungspotentials als Funktion der Konz. gemäß der NERNSTschen Gleichung auch in stark verd. Lsgg.; Unabhängigkeit des Abscheidungspotentials von der Art des Trägers; Bestehen von Grenzmengen für die Abscheidung bei gegebenem Potential; Verschiebung des Potentials infolge Ggw. konz. Lsgg. usw. Diese Ergebnisse werden mit Hilfe der Anschauungen der Elektrochemie gedeutet. Die Hypothese der Fernentladung u. die Beziehungen zwischen den verschied., das reversible elektrochem. Potential bestimmenden Einflüsse werden erörtert. Die Vorstellung von akt. Zentren auf den metall. Oberflächen u. die Theorie der Aktivierungsenergie des Abscheidungsvorganges entsprechen mindestens in qualitativer Hinsicht den beobachteten Tatsachen. (J. Chim. physique Physico-Chim. biol. 42. 108. 1945.) WESLY. 141

André J. de Béthune und Georg E. Kimball, *Wasserstoffüberspannung in konzentrierten Lösungen von Schwefelsäure und Phosphorsäure*. Gemessen wurde die Überspannung für die Entladung von H₂ an einer Hg-Kathode in 0,125—9,65 mol. H₂SO₄-Lsgg. bei 25°. In verd. H₂SO₄-Lsgg. ist die Überspannung unabhängig von der Säurekonz. u. dem p_H-Wert; die Kathoden-Rk. besteht in der Entladung eines Protons der Lösung. Bei Konz. oberhalb 24 Gewichts-% oder 2,83 mol. Lsgg. nimmt die Überspannung ca. linear mit zunehmender Konz. ab. Vorläufige Unterss. an Lsgg. von Phosphorsäure ergaben ein Absinken der Überspannung an Lsgg., deren Konz. größer als 1 mol. waren. (J. chem. Physics 13. 53—63. Febr. 1945. New York, N. Y., Columbia Univ., Dep. of Chem.) GOTTFRIED. 143

M. Bonnemay, *Untersuchungen über die kathodische Überspannung des Kupfers*. Unter der Annahme, daß ein Ion zur Entladung eine Aktivierungsenergie benötigt u. daß die Potentialdifferenz φ zwischen der Elektrode u. der Lsg. die Energie der in der unmittelbaren Nähe der Elektrode befindlichen Ionen erhöht, kann man die Formel aufstellen: $J = K C e^{\alpha F \eta / RT} (1 - e^{-(\alpha + \beta) F \eta / RT})$; darin bedeuten: K = eine Konstante, C = Konz., α u. β = Energieübertragungskoeffizienten, T = Temp., R = Gaskonstante, η = Überspannung, die nach der allg. geltenden Annäherung der Änderung von φ gleich ist. Aus den mit Cu(NO₃)₂-Lsgg. verschied. Stärke ausgeführten Verss. ergibt sich, daß die genannte Gleichung im Falle gasförmiger Anionen u. gewisser Metalle innerhalb starker Konz. zutreffend ist. Die im Falle des Cu beobachteten Abweichungen kann man durch eine Einw. der Elektrode erklären. (J. Chim. physique Physico-Chim. biol. 41. 219—24. 1944. Paris, École prat. des Hautes Études, Labor. de Chim. Phys. et d'Électrochim.) WESLY. 143

M. Bonnemay, *Untersuchung der kathodischen Überspannung von Quecksilber*. Die Unterss. wurden mit einer Hg-Kathode durchgeführt. Die Beziehung von AUDUBERT zwischen Strom u. Überspannung konnte bestätigt werden. Die Energietransportkoeff. der Gleichung von AUDUBERT u. die Aktivierungsenergie des Entladungsprozesses werden berechnet. Die Werte für die Summe der Koeff. ($\alpha + \beta$) des Energietransportes lassen schließen, daß der Vorgang der Ionisation nicht streng genau die Umkehrung der Entladung ist. (J. Chim. physique Physico-Chim. biol. **42**. 123—30. Okt./Nov./Dez. 1945. Paris, Univ., École pratique des Hautes Études.) E. SEIDEL. 143

A₄. Thermodynamik. Thermochemie.

O. R. Foz, *Über die Eigenschaft der vollkommenen Gase* ($\partial U/\partial V$)_T = 0, den zweiten Hauptsatz der Thermodynamik und die in den kinetisch-statistischen Betrachtungen enthaltenen Grundhypothesen. Die Ableitung der für vollkommene Gase geltenden Beziehung ($\partial U/\partial V$)_T = 0, aus deren Zustandsgleichung u. den thermodynam. Hauptsätzen, enthält einen Zirkelschluß, da sie auch eine Voraussetzung des 2. Hauptsatzes darstellt. Vf. weist darauf hin, daß alle kinet.-statist. Überlegungen implizit oder explizit die Annahme der unregelmäßigen Verteilung der Moll. u. die spontane Entw. der Systeme in Richtung ihres wahrscheinlichsten Zustandes enthalten, ohne die die beiden Hauptsätze ihren Sinn verlieren. (An. Física Quím. **37**. ([5] 3). 25—29. Jan./Febr. 1941. Madrid, Inst. Nac. de Fís. y Quím.) R. K. MÜLLER. 146

Lawrence Harbury, *Löslichkeit und Schmelzpunkt als Funktion der Teilchengröße*. 2. Mitt. (1. vgl. C. 1948. I. 1071). Die Gleichung von W. OSTWALD, FREUNDLICH u. DUNDON, welche einen einfachen Zusammenhang zwischen relativer Löslichkeit u. Teilchengröße herstellt, wird aus theoret. Gründen abgelehnt. Selbst wenn man an Stelle der spez. freien Oberflächenenergie des Makrokristallgitters die kor. Größe σ einführt, die bei sehr kleinen r -Werten nur einen kleinen Teil der Oberflächenenergie darstellt, wird die Gleichung nicht allg. gültig. Aus Betrachtungen über die Größe kleiner Teilchen im Gleichgewicht mit unterkühlten Schmelzen wird abgeleitet, daß bei diesen in vielen Fällen (z. B. Calciumlactat) die Keimbldg. der in übersättigten Lsgg. entspricht. Dabei ist zu unterscheiden, ob die Keimbldg. innerhalb der sorgfältig bereiteten fl. Phase oder an der Wand erfolgt. Stehen kleine Kristalle mit idealer Oberfläche im Gleichgewicht mit der Lsg., so sind hohe Werte der relativen Löslichkeit nur zu erwarten bei Teilchenradien $r = 10 - 100 \text{ \AA}$. Wenn die Molekülzahl in den kleinsten Keimen u. σ annähernd gleiche, kleine Werte annehmen, wird die relative Löslichkeit proportional der mol. Oberfläche. Dies ist der Fall bei KNO_3 , KClO_3 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$. (J. phys. Chem. **50**. 190—99. Mai 1946. Louisville, Kentucky Color and Chemical Co.) WIECHERT. 146

E. G. Richardson, *Der Schall*. Es wird eine Übersicht über mehr als 100 der in den Jahren 1940 u. 1941 in den Fachzeitschriften erschienenen Arbeiten gegeben. (Rep. Progr. Physics **9**. 228—55. 1942/43.) A. KUNZE. 159

Chandra Kanta, *Das Messen des Reflexionskoeffizienten und der Phase von Schallwellen*. Es wurde keine deutliche Beziehung zwischen Phasenverschiebung u. Absorptionskoeff. bei der Reflexion von Schallwellen gefunden. Die Phasenverschiebung an porösem Material war bei 1200 Hz größer als π , an anderen Substanzen kleiner als π . (Proc. nat. Inst. Sci. India **6**. 671—93. 16/12. 1940. Univ. of Allahabad.) ROEDER. 159

R. T. Lagemann und **W. S. Dunbar**, *Beziehungen zwischen der Schallgeschwindigkeit und anderen physikalischen Eigenschaften von Flüssigkeiten*. Von RAO (C. 1942. I. 2850) war gezeigt worden, daß bei jeder Fl. die Beziehung besteht $v^{1/2} \cdot M/d = V$, wo v die Schallgeschwindigkeit, d die D., M das Mol.-Gew. u. V eine von der Temp. unabhängige Konstante bedeuten. Vf. zeigen in der vorliegenden Arbeit, daß zwischen der „mol. Schallgeschwindigkeit“ V u. gewissen anderen physikal. Eigg. von Fl. sehr einfache Beziehungen bestehen. So bestehen für eine Reihe von homologen Reihen (Benzol-KW-stoffe, Ester der Essigsäure, Paraffine, einwertige Alkohole) streng lineare Beziehungen zwischen V einerseits u. den folgenden physikal. Eigg. andererseits: Mol.-Ref.-, Parachor, SOUDERS Viscositätskonstante, VAN DER WAALS b , mol. magnet. Rotation, krit. Vol., Kp. u. krit. Temperatur. (J. phys. Chem. **49**. 428—36. Sept. 1945. Georgia, Emory Univ., Dep. of Phys.) GOTTFRIED. 159

James L. Stewart, *Ein veränderliches Ultraschallinterferometer für das 4 MHz-Gebiet und einige damit ausgeführte Messungen in Luft, CO_2 und H_2* . Es wird ein neues Interferometer, das Messungen bis in das 4 MHz-Gebiet erlaubt, beschrieben. Die Ebenheit von Krystall u. Reflektor wurden opt. mittels NEWTONscher u. HAIDINGERscher Ringe kontrolliert. Die Geschwindigkeit wird mit einer Genauigkeit von 1%, Absorptions- u. Reflexionskoeff. von Luft u. CO_2 mit einer von 50% gemessen. In beiden Fällen wird die

Genauigkeit durch die Längenmessung mittels einer Mikrometerschraube bestimmt. Vorläufige Messungen an H₂ lassen eine mol. Dispersion zwischen 4 u. 8 MHz erkennen. (Rev. sci. Instruments 17. 59—65. Febr. 1946. Baltimore, Johns Hopkins Univ., Rowland Physic. Labor.)

STELL. 159

A₅. Grenzschnittforschung. Kolloidchemie.

R. Defay und I. Prigogine, *Thermodynamische Theorie der dynamischen Oberflächenspannung*. Die thermodynam. Funktionen einer mit den angrenzenden Phasen nicht im Gleichgewicht befindlichen Grenzflächenphase werden einer Betrachtung unterzogen. Die Grenzfläche wird im Gegensatz zu GIBBS von endlicher Dicke angenommen. Es wird gezeigt, daß die Funktionen der nicht im Gleichgewicht befindlichen Grenzschicht nicht nur von ihren eigenen Variablen, wie z. B. Temp. u. Adsorptionsgrößen, sondern auch von denen der beiden angrenzenden Phasen abhängen. Im Gleichgewichtszustand werden die Funktionen von den Variablen der Nachbarphasen unabhängig. Die Berechnung der Funktionen der Grenzfläche für den Ungleichgewichtszustand, also des Zusammenhangs mit den Variablen der angrenzenden Volumphasen, wird durchgeführt. Die dynam. Oberflächenspannung ist damit erstmalig einer genauen thermodynam. Berechnung zugänglich. Mangels experimenteller Daten konnten einige theoret. Ergebnisse noch nicht nachgeprüft werden. (J. Chim. physique Physico-Chim. biol. 43. 217—34. Okt./Nov. 1946. Brüssel, Univ.)

SCHÜTZA. 166

Arthur A. Frost, *Die Messung von Oberflächen- oder Kontaktpotentialdifferenzen*. Vf. schlägt zunächst vor, den Ausdruck „Kontaktpotential“ durch „Oberflächenpotential“ zu ersetzen, da er dem physikal. Inhalt der Erscheinung besser gerecht werde. Des weiteren wird die Meßmeth. nach KELVIN verbessert u. als eigentliches Meßgerät ein modifiziertes pH-Meter benutzt. App. u. Meßmeth. werden erläutert. Als Anwendungsbeispiele werden genannt: Unters. monomol. Schichten u. adsorbierter Dämpfe auf festen Oberflächen, ferner die Messung von Austrittsarbeiten. (Rev. sci. Instruments 17. 266—68. Juli 1946. Evanston, Ill., Northwestern Univ., Dep. of Chem.)

REUSSE. 166

A. E. Alexander, *Oberflächenspannung von micellbildenden Lösungen*. Allg. wird das Auftreten des Minimums der Oberflächenspannung, d. h. das Verschwinden von $d\gamma/dc$ durch Micellaraggregation erklärt u. mit dem Experiment in Übereinstimmung gefunden (vgl. CASSEL, C. 1946. I. 877). Für den Zeiteffekt, der vor Erreichung des Minimums auftritt, macht CASSEL eine Überlagerung von Oberflächenspannung u. -druck verantwortlich u. schreibt den Oberflächenfilmen eine kristalline oder fl.-kryst. Struktur zu. Vf. dagegen fand, daß die adsorbierten Filme sich in einem komprimierten Gaszustand befinden u. weist auf seine frühere Erklärung (C. 1941. II. 1129) hin, nachdem er kurz beide Anschauungen diskutiert hat. (J. chem. Physics 10. 691. Nov. 1942. Cambridge, England, Coll. Sci. Dep.)

JÄGER. 166

W. G. Eversole, *Über das Lösungspotential an einer Grenzfläche fest-flüssig*. In früheren Arbeiten (vgl. C. 1942. I. 320 u. II. 141) wurde eine Beziehung zwischen dem Grenzflächenpotential u. dem Potential u. der Konz. einer Lsg. eines bin. Salzes unter Annahme einer starren wss. Schicht an der Grenzfläche mit festgelegtem Potential abgeleitet. Hier werden weitere Beziehungen für Salze anderer Valenztypen, wie BaCl₂, Th(SO₄)₂, K₂SO₄, Ca₂Fe(CN)₆ in wss. Lsg. bei 25° angegeben. Die mit Anwendung dieser komplizierteren Gleichungen verbundene Unbequemlichkeit erweist sich als unnötig. Für eine Berechnung des elektrokinet. Potentials aus elektrost. Kräften genügt in hinreichender Näherung auch für Salze anderer Valenztypen die für bin. Salze gültige Beziehung. Dies wird zahlenmäßig bewiesen. (J. chem. Physics 10. 78. Jan. 1942. Iowa City, Ia., State Univ., Inst. for physical. Chem.)

E. SEIDEL. 166

A. E. Alexander und E. K. Rideal, *Vorhandensein von Zeitabhängigkeit für die Grenzflächen-spannung von Lösungen*. Vff. nehmen Bezug auf eine Arbeit von WARD u. TORDAI (vgl. C. 1945. II. 232), in der sie berichtet hatten, daß die Grenzflächenspannung zwischen w. u. Lsgg. von Laurinsäure in Hexan nur sehr langsam den Gleichgewichtszustand erreicht. Sie hatten dies auf einen Prozeß hoher Aktivitätsenergie zurückgeführt, der der Diffusion der gelösten Moll. zu der Grenzfläche folgt. Vff. erklären diese Beobachtung durch eine Monomer-Dimer-Assoziation. Die polaren Gruppen in dem Dimeren würden zum größten Teil abgeschirmt durch die regellos angeordneten Fettsäureketten u. nach Zusammenstoß des Dimeren mit der Grenzfläche könnten sie sich nur selten der wss. Phase nähern u. daher könnte nur selten Dissoziation u. Reorientierung eintreten. In erster Annäherung kann man das Dimere an sich als vollkommen unwirksam ansehen zur Erreichung des Gleichgewichts. Bei dem Monomeren besteht diese Einschränkung nicht u. die langsame Einstellung des Gleichgewichts ist auf das Vorhandensein eines kleinen Anteils von Fettsäure zurückzuführen, die im monomeren Zustand vorhanden ist. Wenn diese Anschauung richtig ist,

dann müßte die Zeit zur Erreichung des Grenzflächengleichgewichts abnehmen mit abnehmender Molekularassoziation des KW-stoff-Mediums. Untersucht wurden zu diesem Zweck Lsgg. von *Palmitinsäure* u. des öllösl. Reinigungsmittels „*Aerosol OT*“ in Nujol, Bzl. u. Nitrobenzol. Es wurde gefunden, daß die Zeiten bis zur Einstellung des Gleichgewichts abnehmen von einigen Tagen mit Nujol bis zu wenigen Std. oder Min. mit Nitrobenzol. (Nature [London] 155. 18. 6/1. 1945. Cambridge, Univ., Colloid Sci. Dep.)

GOTTFRIED. 166

L. G. Longworth, *Die Konzentrationsverteilung bei der Grenzflächenwanderung von 2 Salzen*. Mit Hilfe der Schlierenauswertungstechnik werden die elektrophoret. Verschiebungen zweier Salzsgg. mit einem gemeinsamen Ion, so wie sie für die Best. der Überführungszahlen benutzt werden, untersucht. Verschied. Anzeichen der direkten Meth. der wandernden Grenzfläche, die in einer früheren Unters. angenommen wurden, konnten nun experimentell bestätigt werden. Unter dem Einfl. einer konstanten Stromdichte ändert sich die Konzentrationsverteilung durch eine wandernde Grenzfläche nicht mit der Zeit, u. kann durch die Theorie von WEBER genau wiedergegeben werden. Außerdem kann die erreichte Konz. der Indicator-Lsg. u. damit ihre Überführungszahl aus dem elektrophoret. Schlierendiagrammen bestimmt werden. (J. Amer. chem. Soc. 66. 449—53. März 1944. New York.)

HENTSCHEL. 167

Frederick T. Wall, *Osmotische Drucke für gemischte Lösungsmittel*. Vom thermodynam. Standpunkt aus wird das Problem der osmot. Drucke für Lsgg. mit gemischten Lösungsmitteln behandelt. Es wird gezeigt, daß im allg. der osmot. Druck nur dann eine definierte Bedeutung hat, wenn die Lösungsmittelzuss. auf den zwei Seiten der Membran verschied. sind. Die Gleichung von VAN'T HOFF besitzt nur Gültigkeit für unendlich verd. Lösungen. Bei der experimentellen Best. von osmot. Drucken bei Verwendung von gemischten Lösungsmitteln sind für konz. Lsgg. gewisse Komplikationen zu erwarten. (J. Amer. chem. Soc. 66. 446—49. März 1944. Urbana, Ill., Univ., Noyes Chem. Labor.)

GOTTFRIED. 169

E. Calvet und R. Chevalerias, *Neue Interferenzmethode zur Untersuchung der Diffusion in Flüssigkeiten*. (J. Chim. physique Physico-Chim. biol. 43. 37—53. Febr. 1946.)

KIRSCHSTEIN. 171

Oswald Kubaschewski und Hans Ebert, *Diffusionsmessungen an Gold- und Platinlegierungen*. Für die Temperaturabhängigkeit des Diffusionskoeff. gilt die bekannte ARRHENIUSsche Gleichung $D = A \cdot e^{-Q/RT}$. Für die Diffusionsvers. werden Gold- bzw. Platinproben mit Fe-, Ni- oder Cu-Legierungen verschweißt. Die Verschweißung erfolgt in einem Quarzrohr mit einer Belastung von 1—1,5 kg bei 1250° bzw. 900° vier Std. lang unter Argon. Die Diffusion selbst wurde bis zu 125 Tagen durchgeführt. Es wurde das folgende Ergebnis gefunden: Pt + 5% Cu: $D = 4,2 \cdot 10^8 \cdot e^{-56700/RT}$; Pt + 5% Ni: $D = 68 \cdot e^{-43100/RT}$; Au + 5% Fe: $D = 1 \cdot 10^{24} \cdot e^{-4400/RT}$; Au + 5% Ni: $D = 150 \cdot e^{-31200/RT}$. Die Zahlenangaben für D und Q lassen noch keine eindeutigen Beziehungen zwischen der Diffusionsgeschwindigkeit u. anderen Größen, wie Schmelztemp., Atomradius usw., zu. (Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 50. 138—44. Juni/Juli 1944. Stuttgart, KWI für Metallforschung.)

J. FISCHER. 171

Leo H. Thomas, *Die Abhängigkeit der Viscosität der Flüssigkeiten von der reduzierten Temperatur und eine Beziehung zwischen Viscosität, Dichte und chemischer Konstitution*. Um die Änderung der Viscosität η von Fl. mit der (red.) Temp. zu verfolgen, wird die Gleichung angegeben: $\log \eta \sqrt{v} = c + k(T_c/T - 1)$, wobei die Konstante k für jede Fl. charakterist. ist, während c ungefähr für alle n. nicht assoziierten Fl. gleich ist (0,0670). Für eine größere Anzahl organ. Fl. werden die k- u. c-Werte mitgeteilt, u. zur Berechnung von k in Abhängigkeit von der Konst. werden die Atom- bzw. Atomgruppen-Inkrementen angegeben. (J. chem. Soc. [London] 1946. 573—79. Juli.)

HENTSCHEL. 171

A₆. Strukturforschung.

Manfred von Ardenne, *Neuere Entwicklungsarbeiten am Übermikroskop*. Es wird über Vers. berichtet, elektronenmikr. Objekte zu beobachten, während sie unter geringem Gasdruck u. bei verschied. Temp. (bis 1200°) behandelt werden. Die entstehenden zeitlich veränderlichen Bilder werden dabei mit Hilfe einer Vakuumfilmkamera registriert. Der Vers., lebende Substanz unter dem Elektronenmikroskop aufzunehmen, gelingt nur bei einem sehr widerstandsfähigen Objekt (Kartoffelbacillus) u. auch dort nur unter weitgehendem Verzicht auf Bildschärfe. (Europa Techn. 1. 111—15. 1944. Berlin.)

V. BORRIES. 181

A. Eucken, *Zur Kenntnis der Konstitution des Wassers*. Vf. stellt anknüpfend an in älteren Arbeiten durch gewichtige Tatsachen gestützte Auffassungen neue Berechnungen über die Größe, Häufigkeit u. Bildungswärme der im W. vorhandenen Molekelaggregate

an. Als empir. Grundlagen dienten hierbei die von BRIDGMAN u. AMAGAT gemessene Temp.- u. Druckabhängigkeit des Vol. u. die Temperaturabhängigkeit der Molwärme zwischen 0 u. 200°. Voraussetzungen für die Überlegungen sind: 1. W. bildet ein ideales Gemisch der verschied. vorhandenen Molekülaggregate, die sich im Gleichgewicht befinden. 2. Die höheren Aggregate nehmen ein größeres Vol. ein als die entsprechende Anzahl Einzelmolekel. 3. Bei höheren Drucken u. Temp. gilt eine modifizierte Zustandsgleichung. 4. Wie bei n. Fl. soll der translator. u. rotator. Anteil der Molwärme innerhalb des in Frage kommenden Temperaturbereichs von 10 auf 8 cal/Mol abfallen u. der Überschub der empir. ermittelten Molwärme soll von der mit der Temp. zunehmenden Dissoziation der höheren Aggregate herrühren. Unter Berücksichtigung dieser allg. Voraussetzungen gelingt eine befriedigende Wiedergabe des von der Dissoziation herrührenden Anteils der Molwärme zwischen 0 u. 200° nur mit der speziellen Annahme, daß bei 0° neben relativ wenigen einfachen Molekeln zwei-, vier-, u. achtfache Molekeln in etwa gleicher Menge vorhanden sind. Nimmt man in erster Näherung an, daß sich die Volumenveränderungen der zwei u. vierfachen Molekeln etwa kompensieren u. nur die Volumenzunahme der Achtermolekeln prakt. ins Gewicht fallen, so ergibt sich eine befriedigende Wiedergabe der Anomalien der therm. Zustandsgleichung des Wassers. Die Achteraggregate haben dabei ein größeres Vol. als das „normale“ Wasser; sie besitzen vermutlich die Gestalt eines Dreieckprismas. Die berechneten Zahlen für die Molenbrüche der Achtermolekeln stehen in guter Übereinstimmung mit den entsprechenden früher von REDLICH gefundenen Zahlen. Auch der von BRIDGMAN gemessene Druckverlauf der Viscosität des W. wird gut wiedergegeben. Das Auftreten über die Zahl 8 hinausgehender Aggregate ist möglich, doch muß ihre Konz. wesentlich geringer sein als die der Achtermolekeln. Dreier- u. Fünferaggregate sind ebenfalls möglich, doch ist es zunächst nicht sinnvoll, mit ihnen zu rechnen, da die gemachten Annahmen schon allein es ermöglichen, mit der EÖTVÖSSCHEN Regel u. der PICTET-TROUTONSCHEM Regel übereinstimmende Werte zu erhalten, u. auch der krit. Koeff. richtig herauskommt. Die erhaltenen Ergebnisse stehen nicht im Widerspruch zu den Röntgenstrahlstreubildern. Die Ergebnisse führen zu einer neuen Deutung der TAMMANSCHEN Hypothese des Koizidenzdrucks in Lsgg., die die Härten der bisherigen Erklärung vermeidet. (Nachr. Ges. Wiss. Göttingen, math.-physik. Kl. 1946. 38—48.)

H. GEHLEN. 182

Kenneth James McCallum und Joseph E. Mayer, Eine direkte experimentelle Bestimmung der Elektronenaffinität des Chlors. Die Elektronenaffinität von Cl wurde zu $85,84 \pm 1$ kcal/mol durch Messung der Elektronen- u. Ionenemission von einer heißen Wolframbenoberfläche in einer Atmosphäre von Cl_2 u. SnCl_4 bestimmt. (J. chem. Physics 11. 56—63. Febr. 1943. Univ. of Wisconsin, Wisc. Univ., Dep. of Chem.) O. ECKERT. 182

R. Daudel und A. Buch, Verfahren zur Untersuchung der Frage der gerichteten Wertigkeiten. Nach der Theorie von PAULING werden die Elektronen eines Atoms durch Wellenfunktionen beschrieben. Es wird festgestellt, daß diese Theorie keine genauen Werte liefert, sobald die Wertigkeit des betrachteten Atoms über 4 liegt. Es wird eine neue Theorie entwickelt, die auch für höhere Wertigkeiten anwendbar ist. Sie beschreibt die Elektronen durch Wellenfunktionen der gleichen Art wie die Theorie von PAULING, ohne ihnen jedoch die Bedingung der Orthogonalität aufzuerlegen. Die mathem. Seite der Theorie wird in sehr ausführlicher Weise behandelt. Die Theorie wird der Struktur des PCl_5 u. des Molybdämits gerecht. (J. Chim. physique Physico-Chim. biol. 42. 6—27. 1945.)

WESLY. 182

Woll v. Engelhardt, Die Anisotropie der Teilbarkeit des Quarzes. Göttingen: Vandenhoeck & Ruprecht 1944. (S. 43—56 m. Abb.) 4° = Nachrichten v. d. Akad. d. Wiss. in Göttingen. Math.-physik. Kl. Jg. 1944, H. 3. DM. 1,50.

Klaus Schäfer, Zur Berechnung der Kraftkonstanten und der Schwingungskonfiguration von Molekeln. Göttingen: Vandenhoeck & Ruprecht. 1944. (S. 121—149 m. Abb.) 4° = Nachrichten d. Akad. d. Wiss. in Göttingen. Math.-physik. Kl. Jg. 1944, H. 8. DM. 3,—.

A. Gleichgewichte. Kinetik.

E. Rinck, Gleichgewichte zwischen Salzen und geschmolzenen Metallen. Die für Gleichgewichte gültigen Gesetze u. Berechnungen u. die über das Thema erschienenen Arbeiten werden krit. besprochen. Es wird eine Übersicht über den Stand der Arbeiten über Rkk. zwischen geschmolzenen Stoffen, bes. zwischen Salzen u. Leichtmetallen, gegeben. (Ann. Chimie [11] 20. 444—62. Juli/Aug. 1945.)

WESLY. 221

Harald Olerup, Berechnung von Gleichgewichtskonstanten aus Lichtabsorptionsmessungen. Die Komplexität des Eisen(III)-chlorids. Ausgehend von der Annahme, daß das untersuchte Syst. aus einem Zentralatom M u. einem Liganden A besteht, die Komplexe der

Form MA , MA_2 , $MA_3 \dots MA_N$ bilden, entwickelt Vf. die Gleichungen für die Extinktion $E = \epsilon_M \cdot C_M \cdot d = \epsilon_A \cdot C_A \cdot d$ ($C =$ Konz., $d =$ Schichtdicke in cm, ϵ_M , $\epsilon_A =$ mol. Extinktionen). Die Messungen können nach verschied. Methoden erfolgen: I. Messung mit variierender Ligandenkonz.; II. Messung mit variierender Konz. des Zentralions; III. Best. der Ligandenzahl; IV. direkte Best. von $[M]$ oder $[A]$. Meth. I ist wegen „Überempfindlichkeit“ für höhere Komplexe im untersuchten Falle nicht anwendbar. Meth. II kann zur Best. der ersten Komplexkonstanten verwendet werden. Die Ligandenzahl (Meth. III) ist für die Berechnung der Stabilität mehrkerniger Komplexe ungeeignet. Mit Meth. IV läßt sich die Konz. einer der Komponenten direkt aus einer Messung berechnen. Für die erste Komplexkonstante β_1 ergibt sich durch Extrapolation aus den berechneten Werten $\bar{n}/[Cl]$ der Wert 5.7, übereinstimmend mit elektrometr. Messungen. (Svensk. kem. Tidskr. 55. 324—33. Nov. 1943. Lund, Univ., Chem. Inst., Abtlg. für anorgan. u. physikal. Chem.)

R. K. MÜLLER. 221

Vicente Aleixandre Ferrandis, *Die Struktur der Flüssigkeiten und ihre Veränderung durch die gelösten Ionen*. Zusammenfassender Vortrag über den Einfl. der Struktur von Fl. auf ihr Verh., bes. als Lösungsmittel, u. über den Einfl. gelöster Ionen auf die Eiggg. (z. B. Viscosität, Röntgen- u. RAMAN-Spektr.) der Lösungsmittel. (An. Real Acad. Farmac. 9. 195—207. April/Juni 1943.)

R. K. MÜLLER. 224

O. K. Rice, *Der Einfluß von intermittierendem Licht auf eine Kettenreaktion mit bimolekularen und unimolekularen Kettenabbruchsschritten*. In den Fällen, in denen das Quadratwurzelgesetz für die Intensitätsabhängigkeit der Geschwindigkeit einer photochem. Kettenrk. nicht erfüllt ist (Beispiel: Acetaldehydzerfall), scheint die Annahme wenigstens einer weiteren unimol. Kettenabbruchsrk. neben der bimol. Abbruchsrk. erforderlich. Der Einfl. von intermittierendem, durch einen rotierenden Sektor erzeugtem Licht wird daher unter Zugrundelegung des folgenden Reaktionsschemas mit 2 korrespondierenden Kettenabbruchsrk. nach der DICKINSONSchen Meth. erörtert: $A_2 + h\nu \rightarrow 2A$, $A + B \rightarrow C + A$, $2A \rightarrow$ stabile Prodd., $A \rightarrow$ stabile Produkte. Es wird gezeigt, wie die Reaktionsgeschwindigkeit als Funktion der Sektorgeschwindigkeit u. eines weiteren Parameters berechnet werden kann, der von den individuellen Geschwindigkeitskonstanten u. der Lichtintensität abhängt u. im wesentlichen die relative Bedeutung der beiden Kettenabbruchsschritte ausdrückt. Die Beziehungen werden für den Fall einer Sektoröffnung von 90° graph. ausgewertet; sie können umgekehrt auch dazu dienen, aus Messungen mit intermittierendem Licht die Geschwindigkeitskonstanten der Zwischenrk. zu ermitteln. (J. chem. Physics 10. 440—44. Juli 1942. Chapel Hill, N. C., Univ. of North Carolina.)

REITZ. 225

Richard A. Ogg jr. und Russell R. Williams jr., *Bruchzeitliche Ionen-Geschwindigkeit in photochemischen Sekundärprozessen*. Genauere Unters. der Dampfrhassenphotolyse von HJ bei $\lambda = 2537 \text{ \AA}$ zwischen 102 u. einem HJ-Partialdruck von 200 mm Hg ergaben eine geringere Inhibitorwrkg. des J, als Vff. bereits mitteilten (vgl. C. 1946. I. 1665). Die Geschwindigkeitskonstante k_3/k_2 ist $3,8 \pm 0,4$ statt 4,9. Eine Erhöhung der Inhibitorwrkg. des J wird durch Zusatz von Cyclohexandampf erreicht. Der Prozeß beginnt mit $HJ + h\nu \rightarrow H^* + J$, wobei H^* große Geschwindigkeit hat. Auch die Unters. der Photo-Rk. von CH_3J mit HJ, HBr u. HCl zeigen einen ähnlichen Reaktionsmechanismus, dessen erster Schritt ist: $CH_3J + h\nu \rightarrow CH_3^* + J'$. (J. chem. Physics 13. 586. Dez. 1945. Stanford Univ., Dep. of Chem.)

STEL. 226

M. Bonnemay, *Untersuchung der Photolyse der Stickstoffwasserstoffsäure und ihrer Salze*. Zur Unters. der Photolyse der N_3H u. ihrer Salze in Lsgg. werden diese durch Hg-Dampf (Wellenlänge 2537 Å) bestrahlt; die Zers. wird durch Best. des pH-Wertes oder colorimetr. Best. der Rotfärbung, die die N_3 -Gruppe mit $FeCl_3$ gibt, verfolgt. In Lsgg. ziemlich schwacher Konz. verläuft die Rk. homogen. Die Reaktionsgeschwindigkeit erreicht einen dem Quadrat der Konz. proportionalen Höchstwert; die Anfangsgeschwindigkeit ist stets der Konz. proportional. Die Rk. zeigt eine Induktionsperiode, die nicht mit der Einw. von im Laufe der Rk. gebildeten Stoffen in Zusammenhang steht. Wenn die Konz. zu stark wird, scheinen die Vorgänge keinen einfachen Gesetzen zu unterliegen. Die Messung der Quantenausbeute zeigt eine anfangs gestörte Ketten-Rk. an. (J. Chim. physique Physico-Chim. biol. 41. 18—41. 1944. Paris, Univ., École pratique des Hautes Etudes, Labor. de Chim. Phys. et d'Électrochim.)

WESLY. 228

M. Bonnemay, *Versuch einer theoretischen Deutung der Photolyse wäßriger Lösungen der Stickstoffwasserstoffsäure und der Alkalizide*. (Vgl. vorst. Ref.) Es wird eine Theorie der Photolyse der N_3H u. ihrer Salze in wss. Lsgg. abgeleitet, die den Versuchsergebnissen gerecht wird, aber eine besondere Form des N_3 -Ions annimmt, das leicht zersetzliche (N_3)D-Ion. Dieses wird durch sein Absorptionsspektr. u. seine mittlere Lebensdauer gekennzeichnet. Der außerdem auf eine andere Art erhaltene Wert für die mittlere Lebens-

dauer des Ions stimmt mit dem ersten Wert völlig überein. (J. Chim. physique Physico-Chim. biol. 41. 56—80. 1944. Paris, Univ., École prat. des Hautes Études, Labor. de Chim. Phys. et d'Électrochim.) WESLEY. 226

Winston M. Manning, *Physikalische Faktoren, die die Genauigkeit der Quecksilber-Tropfelektrode bei Messungen von photochemischen Ausbeuten beeinflussen*. Bei Messungen örtlicher Konzentrationsänderungen ergeben sich Schwierigkeiten hinsichtlich der Ausbeute u. des Ausmaßes der Lichtabsorption, bes. dann, wenn ein Rühren im Elektrodengefäß nicht möglich ist. Um diese Schwierigkeiten zu klären, wurden an der Alge *Chlorella* Messungen durchgeführt, die allg. bei Verwendung biol. Materials gelten. Es werden Formeln diskutiert, die sich für die Ungenauigkeit der Ergebnisse unter dem Einfl. von Diffusion, Konvektion u. bei Verwendung von nicht monochromat. Licht ergeben. Polychromat. Licht ruft in der Mitte des Reaktionsgefäßes eine größere Abweichung von der Durchschnittsintensität im gesamten Gefäß hervor als monochromat. Licht. Die Meßgenauigkeit nimmt ab, je mehr Licht absorbiert wird. Für die gemessenen Ausbeuten ist die Konz. des lichtabsorbierenden Materials u. die Höhe des Reaktionsgefäßes ausschlaggebend. Für Arbeiten, bei denen ein Vgl. der Ausbeuten bei verschied. Lichtintensitäten notwendig ist, wird der Gebrauch von Gefäßen mit versilbertem Rückfenster empfohlen, da die Lichtintensität dadurch in allen Teilen des Gefäßes ausgeglichen werden kann. (Trans. Wisconsin Acad. Sci., Arts Letters 35. 221—33. 1943.) E. JAHN. 226

John Turkevich, *Elektronenmikroskopie von Katalysatoren*. Es wurde eine Reihe von gebrauchlicheren Katalysatoren elektronenmikr. untersucht, u. zwar *Platinoxyde*, ADAMS *Pt-Katalysator*, *Asbestfasern*, *platinierter Asbest*, *akt. Kohle mit 10% Pt*, *aktivierte Tonerde*, mit Dampf behandelte Tonerde, *Silicagel*, *Al-Silicat*-Crackkatalysator, *ZnO-Methanolkatalysator* u. FISCHERScher Katalysator aus *Ni-ThO₂*. Die Elektronenmikrographien sind wiedergegeben. (J. chem. Physics 13. 235—39. Juni 1945. Princeton, N. J., Univ., Frick Chem. Labor.) GOTTFRIED. 227

Paul F. Bente und **James H. Walton**, *Die Wirkung von aktivem N und gewissen N-Verbindungen auf die katalytischen Eigenschaften von C*. Die katalyt. Wrkg. von C wurde untersucht bei der Zerlegung von *Wasserstoffperoxyd*, der Oxydation von *Hydrochinon*, u. der Oxydation von *Kaliumurat*. C zeigte nach Behandlung mit akt. N u. NO eine Abnahme der katalyt. Wirksamkeit. Dagegen verursachte die Behandlung mit Ammoniak eine Steigerung der Aktivität, so daß sie der von C entsprach, welcher aus organ. N-Verbb. stammt. Die Unterschiede in der Wirksamkeit mögen von der verschied. Form der C-N-Oberflächenbindungen u. deren verschied. räumlicher Gitteranordnung herrühren. Endgültiges kann noch nicht gesagt werden. (J. physic. Colloid Chem. 47. 329—37. April 1943. Madison, Wisc., Univ. of Wisconsin.) A. KUNZE. 227

John C. Bailar jr. und **J. B. Work**, *Die Bedeutung der Katalyse bei der Herstellung und für die Eigenschaften von einigen Kobalt- und Chrom-Amminen*. Vff. untersuchten den katalyt. Einfl. von *Holzkohle (I)*, *SiO₂ (II)* u. *RANEY-Ni (III)* auf die Bldg. von Co-N- u. Cr-N-Koordinationsverbindungen. Z. B. entstehen ohne Katalysator aus *Cis-[Co en₂Cl₂]⁺*-Ionen (en = Äthylendiamin = IV) u. *NH₄OH* nur *Cis-[Co en₂(NH₃)₂Cl]⁺⁺*-Ionen, in Ggw. von I jedoch hauptsächlich *Trans-[Co en₂(NH₃)₂]⁺⁺⁺*-Ionen. Bei dieser u. anderen ähnlichen Rkk. ist I wirksamer als II u. III. *[Cr en₃]Cl₃ · 3,5 H₂O* bildet sich leicht aus IV u. *CrCl₃ · 6 H₂O* in Ggw. von I. Die Katalysatoren eignen sich zum Ersatz von *NH₃* durch *NO₂*, wobei wieder I am wirksamsten ist. So entsteht aus *[Co(NH₃)₆]Cl₃* u. *NaNO₂* mit I *[Co(NH₃)₃—(NO₂)₃]*. Schließlich läßt sich Cl in solchen Komplexen mit Hilfe von I auch durch organ. Basen ersetzen, z. B. Bldg. von *[Co en₂Py]₂Cl₂* (Pv = Pyridin) aus *[Co en₂Cl₂]* · Cl + Pyridin + I. — Vers.: 0,05 Mole *CrCl₃ · 6 H₂O* + 0,18 Mole IV + 1,5 g I wurden im Becherglas erhitzt, nach dem Abkühlen Entfernen des nicht umgesetzten IV mit A., Behandeln des getrockneten Rückstandes mit wss. HCl-Lsg. bei 60°, Filtrieren, Zusatz von A. + konz. HClz um Filtrat, Bldg. von *[Cr en₃]Cl₃ · 3,5 H₂O*, orangefarbene Kristalle, 8,3 g. — 0,0094 Mole *[Co en₂(NH₃)₂]Cl₂* + 10 g *NaNO₂* + 1 g I + 30 g W., 2 Std. auf dem Dampfbad, Abkühlen, Filtrieren, Filtrat gibt nach weiterem Abkühlen 0,6 g eines Salzes, das das Ion *[Co en₂(NO₂)₂]⁺* enthält. — 0,01 Mole *[Co(NH₃)₆]Cl₃* + 10 g *NaNO₂* + 30 g W. geben beim Erwärmen keine *NH₃*-Entwicklung. Bei Zusatz von 1 g I findet jedoch beim Erwärmen eine starke *NH₃*-Entw. statt; Abkühlen u. Filtrieren, Filtrat gibt dann beim weiteren Abkühlen 1 g feine gelbe Kristalle von *[Co(NH₃)₃—(NO₂)₃]* (V). V gibt mit fl. *NH₃* + I *[Co(NH₃)₄—(NO₂)₂NO₂]*, entsprechend geben *NH₄[Co(NH₃)₂—(NO₂)₄]* + fl. *NH₃* + I ebenfalls V. *[Co(NH₃)₅—(NO₂)Cl₂]* u. *[Co en₂(NO₂)₂]Cl* werden von fl. *NH₃* weder mit noch ohne I angegriffen. — 2,8 g *Trans-[Co en₂Cl₂]Cl* (VI) + 2,1 g *Pyridin* (= Py) + 25 g W. + 0,5 g I, 8 Std. bei 80°, zu Filtrat 75 cm³ A., dabei Nd. von *[Co en₂Py₂]Cl₃*, gelbe Kristalle. 1 g *[Co en₂PyCl]Cl₂* + 2 cm³ *Pyridin* + 0,5 g I + 5 g W. reagieren bei 20° nicht. — 15 g VI + 15 g *Anilin* (= An) + 1 g I + 20 g W., 1,5 Std. bei 90°, Filtrieren, Zu-

satz von A., Umkristallisieren des Nd., gelbe Kristalle von $[\text{Co en}_2\text{An}_2]\text{Cl}_3$. — 6 g VI + 9,6 g *Isopropylamin* (= Ip) + 1 g I + 50 cm³ 95%ig. A., Filtrieren, Auswaschen des Nd., Lösen in 25 g W., Zusatz von 150 cm³ A. + 100 cm³ Ae., Bldg. von gelben Kristallen von $[\text{Co en}_2\text{Ip}_2]\text{Cl}_3$. — Zur Unters. einer Änderung des opt. Drehungssinnes bei der Rk. wurden nach der in den vorhergehenden Beispielen beschriebenen Meth., je in Ggw. von I, folgende Verb. dargestellt u. die spezif. Drehung für verschied. Wellenlängen gemessen: $l\text{-}[\text{Co en}_2\text{Cl}_2]\text{Cl}$ gibt zu 90% $d\text{-}[\text{Co en}_2(\text{NO}_2)_2]\text{NO}_2$ mit $[\alpha]_D + 38,5^\circ$. — $d\text{-}[\text{Co en}_2(\text{NH}_3)\text{Cl}]\text{Cl}_2$ liefert $d\text{-}[\text{Co en}_2(\text{NH}_3)(\text{NO}_2)]\text{Cl}_2$ mit $[\alpha]_D + 16,8^\circ$. — Aus $d\text{-}[\text{Co en}_2(\text{NH}_3)\text{Cl}]\text{Cl}_2$ entsteht opt. inaktives $[\text{Co en}_2(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}_3$ (Transform). (J. Amer. chem. Soc. 67, 176—179. Febr. 1945. Urbana, Ill., Univ., Noyes Labor. of Chem.) FUCHS. 227

Bowden, The Phase Rule and Phase Reactions: Theoretical and Practical. London: MacMillan. 1946. s. 10.— Vitoria, La catalisis quimica: sus teoria y aplicaciones en el laboratorio y en la industria. 4a ed. Barcelona: Casals. 1946. Ptas 96.—

B. Anorganische Chemie.

L. R. Koller, Die Bildung und Zersetzung von Ozon durch Niederdruck-Quecksilberlampen. Ein Pyrexmantelgefäß umgibt leicht exzentr. eine Niederdruck-Hg-Lampe aus Spezialglas (90% der Strahlung ist 2537 Å) bzw. aus Quarzglas. Die Ozon-Konz. des im Mantelgefäß eingeschlossenen Gases (O₂ bzw. Luft) wird durch Absorptionsmessung bei 2537 Å unter Verwendung einer zusätzlichen UV-Glaslampe laufend festgestellt, deren Strahlung quer durch das Versuchsrohr (durch Quarzfenster) hindurchtritt u. auf eine Photozelle trifft. Die O₃-Bildungsgeschwindigkeit ergibt sich als konstant, während die Zers. monomol. nach $\text{O}_3 + h\nu = \text{O}_2 + \text{O}$ verläuft, so daß eine einfache Exponentialfunktion für den Gesamtvorgang gilt. Jeder Lampentyp u. jedem Gas entspricht eine Endkonz. an O₃, die auch von höheren Anfangskonz. aus (z. B. durch Vorbestrahlung mit der Quarzlampe u. Fortsetzung der Einstrahlung mit der Spezialglaslampe) erreicht wird. Bei der Glaslampe macht sich Alterung bemerkbar. Zusatz von Stickstoff erhöht die O₃-Bldg. in O₂ im Vgl. zu reinem O₂ entsprechend verminderten Druckes. Ar verhält sich dagegen als Verdünnungsmittel. Feuchtigkeit bis 50% relativ erhöht die Zers. des O₃ u. senkt somit die Gleichgewichtskonz., über 50% relative Feuchtigkeit wirkt nicht weit darüber hinaus. Die Quarzlampe erzeugt im strömenden O₂ 2,5 · 10⁻³ g O₃/Minute. (J. appl. Physics 16, 816—20. Dez. 1945. Schenectady, N. Y., General Electric Co.)

ABBENS. 239

C. N. Hinshelwood, Neuere Arbeiten über die Reaktion zwischen Wasserstoff und Sauerstoff. Zusammenfassung u. Diskussion der neueren Unters. über die Knallgas-Rk. vom Vf. u. seinen Mitarbeitern (Proc. Roy. Soc. [London], Ser. A 185, [1946.] 353. 369. 376; 186, [1946.] 462. 469) u. von ELBE u. LEWIS (C. 1946. I. 1356). Anschließend an die übliche Erklärung über das Zustandekommen der 1. u. 2. Explosionsgrenze (EG) werden die Erscheinungen im Gebiet der 2. u. 3. EG näher besprochen. Die die 2. EG regierenden Vorgänge laufen in der Gasphase ab. Aus den beiden Kettenverzweigungsprozessen (2) $\text{H} + \text{O}_2 = \text{OH} + \text{O}$ u. (3) $\text{O} + \text{H}_2 = \text{OH} + \text{H}$ sowie den entgegenlaufenden tern. Assoziations-Rkk. (Lösch-Rkk.) $\text{O} + \text{H}_2 + \text{M} = \text{H}_2\text{O} + \text{M}$ u. (4) $\text{H} + \text{O}_2 + \text{M} = \text{HO}_2 + \text{M}$ ergibt sich eine Gleichgewichtsbedingung für die 2. EG, die im Experiment voll bestätigt wurde. Aus dem Temperaturkoeff. der 2. EG folgt die Aktivierungsenergie des Verzweigungsprozesses zu 26 kcal. Dies bedeutet, daß bei 550° je 1 von 10⁷ Stößen zur Verzweigung führt. Danach sollte der Wandinfl. vorherrschend werden, wenn die Zahl der Zusammenstöße eines Teilchens auf dem Diffusionsweg zur Wand von der Größenordnung 10⁷ wird. In einem Gefäß von 5 cm Durchmesser ist dies bei ca. 0,5 mm Druck der Fall; aus der Aktivierungsenergie läßt sich somit die Größenordnung der unteren Druckgrenze (1. EG) richtig ableiten. Von den beiden genannten Lösch-Rkk. liefert die 2. wieder ein akt. Teilchen (HO₂), so daß sie zwar die Kettenverzweigung aufhebt, aber nicht die Kettenfortführung beendet. Bei nicht zu hohem Druck kann HO₂ zur Wand diffundieren u. dort nach (5) $\text{HO}_2 \rightarrow \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$ (Wand) zerstört werden. Durch die im Gasraum mögliche Rk. (6) $\text{HO}_2 + \text{H}_2 = \text{H}_2\text{O} + \text{OH}$ werden aber die H-Atome der Kettenverzweigungs-Rk. im Endeffekt durch eine äquivalente Anzahl von OH-Radikalen ersetzt. Diese Rk. wird bei höheren Drucken vorherrschend, während die Diffusion von HO₂ zur Wand von untergeordneter Bedeutung wird u. die Verzweigung nur noch verzögert. Hieraus erklärt sich das Auftreten einer 3. EG bei Drucksteigerung. Für die Wasserbldg. im stationären Zustand ergibt sich der Ausdruck:

$$\frac{d\text{H}_2\text{O}}{dt} = \frac{f_1(1,5k_5 + 2k_6[\text{H}_2]) / (k_5 + k_6[\text{H}_2])}{1 - 2k_2 / \sum k_4[\text{M}] - k_6[\text{H}_2] / (k_5 + k_6[\text{H}_2])}$$

wobei die Diffusion zur Wand für alle Kettenträger außer HO_2 vernachlässigt u. die 1. Löschgleichung, die keine Folge-Rkk. hat, nicht berücksichtigt ist. Bedingung für Explosion ist Nullwerden des Nenners; die EG sind daher unabhängig von der speziellen Form der Funktion f_1 , welche die Ketteneinleitung beschreibt. Da aber aus der 3. EG nicht nur die Terme des Nenners, sondern damit auch alle Terme des Zählers außer f_1 bekannt sind, kann f_1 aus dem Studium der Reaktionsgeschwindigkeit im Zwischengebiet zwischen 2. u. 3. EG gewonnen werden. Den Versuchsdaten am besten angepaßt ist ein Ausdruck $f_1 = K[\text{H}_2](Z_{\text{H}_2}[\text{H}_2] + Z_{\text{O}_2}[\text{O}_2] + Z_{\text{M}}[\text{M}])$, in denen die Z relative Stoßzahlen für den Zusammenstoß von H_2 -Moll. mit jeweils H_2 , O_2 oder irgendeinem Inertgas M bedeuten, u. der aus der Vorstellung abgeleitet ist, daß die Ketten durch Dissoziation von H_2 durch Stoß mit irgendeinem der anwesenden Moll. eingeleitet werden. Für die Aktivierungsenergie des Ketteneinleitungsprozesses ergibt sich ein Wert von 90—110 kcal. Trotzdem bleiben bei der Knallgas-Rk. noch einige Fragen ungeklärt. Die Folgerungen für andere Rkk., bei deren Mechanismus die Knallgas-Rk. mitbeteiligt ist (CO-Oxydation; Unterdrückung des „Blitzes“ von Sprengstoffen durch Alkalisalzzusatz) werden gestreift. (Proc. Roy. Soc. [London], Ser. A 188. 1—9. 31/12. 1946.) REITZ. 239

J. Harold Smith, *Eine photocolorimetrische Untersuchung der Oxydation von Stickoxyd bei niedrigen Drucken*. Durch Benutzung einer photoelektr. Zelle ist es möglich, die Konz. an NO_2 bei niedrigen Drucken zu bestimmen. Untersucht wird die Oxydation von NO durch O_2 bei 0° u. 25° im NO -Druckbereich von 0,5—50 mm. Die Rk. ist bei hohen u. auch niedrigen Drucken trimol., sofern Adsorptionseffekte vermieden werden. Bei Drucken von einigen Millimetern u. darunter steigt die Geschwindigkeitskonstante durch Adsorption u. Oberflächenwrkg. stark an, bes. bei der niedrigeren Temperatur. Bei Abwesenheit eines NO -Adsorptionsfilms fällt die Komplikation fort, woraus der im wesentlichen homogene Charakter der Rk. hervorgeht. Der Einfl. von Wasserdampf auf die Rk. wird untersucht. (J. Amer. chem. Soc. 65. 74—78. Jan. 1943. Urbana, Ill., Univ.) SCHÜTZA. 243

F. E. Warner, *Die Erzeugung der Salpetersäure*. Beschreibung der Anlagen, in denen, von verflüssigtem Ammoniak (I) ausgehend, eine auf 230° vorgeheizte, 10% ig. I-Luft-Mischung unter 5—8 at bei 700—900° mit 10% ig. Rh-Pt-Katalysator oxidiert u. das Stickoxyd (II)-W.-Gemisch unter Bldg. von Salpetersäure (III) abgekühlt wird, wobei noch zusätzlich Luft eingeblasen wird, um restliches II zu farbloser, 60% ig. III zu oxydieren u. eine (vom Zustand des Katalysators abhängige) Ausbeute von 90—96% zu erzielen. Vf. behandelt außerdem die Konstruktionsmaterialien, ihre Wärme- u. Korrosionsbeständigkeit u. katalyt. Unwirksamkeit; die Abhängigkeit der Absorption des II von der Gas-eintrittstemp. der ersten Absorptionsstufen, der Flüssigkeitstemp. der letzten Stufen u. der erreichten Konz. der III; die Konzentrierung der 60% ig. III mittels 93% ig. H_2SO_4 u. Dampf u. indirekter Beheizung auf 96% ig. III; sowie Material- u. Wärmeverbrauch. In der Diskussion werden erörtert: Vor- u. Nachteile der I-Oxydation mit an O_2 angereicherter Luft oder unter Atmosphärendruck, gegebenenfalls mit anschließender Druckabsorption (8—10 at) des II; die Bedingungen zur Vermeidung der katalyt. Spaltung des I in die Elemente zugunsten der Oxydation des I; Wärmetransport u. Gasströmungsgeschwindigkeit mit Bezug auf Korrosionsgefahr durch Flüssigkeitsfilmbildung. (Trans. Instn. chem. Engr. 24. 118—27. 1946.) METZENER. 243

George H. Cadby, *Fluoridarstellung bei mittlerer Temperatur*. $2 \text{HF} = \text{H}_2 + \text{F}_2$. Der aus einer Mischung von 43,4% wasserfreier HF u. 56,6% KHF_2 bestehende Elektrolyt befindet sich in einer im einzelnen beschriebenen als Kathode dienenden Zelle aus Monelmetall. Die Anode besteht aus Ni. Die günstigste Temp. für die Rk. liegt zwischen 73 u. 75° . Damit die Temp. des Elektrolyten nicht über 75° steigt, wird die Zelle mit Luft gekühlt. (Inorg. Syntheses 1. 142—47. 1939.) WESLY. 246

J. H. Simons, *Fluoridarstellung bei hoher Temperatur*. Der Elektrolyt wird in einem ausführlich beschriebenen Cu-Gerät aus reinem KF u. überschüssiger, wss. HF hergestellt. Man erhitzt langsam bis zum Kp., wobei das W. entweicht, führt ein Bündel Graphitelektroden als Anoden ein u. leitet einen Strom von 5—10 Amp. durch die Schmelze, wobei das Cu-Gefäß als Kathode dient. Bei 210° beginnt sich an der Anode F_2 zu bilden, das durch seinen Geruch, das bei der Vereinigung mit H_2 entstehende Geräusch u. seine Fähigkeit, Leuchtgas zu entzünden, nachgewiesen werden kann. (Inorg. Syntheses 1. 136—42. 1939.) WESLY. 246

Walter Hüchel, *Neue Fluorverbindungen*. In mit V2A-Stahl ausgekleideten Autoklaven, oft schon bei Zimmertemp., konnten zahlreiche Metalle mit ClF_3 (I) in ihre höchste Fluorierungsstufe übergeführt werden. Dargestellt wurden: AgF_2 , CuF_2 , TlF_3 , CoF_3 , PtF_4 , Pb gab nur PbF_3 . Für das als Fluorierungsmittel bes. geeignete HgF_2 (II), das bisher nur umständlich in kleinen Mengen dargestellt werden konnte, liegt die Bildungsbedingung bei 120° während 3 Stunden. — Aus II u. JCN konnte bei 160° in guter Ausbeute das

ganz beständige, bei ca. 150° sd. $(FCN)_3$ erhalten werden. Die Darst. von FCN nach dem Reaktionsschema: $CF_3COCl \xrightarrow{NaN_3} CF_3CON_3 \xrightarrow{\text{in Bzl.}} CF_3NCO \rightarrow CF_3NH_2 \rightarrow FCN + 2 HF$ gelang nur bis zu Darst. von CF_3NCO , das äußerst unangenehme physiol. Eig. besitzt. Analog wurde *Mono-* u. *Di*fluormethylisocyanat dargestellt. Cyan gibt mit Fluor, CIF oder I ein Gemisch fluorhaltiger Verbb., ähnlich der von $RUFF$ aus $AgCN$ u. Fluor erhaltenen. Aus II u. Acetonitril entstehen: $CH_3-CF=NF$, $CH_3-CF_2-NF_2$, $CH_3-C=NF$ u. $CH_2=CF-NF_2$. Fluoropikrin, CF_3NO_2 , wird aus CF_2BrNO_2 u. I in geringer Ausbeute, aus CF_3NO u. PbO_2 in Spuren erhalten. — SeF_4 (Kp. 102°) entsteht neben SeF_6 aus Fluor u. grauem Se, ferner aus I u. Se oder SeO_2 . Bei letzterer Rk. entsteht richtig dosiert in guter Ausbeute $SeOF_2$. Heiße Na-Amlyatlg. hydrolysiert SeF_6 , das so in Gasgemischen quantitativ bestimmt werden kann. S_2F_2 entsteht als außerordentlich instabile, sehr zersetzliche Verb. aus II u. S_2Br_2 bei Zimmertemperatur. Die bisherigen Angaben über diese Verb. sind unrichtig. — F u. Eis bzw. W. geben übereinstimmend mit $RUFF$ u. im Gegensatz zu anderen Autoren kein O_3 , nur F_2O , H_2O_2 , HF u. O_2 . Spurenweise Bldg. von O_3 bei der Rk. ließe zu untersuchen. (Nachr. Akad. Wiss. Göttingen, math.-physik. Kl., math.-physik.-chem. Abt. 1946. 36—37.) GEHLEN-KELLER. 246

D. W. Pearce und R. G. Russell, *Bariumbromat*. $2 KBrO_3 + BaCl_2 \cdot 2 H_2O = Ba(BrO_3)_2 \cdot H_2O + 2 KCl + H_2O$. Eine fast kochende Lsg. von 345,7 g $KBrO_3$ in 700 cm³ W. wird mit einer heißen Lsg. von 253 g $BaCl_2 \cdot 2 H_2O$ in 400 cm³ W. versetzt. Die erkaltete Lsg. wird von den Kristallen abgessogen, die dann mehrmals mit je 100 cm³ kaltem W. gewaschen u. nach Bedarf aus W. umkryst. werden. Die Ausbeute beträgt rund 410 g. Das farblose Salz kann man ohne Zers. entwässern; in 100 cm³ kaltem W. löst sich weniger als 1 g; bei 100° ist die Löslichkeit ca. 7mal so groß. Das Salz entwickelt nach längerem Stehen einen schwachen Br-Geruch. (Inorg. Syntheses 2. 20—21. 1946.) WESLY. 248

William Howlett Gardner und Harold Weinberger, *Thiocyanatlösung*. Die Darst. erfolgt durch Einw. von Br_2 auf eine Suspension von Bleirhodanid in einem Gemisch von Essigsäure u. Acetanhydrid. — Die Darst. von Bleirhodanid erfolgt durch Zugabe einer Lsg. von 25 g $NaCNS$ in 100 cm³ Wasser zu einer Lsg. von 45 g $Pb(NO_3)_2$ in 100 cm³ W. bei 0—5°. $Pb(CNS)_2$ wird mit Eiswasser gewaschen u. im Dunkeln getrocknet. — 1 kg Eisessig wird mit P_2O_5 getrocknet u. fraktioniert, Kp. 118—118,5°. Die reine Säure wird mit 10% Acetanhydrid versetzt u. im verschlossenen Gefäß aufbewahrt. — 8,4 g Br_2 werden in 200 cm³ redest. CCl_4 gelöst u. zu der Lsg. 300 cm³ der hergestellten Essigsäurelsg. zugegeben. — Zu einer Suspension von 30 g $Pb(NO_3)_2$ in 300 cm³ Essigsäure wird in Mengen von je 5 cm³ Br_2 -Lsg. zugegeben, das Gemisch bis zur Entfärbung geschüttelt u. schnell filtriert. Es wird eine 0,1n $(CNS)_2$ -Lsg. erhalten, welche 8 Tage beständig ist. (Inorg. Syntheses 1. 84—86. 1939.) TROFIMOW. 253

G. R. Watkins und R. Shutt, *Kalium- und Natriumselenocyanat*. $KCN + Se = KCNSe$: Eine Mischung von 210 g KCN u. 240 g grauem Se wird in einer Porzellschale bei 150° bis 160° unter Umrühren mit einem Porzellanspatel geschmolzen u., ebenfalls unter Umrühren, langsam abgekühlt. Die erkaltete, gepulverte Schmelze wird sofort in 1,5 Liter heißem Aceton gelöst; man leitet 2 Stdn. CO_2 ein, um KOH in unlösl. K_2CO_3 überzuführen. Man wäscht den Schlamm mit warmem Aceton aus u. dest. $\frac{2}{3}$ des Acetons ab. Aus der verbleibenden Lsg. scheidet sich beim Abkühlen ein großer Teil des Salzes ab, das abfiltriert, mehrmals mit Ae. ausgewaschen u. im Vakuum vom Ae. befreit wird. Die Mutterlauge wird auf die Hälfte eingedampft, wodurch sich ein weiterer Teil des Salzes ausscheidet. Die nun noch verbleibende, braune Lsg. kocht man mit akt. Kohle u. erhält aus der gefilterten Lsg. nochmals Salzkristalle. Die Gesamtausbeute beträgt 90% u. mehr. — $NaCN + Se = NaCNSe$: Man wendet 200 g $NaCN$ u. 320 g Se an u. arbeitet genau wie oben angegeben; jedoch beträgt die Schmelztemp. 240—260°. Die auf diese Weise erhaltenen Salze bilden farblose Nadeln, die sich an der Luft oder beim Erhitzen auf 100° zersetzen. Sie sind sehr hygroskop.; die wss. Lsgg. sind stark basisch. Unterhalb eines pH -Wertes von 5 scheidet sich das Se in fein verteilter, roter Form ab. Ndd. der entsprechenden Metallselenocyanate erhält man aus wss. Lsgg. von Ag^+ , Cu^+ , Tl^+ , Hg^{++} u. Pb^{++} . Cu^{++} fällt braunes $Cu(CNSe)_2$, das sich rasch zersetzt. $AgCNSe$, das in Ggw. von NH_3 gefällt ist, bildet seidengänzende Kristalle, die im Licht rasch dunkel werden. (Inorg. Syntheses 2. 186—88. 1946.) WESLY. 254

Jean Cueilieron, *Beitrag zur Untersuchung des Bors*. BCl_3 , BF_3 u. BBr_3 wird mit H_2 in reinem Hochfrequenzlichtbogen zu krist. B reduziert. Die dabei benutzten Geräte u. die Darst. der Ausgangsstoffe werden im einzelnen beschrieben. Die Eig. der bei den Verss. entstehenden Verbb. werden geprüft. Das Verf. zur Herst. von amorphem B (Red. von B_2O_3 mit Mg) wird in einigen Punkten verbessert. B reagiert nicht mit sd. Br_2 in Ggw. verschied. Katalysatoren. Durch Stoß oder Reibung werden mit oder ohne Explosionserscheinung von B red.: $KMnO_4$, PbO , Bi_2O_3 u. $Pb(NO_3)_2$. Geschmolzenes, amorphes B

wird kristallin. Durch Aufnehmen des bei der Red. des BCl_3 oder BBr_3 an den Gefäßwandungen entstehenden B-Staubes in dest. W. erhält man eine koll. B-Suspension deren physikal.-chem. Eigg. im einzelnen angegeben werden. Der F. des B wird im Lichtbogen von atomarem H zu $2075 \pm 50^\circ$ bestimmt. Zahlreiche physikal. u. chem. Eigg. des BBr_3 werden angegeben. Das Syst. B- BBr_3 wird untersucht. (Ann. Chimie [11] 19. 459—86. Okt./Dez. 1944. Paris, Faculté des Sciences, Labor. de Chimie Minérale.)

WESLY. 258

H. I. Schlesinger und Anton H. Burg, Neuere Fortschritte in der Chemie der Borhydride. Zusammenfassender Literaturbericht (64 Zitate). Formulierung u. Nomenklatur. Ältere, in der Monographie von A. STOCK erfaßte Unterss. über Borane (Wärmebeständigkeit, Rkk. mit O_2 , W., NH_3 , Halogenen u. Metallen) sind kurz, die Arbeiten seit 1931 ausführlich besprochen: Herst. der Borane (aus Borhalogenid + H_2 in elektr. Entladung; höhere Borane) u. der Alkyldiborane, Eigg. der letzteren. Koordinationsverb. des nicht isolierbaren BH_3 („Borin“): Trimethylamin-Borin u. verwandte Stoffe, Wrkg. von Methyl- u. Dimethylamin auf Diboran, Borincarbonyl u. seine Rkk., Dimethyläther-Borin, Reaktionsprodd. von Diboran mit Phosphin, Methylcyanid sowie Pyridin. Verh. von Diboran gegen NH_3 : „Diammoniate“ des Borans u. der Methylidiborane, die Verb. $\text{B}_2\text{H}_7\text{N}$, Borazal u. Derivv., ihre Eigg., Rkk. u. Formulierung, Mechanismus u. Prodd. der Rk. von Diboran mit Alkoholen, Aldehyden, Ketonen u. Estern, Eigg. von Dimethoxyborin. Verh. der Boransalze aus Diboran u. Amalgamen. Bldg., Eigg. u. Struktur der Metallborhydride; progressive Änderung der Eigg. vom Diboran zum Li-Borhydrid. (Chem. Reviews 81. 1—41. Aug. 1942. Chicago, Ill., Univ. of Chicago, George Herbert Jones Labor., u. Los Angeles, Calif., Univ. of Southern California, Dep. of Chem.) v. DECHEND. 258

S. H. Bauer, Struktur und physikalische Eigenschaften der Borhydride und ihrer Derivate. Eingehender Literaturbericht. Ergebnisse der Elektronenbeugungsmessungen u. der röntgenogr. Strukturunterss.; Ableitung der Elektronenkonfigurationen aus der Struktur, Vgl. der erwarteten mit den gefundenen Atomabständen. Elektronenkonfiguration der Hydride einschließlich des — nur spektroskop. beständigen BH (Resonanz zwischen verschied. Elektronenstrukturen bei Diboran, B_2H_{10} u. B_2H_{11}), des H_3BCO u. $(\text{CH}_3)_3\text{N}:\text{BH}_3$ (Vgl. beider, Stabilitätsunterschied), des Borazols (Triborintriamins), des B_2NH_7 u. $\text{Al}(\text{BH}_4)_3$. Spektroskop. Unterss. an BH, Diboran u. Borazol. Thermodynam. Funktionen aus spektroskop. u. Beugungsdaten. Thermochem. Messungen, spezif. Wärme des Diborans. Unterss. über dielekt. Polarisation, magnet. Suszeptibilität (auch K-Salze), Oberflächenspannung (Diboran): massenspektrograph. Unters. der Ionisation des Diborans durch Elektronenstoß. Erörterungen wegen des Fehlens einer festen Koordinationszahl für Bor. — 71 Zitate. (Chem. Reviews 31. 43—75. Aug. 1942. Ithaca, N. Y., Cornell Univ., Dep. of Chem.)

v. DECHEND. 258

Willy Lange, Poröses Boroxyd. $2 \text{H}_3\text{BO}_3 = \text{B}_2\text{O}_3 + 3 \text{H}_2\text{O}$. 3 g kryst. H_3BO_3 werden über P_2O_5 getrocknet u. durch langsames Erhitzen auf 200° im Vakuum u. 1std. Verweilen bei dieser Temp. entwässert. Größere Mengen H_3BO_3 müssen bis zu 4 Stdn. auf 200° erhitzt werden. B_2O_3 ist ein schneeweißes, poröses, leicht gesinterter Stoff, der unter Ausschluß der atmosphär. Feuchtigkeit gepulvert werden kann. (Inorg. Syntheses 2. 22—23. 1946.)

WESLY. 258

H. S. Booth und K. S. Willson, Bortrifluorid. Die Darst. erfolgt aus Alkaliborfluorat u. Boroxyd in schwefelsaurer Lösung. — Ein Gemisch von 300 g Na-Borfluorat, 50 g wasserfreiem Boroxyd u. 300 cm^3 konz. H_2SO_4 wird unter vermindertem Druck vorsichtig erhitzt, um ein Übersäumen zu verhindern. Nach Aufhören des Schäumens wird das Gemisch stärker erhitzt u. das gebildete Bortrifluorid, BF_3 , mit H_2SO_4 getrocknet u. in mit fl. Luft gekühlten Ampullen aufgefangen. Eine weitere Reinigung der Verb. erfolgt durch fraktionierte Destillation. Bei Verwendung von BF_3 als Katalysator werden die Dämpfe direkt in das Reaktionsgemisch eingeleitet. BF_3 ist ein an der Luft rauchendes farbloses Gas. F. -127° ; Kp. -101° ; krit. Temp. $-12,25^\circ$; krit. Druck 49,2 at. (Inorg. Syntheses 1. 21—24. 1939.)

TROFIKOW. 258

P. A. van der Meulen und H. L. VanMater, Kaliumfluorborat. Die Darst. erfolgt durch Einw. von HF auf H_3BO_3 unter Eiskühlung. Die Rk. ist nach 5—6 Stdn. beendet. Zu der erhaltenen Fluoborsäurelsg. wird unter Rühren u. Kühlen 5n KOH-Lsg. bis zur alk. Rk. zugegeben. Die gebildeten KBF_4 -Kristalle werden mit W., A. u. Ae. gewaschen. Ausbeute 75%. Die Verb. ist in trockenem Zustand beständig. Die Lsg. ist nur einige Stdn. stabil. (Inorg. Syntheses 1. 24—26. 1939.)

TROFIKOW. 258

W. L. Gilliland und A. A. Blanchard, Kohlenoxyd. $\text{HCOOH} \xrightarrow{\text{H}_2\text{SO}_4} \text{H}_2\text{O} + \text{CO}$. Ausführungsform der an sich bekannten Darst. von CO aus 85% ig. HCOOH u. konz. H_2SO_4 in einer Spezialapp. (Zeichnung). Es wird auf die Ähnlichkeit der physikal. Eigg. u. der Elektronenstruktur von CO u. N_2 hingewiesen. (Inorg. Syntheses 2. 81—85. 1946.)

FREE. 260

George G. Marvin, Zuckerkohle. Ein reineres Prod. als mit H_2SO_4 erhält man durch Verkokeln von 100–150 g Rohrzucker in einer 1,2 Liter-Schale im elektr. Muffelofen bei 800° . Wenn die flüchtigen Anteile zu brennen beginnen, nimmt man die Schale aus dem Ofen u. rührt mit einem Quarzstab. Nach Erlöschen der Flamme stellt man in den Ofen zurück, bis das Prod. fest u. porös geworden ist. Abkühlen lassen, im Achatmörser zerkleinern u. sieben (100 Maschen). Ausbeute: 12 g (30% der Theorie). (Inorg. Syntheses 2. 74–75. 1946.)
FREE. 260

Robert F. Ruthruff, Silicagel. $\text{Na}_2\text{O} \cdot x \text{SiO}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{Na}_2\text{SO}_4 + x \text{SiO}_2 + \text{H}_2\text{O}$. 1 Vol. Na_2SiO_3 -Lsg. (8,85% Na_2O , 28,5% SiO_2 ; D. 1,3956) wird mit 1 Vol. W. verd. u. gleichzeitig mit 0,66 Vol. $6 \text{N H}_2\text{SO}_4$ unter kräftigem Rühren in ein Gefäß gegeben. Nach beendetem Zufluß, der im Verhältnis der angewandten Vol. erfolgt, läßt man das entstandene Sol, ohne zu rühren, 2–4 Std. stehen, worauf sich ein festes Gel abscheidet, aus dem die überschüssige Säure entfernt wird durch a) Trocknen: Das entstandene Sol wird in 2,5 cm tiefe Glas- oder Pb-Teller gegossen. Das gebildete Gel trocknet man bei 65° in einem raschen Luftstrom. Wenn aus dem gespaltenen Gel Salze auszublühen beginnen, wird das Gel in einem Gefäß mit dest. W., das nach je 30 Min. 8mal erneuert wird, bedeckt. Dann trocknet man, wie oben angegeben, u. schließlich bei 110° in einem Trockenschrank. b) Waschen: Das Gel wird 30 Min. mit dest. W. bedeckt, in einem BÜCHNER-Trichter (ohne Papier) gefiltert, 8mal mit W. ausgewaschen, zu einer halbf. M. geknetet u. bei 110° getrocknet. Die Ausbeute an trockenem Gel beträgt ca. 90%. Wenn das Gel als Kontaktträger verwendet werden soll, wird es meist mit einer Lsg. des katalyt. wirkenden Elementes getränkt, getrocknet u. calciniert. (Inorg. Syntheses 2. 95–98. 1946.)
WESLY. 261

W. C. Schumb und E. Lee Gamble, Höhere Siliciumchloride. Ein Gemisch von höheren Siliciumchloriden, $\text{Si}_7\text{Cl}_{27}$, wird durch Chlorierung von Ca-Si-Legierungen, CaSi_x , erhalten. Über 250 g CaSi_x wird 12–14 Tage bei 150°Cl_2 geleitet. Das erhaltene Chloridgemisch wird fraktioniert: SiCl_4 , Kp. $56,9^\circ$, Ausbeute 65%; Si_2Cl_6 , Kp. 147° , Ausbeute 30%; Si_3Cl_8 , Kp. 216° , Ausbeute 3%; $\text{Si}_4\text{Cl}_{10}$, Kp. 150° ; $\text{Si}_5\text{Cl}_{12}$, Kp. 190° u. $\text{Si}_6\text{Cl}_{14}$, weißes Salz, sublimiert bei 200° im Vakuum. Ausbeute der drei letzten Verb. je 1%. Die Chloride sind bis auf $\text{Si}_6\text{Cl}_{14}$ farblose Fll., hydrolysieren sehr leicht. Die Dämpfe der höheren Chloride entflammen an der Luft. (Inorg. Syntheses 1. 42–45. 1939.)
TROFIMOW. 261

W. C. Schumb, Siliciumbromofom (Tribromsilan). Die Darst. erfolgt durch Überleiten von HBr über Si bei $360\text{--}400^\circ$. Das Reaktionsprod. besteht aus einem Gemisch von SiBr_4 mit einigen Prozent SiHBr_3 u. SiH_2Br_2 . Die Reinigung erfolgt durch Schütteln mit Hg u. fraktionierte Destillation. Es werden die Fraktionen bei Kp. $64,6^\circ$; $111,8^\circ$ u. $153,4^\circ$ entsprechend Di-, Tri- u. Tetrabromsilan abgetrennt. Ausbeute an SiHBr_3 60–70%. Farblose Fl., Kp. $111,8^\circ$; F. $-73,5^\circ$. Die Dämpfe sind an der Luft leicht entzündlich, durch kaltes W. wird SiHBr_3 hydrolysiert. (Inorg. Syntheses 1. 38–42. 1939.)
TROFIMOW. 261

E. R. Caley und P. J. Elving, Reinigung von Lithiumcarbonat. Die Reinigung beruht auf der verschied. Löslichkeit von Li_2CO_3 in kaltem u. heißem Wasser. Bei 20° beträgt die Löslichkeit 1,33 g in 100 g W., bei 100° 0,72 g. — 25 g Li_2CO_3 werden in 2 Liter W. bei Raumtemp. gelöst. Suspensierte Verunreinigungen u. kleine Reste von ungelöstem Li_2CO_3 werden abfiltriert. Das Filtrat wird unter Rühren zum Sieden erhitzt. Nach beendeter Ausscheidung wird das Gemisch heiß filtriert, Li_2CO_3 2–3mal mit heißem W. gewaschen u. bei 110° getrocknet. Ausbeute 40%. (Inorg. Syntheses 1. 1–2. 1939.)
TROFIMOW. 273

K. W. Greenlee und A. L. Henne, Natriumamid. Die Rk. $2 \text{NH}_3 + 2 \text{Na} = 2 \text{NaNH}_2$ (I) + H_2 wird durch Metalle u. Metalloxyde katalysiert. Die Herst. von I erfolgt im Dreihalskolben mit Rührer (Hg-Verschluß), Rückflußkühler für CO_2 -Aceton (Spezialausführung) u. Einführungsrohr für trockenes fl. NH_3 (1 Liter für 4–10 Mol Na) bzw. Behälter für das Na. Pro Mol Na werden 0,2–0,3 g $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$ vor der Na-Zugabe in das NH_3 gegeben u. 5–10 Min. verrührt. Dann setzt man zwecks Red. die 2–3fache Menge Na zu u. rührt langsam weiter, bis die blaue Farbe des gelösten Na sichtbar wird. Da Na_2O_2 die Bldg. von I sehr beschleunigt, leitet man einen raschen Strom trockener Luft 15–25 Sek. durch die Mischung. Jetzt wird das Na in Mengen von 1–3 Mol zugesetzt, entsprechend der Kapazität des Rückflußkühlers. Nach Verbrauch des Na hört die H_2 -Entw. sofort auf. Man bringt den Rührer nahe an die Oberfläche der Lsg. u. rührt einige Min. schnell, um Na-Reste zu erfassen. Das gebildete I ist nahezu unlösl. in fl. NH_3 u. bildet einen körnigen Bodensatz. Will man trockenes, NH_3 -freies Prod. haben, ersetzt man Kühler u. Rührer durch Gummistopfen, von denen einer ein Gasableitungsrohr hat. Man läßt über Nacht im Abzug das NH_3 abdunsten. Zutritt von Feuchtigkeit kann durch ein Rohr mit BaO verhindert werden. 10–30 Min. evakuieren u. dann trockenen N,

einleiten. Den Kuchen von I mit einem Stab zerkleinern u. pulvern. Unter Ausschluß von Luft u. Feuchtigkeit lange haltbar. Gelb gewordenes I (Oxydation) kann beim Erhitzen explodieren u. muß durch Einwerfen in viel W. im Freien vernichtet werden. Li- u. K-Amid können in gleicher Weise hergestellt werden. (Inorg. Syntheses 2. 128—35. 1946.)

FREE. 274

Léon-Joseph Olmer und François Fouasson, *Lösliche, basische Natriumsalze*. Die bei den konduktometr., bei 32° ausgeführten Titrationen von 0,0304 mol. Na_2SO_4 , 0,072 mol. Na_2CrO_4 , 0,05 mol. Na_2WO_4 u. 0,045 mol. Na_2MoO_4 mit 0,49 mol. NaOH-Lsg. erhaltenen Kurven werden in Diagrammen aufgezeichnet, deren Abszissen das Verhältnis Mol. NaOH: Mol. Säure u. deren Koordinaten die Leitfähigkeiten wiedergeben. Man erhält geradlinige, durch 2 Knicke gekennzeichnete Kurvenzüge. Die Knicke legen das Vorhandensein der Orthosäuren H_6SO_6 , H_6CrO_6 , H_6MoO_6 u. H_6WO_6 in Lsg. nahe. In entsprechender Weise ergeben sich bei der Behandlung einer 0,051 mol. Na_2SO_3 - durch eine 0,481 n NaOH- u. einer 0,0514 mol. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ - durch eine 0,49 n NaOH-Lsg. 2 Kurvenzüge. Die Na_2SO_3 -Kurve weist 1 Knick beim Abszissenwert 3, die $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Kurve beim Abszissenwert 3,5 auf. (C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 222. 1398—99. 12/6. 1946.)

WESLY. 274

Lyman C. Newell, R. N. Maxson und M. H. Filson, *Rotes Quecksilbersulfid*. Die Darst. erfolgt durch Einleiten von H_2S in eine warme, essigsäure Quecksilbersalzlsg. in Ggw. von NH_4CNS . — In eine Lsg. von 35 g *Hg-Acetat* u. 25 g NH_4CNS in 100 cm³ heißer Essigsäure wird H_2S bis zur vollständigen Ausfällung von HgS eingeleitet. Bei nachfolgender langsamer Verdampfung geht das schwarze HgS in die rote Modifikation über. Überhitzung muß vermieden werden. Nach beendeter Verdampfung der Säure werden 200 cm³ W. zugegeben u. das Gemisch wird filtriert. Ausbeute an rotem HgS 25 g. Das Sulfid besitzt die gleichen chem. Eigg. wie die schwarze Form. Es ist bis zum Sublimationspunkt, 580°, stabil. (Inorg. Syntheses 1. 19—20. 1939.)

TROFIMOW. 290

L. F. Audrieth, *Darstellung von Amalgamen*. Zusammenfassende Betrachtung über die verschied. Methoden zur Darst. von Amalgamen: direkte Wrkg. von Metall auf Metall, Elektrolyse von wss. u. nichtwss. Metallsalzlsgg. mit Hg-Kathode, Austausch des Metallions in wss. oder nichtwss. Lsg. durch ein aktiveres Amalgam, Einw. eines aktiveren Metalles auf eine Hg-Salz-Lsg., Einw. von Hg auf eine Salzlsg. eines edleren Metalles. (Inorg. Syntheses 1. 5—10. 1939.)

TROFIMOW. 291

S. H. Babcock jr., *Natriumamalgam*. Die Darst. erfolgt durch Lösen von Na in Hg. — 60 g frisch geschnittenes Na werden in Paraffinöl geschmolzen u. zu 1940 g Hg langsam zugegeben. Das Paraffinöl wird dekantiert u. das Amalgam bis zu eintretender Erstarrung (250°) gerührt. Nach dem Erkalten wird mit PAe. oder Bzl. gewaschen, getrocknet u. luftdicht aufbewahrt. Ausbeute an 3% ig. Amalgam 2000 g. (Inorg. Syntheses 1. 10—11. 1939.)

TROFIMOW. 291

B. C. Marklein, D. H. West und L. F. Audrieth, *Bariumamalgam (Strontiumamalgam)*. Die Darst. erfolgt durch Einw. von Na-Amalgam auf eine Ba-Salzlsg. oder durch Elektrolyse einer Ba-Salz-Lsg. mit einer Hg-Kathode. — 100 cm³ gesätt. BaCl_2 -Lsg. werden nach Zugabe von 250 g Hg 120—140 Min. bei einer Stromstärke von 1,75—2,5 Amp u. 6—7 V Zellenspannung elektrolysiert. Nach beendeter Elektrolyse wird das Prod. mit W., A. u. Ae. gewaschen. Es wird ein Gemisch von festen Amalgamkrystallen mit verd. fl. Amalgam erhalten. — Die Darst. nach der Austauschmeth. erfolgt durch Zugabe von pulverförmigem Na-Amalgam zu einer gesätt. BaCl_2 -Lsg. u. Rühren bis zur beendeten Reaktion. — Sr-Amalgam wird in analoger Weise dargestellt. (Inorg. Syntheses 1. 11—15. 1939.)

TROFIMOW. 291

Ralph C. Young, *Titan(IV)-bromid*. $\text{TiO}_2 + 2\text{C} + 2\text{Br}_2 = \text{TiBr}_4 + 2\text{CO}$: Eine innige Mischung von 40 g TiO_2 u. 24 g Zuckerkohle wird in einem Verbrennungsrohr, das sich in einem elektr. Ofen befindet, ausgebreitet. Sobald der Ofen auf 300° erhitzt ist, wird ein Strom von CO_2 , das in einer Waschflasche mit konz. H_2SO_4 getrocknet wird, über die Mischung geleitet, bis diese völlig trocken geworden ist. Feuchtigkeit, die sich in der Vorlage am Ende des Ofens ansammelt, wird mit der Flamme ausgetrieben. Nun leitet man den CO_2 -Strom vor dem Eintritt in den Ofen durch eine Waschflasche mit 180 g trockenem Br_2 u. erhöht die Ofentemp. auf 600°. Das TiBr_4 sammelt sich in der Vorlage. Der Überschuß an Br_2 wird aus dem Destillationsgerät mit CO_2 verdrängt, worauf man das TiBr_4 aus der Vorlage dest. u. die bei 230° übergehende Fraktion sammelt. Die Ausbeute beträgt 160 g. TiBr_4 ist ein hygroskop., kristallines, bernsteingelbes, in CHl_f , CCl_4 , Ae., A., HBr u. HCl lösl., von W. hydrolysiertes u. von Basen zers. Salz; $D_4^{20} = 3,25$; F. 39°; Kp. 230°. (Inorg. Syntheses 2. 114—15. 1946.)

WESLY. 321

Ralph C. Young und William M. Leaders, *Titan(III)-bromid*. (Vgl. vorst. Ref.) $2\text{TiBr}_4 + \text{H}_2 = 2\text{TiBr}_3 + 2\text{HBr}$: In einem besonderen Destillationsgerät (Abb.) wird

TiBr₄ bei 750° mit H₂ reduziert. TiBr₃ kryst. in schwarzen hexagonalen Platten u. Nadeln, die sich an feuchter Luft violettrot färben, in W. mit violetter Farbe lösen u. im Vakuum bei 400° zu TiBr₂ u. TiBr₄ dissoziieren. (Inorg. Syntheses 2. 116—18. 1946.) WESLY. 321

E. O. North, Silicowolframsäure Die Darst. erfolgt durch Hydrolyse eines Gemisches von Na-Wolframat u. Na-Silicat in Ggw. von HCl. — Zu einer Lsg. von 1000 g Na-Wolframat in 2000 cm³ W. werden 75 g Wasserglas (D. 1,375) u. anschließend in 90 Min. tropfenweise unter Rühren 600 cm³ konz. HCl zugegeben. Nach Abtrennung der Kieselsäure wird das Gemisch gekühlt u. nach Zugabe von 400 cm³ konz. HCl erneut gekühlt. Die Lsg. wird mit Ae. extrahiert. Die untere ölige Schicht wird in 1 Liter 3nHCl gelöst u. erneut mit Ae. extrahiert. Nach Abtreiben des Ae. wird die Lsg. eingengt u. auskrystallisiert. Das Komplexsalz wird mehrfach aus W. umkryst. u. bei 70° getrocknet. *Silicowolframsäure*, H₄SiW₁₂O₄₀ · xH₂O, enthält 7 Moll. Krystallwasser, die Säure ist sehr stabil u. zerfließt nicht. (Inorg. Syntheses 1. 129—32. 1939.) TROFIMOW. 337

John C. Bailar jr., Phosphorwolframsäure. Die Darst. erfolgt in Anlehnung an die Meth. von ROSENHEIM u. JABNICKE (Z. anorg. allg. Chem. 101. [1917.] 251) durch Hydrolyse von Na₂WO₄ u. Na₂HPO₄ in Ggw. von HCl. — Zu einer Lsg. von 1000 g Na₂WO₄ · 2H₂O u. 160 g Na₂HPO₄ · 2H₂O in 1500 cm³ sd. W. werden tropfenweise unter Rühren 800 cm³ konz. HCl zugegeben. Nach Abkühlen wird die Lsg. mit 600 cm³ Ae. geschüttelt, wobei 3 Schichten gebildet werden. Die untere Schicht, bestehend aus Säure-Ae.-Komplex wird mehrmals mit W. gewaschen, unter Zugabe von Ae. zur Bldg. einer dritten Schicht. Danach wird die wss. Lsg. eingengt u. die Säure auskrystallisiert. Die Kristalle werden in staubfreier Luft getrocknet. *Phosphorwolframsäure*, H₇P(W₂O₇)₆ · xH₂O, kryst. in schweren weißen Oktaedern. Die wss. Lsg. ist nicht lichtbeständig u. färbt sich infolge Red. blau. Die Säure wird zum Fälln. von Proteinen, Alkaloiden u. bestimmten Aminosäuren benutzt. Das Na-Salz ist im Gegensatz zum K- u. NH₄-Salz wasserlöslich. u. dient daher als Reagens in der qualitativen Analyse. (Inorg. Syntheses 1. 132—33. 1939.) TROFIMOW. 337

M. Perey, Die chemischen Eigenschaften des Elementes 87. Actinium K. Die Unters. über die chem. Eig. des Ac K, im besonderen das Verh. der Chlorostannate, bei denen das Ac K zusammen mit Cs ausfällt u. sich auf diese Weise von dem lösl. Rb-Chlorostannat trennen läßt, u. das Verh. der Tartrate zeigt, daß das Ac K den Alkalien, bes. dem Cs nahe verwandt ist. Anomalien im Verh. wurden nicht beobachtet. Untersucht wurden die Fällungen von Alkalimetallen bei Ggw. von Ac K als ClO₄⁻, Pikrat, Tartrat, [PtCl₆]²⁻, [BiCl₅]²⁻, [SbCl₅]²⁻, [SnCl₄]²⁻, [Co(NO₂)₆]³⁻. Ac K ist, wie man auf Grund seiner Entstehung voraussehen kann, das Element 87. Es ist das elektropositivste aller Elemente VI. schlägt vor, dem Ac K als Abkömmling das Ac, diese Bezeichnung zu lassen, aber das Element mit Z. 87 als Francium (Fa) zu bezeichnen. (J. Chim. physique Physico-Chim. biol. 43. 262—68. Okt./Nov. 1946. Paris, Inst. du Radium, Labor. Curie.) H.-A. LEHMANN. 338

M. Bachelet, Versuche über die Extraktion des Actiniums und seine Anreicherung aus Seltenern Erden. Die Adsorption von Ac enthaltenden La-Salzen durch unlös. Sulfate u. akt. Kohle wird untersucht; ein Anreicherungsverf. von Ac enthaltenden La-Verbb. durch fraktionierte Fällung der Hydroxyde wird beschrieben, wobei das Ac zwischen dem La u. dem Mn ausfällt. Die Fraktionierungskoeffizienten der Kristallisationen von Doppelnitrat der Seltenern Erden werden berechnet. (J. Chim. physique Physico-Chim. biol. 42. 98—107. 1945. Paris, Inst. du Radium.) WESLY. 338

Emile Carrière und Albert Raynaud, Konstitution und Beständigkeit des Kupfer(I)-hydroxyds und der Kupfer(I)-salze. In Übereinstimmung mit den chem. u. physikal. Eig. des CuOH muß man dieser Verb. die Formel [Cu(OH)₂]Cu zubilligen. Das Chlorid weist die Formel (CuCl₂)Cu auf. Einige Cu(I)-salze sind beständig, z. B. (CuJ₂)Cu, [Cu(CN)₂]Cu u. [Cu(SCN)₂]Cu. (Bull. Soc. chim. France, Mém. [5] 12. 920—22. Okt./Dez. 1945.) WESLY. 358

R. N. Maxson, Reinigung von Silberrückständen. Trockene Ag-Rückstände werden mit Königswasser behandelt u. die Lsg. durch Glaswolle filtriert. Ein AgCl-Rückstand wird in konz. NH₄OH gelöst, filtriert, das Filtrat mit 6 n HNO₃ schwach angesäuert u. erhitzt, um AgCl zu koagulieren. Das gut ausgewaschene AgCl wird mit Zn + HCl red. u. Ag in verd. HNO₃ (1:1) gelöst. Die Lsg. wird mit einer großen Menge W. verd. u. 12 Std. stehengelassen. Dabei fallen Sn, Sb u. Bi aus. Aus dem Filtrat wird Ag mit HCl gefällt, AgCl einige Male mit 6 n HCl behandelt, erneut mit Zn + HCl red., Ag in 7,5 n HNO₃ gelöst. Die Red. des Ag-Salzes erfolgt mit durch NH₄OH neutralisierter 85%ig. Ameisensäure, welche tropfenweise zur heißen AgNO₃-Lsg. zugegeben wird. Der körnige Ag-Nd. wird mit heißem W. gewaschen u. zwischen Filterpapier getrocknet. (Inorg. Syntheses 1. 2—4. 1939.) TROFIMOW. 359

R. N. Keller, *Platin(IV)-chlorid*. $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6 \text{H}_2\text{O} \xrightarrow{\text{Cl}_2} \text{PtCl}_4 + 2 \text{HCl} + 6 \text{H}_2\text{O}$; 6 g $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ werden in einem Verbrennungsrohr in einem Strom von trockenem Cl_2 allmählich auf 115° erhitzt, bis der größte Teil des Kristallwassers ausgetrieben ist. Man steigert die Temp. im Cl_2 -Strom im Verlaufe von 2 Stdn. auf 275° , hält sie 30 Min. bei 275° u. läßt sie auf 150° sinken. Das heiße Hygroskop. Salz wird rasch in einem Achatmörser zerkleinert, im Cl_2 -Strom wieder auf 275° erhitzt, nach 30 Min. auf 150° abgekühlt u. über einem wasserentziehenden Stoff im Exsiccator getrocknet. Die Ausbeute beträgt 3,7 g. PtCl_4 ist ein rötlichbraunes, in W. u. Aceton lösl., in A. wenig lösl. Salz. An der Luft zieht es W. an u. wird gelb. Die wss. Lsg. reagiert sauer u. enthält wahrscheinlich $\text{H}_2[\text{PtCl}_4(\text{OH})_2]$. Das Salz löst sich in HCl zu H_2PtCl_6 . (Inorg. Syntheses 2. 253—55. 1946.)

WESLY. 362

R. N. Keller, *Kaliumtetrachloroplatinat(II)*. $\text{H}_2\text{PtCl}_6 + 2 \text{KCl} = \text{K}_2\text{PtCl}_6 + 2 \text{HCl}$; $\text{K}_2\text{PtCl}_6 + \text{SO}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{K}_2\text{PtCl}_6 + 2 \text{HCl} + \text{H}_2\text{SO}_4$. Eine Lsg. von 5 g kryst. $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ in 50 cm^3 W. wird unter Umrühren mit einer Lsg. von 1,6 g KCl in 15 cm^3 W., darauf mit dem gleichen Vol. A. versetzt u. 15 Min. in einem Eisbad stehengelassen. Nach Abgießen der überstehenden Lsg. wird das ausgeschiedene K_2PtCl_6 durch Dekantieren mit 2 mal je 25 cm^3 50% ig. A. ausgewaschen, mit 95% ig. A. auf ein Filter gebracht, hier 3 mal mit je 20 cm^3 Ae. gewaschen u. an der Luft getrocknet. Man versetzt das Salz in einem Becherglas mit 35 cm^3 W. u. darauf unter beständigem Rühren bei 85 — 90° in Abständen von 2—3 Min. 15 mal mit je $0,6 \text{ cm}^3$ einer gesätt. SO_2 -Lsg. u. darauf in Abständen von 3—4 Min. 10—15 mal mit je $0,4 \text{ cm}^3$ dieser Lösung. Wenn nur noch wenig K_2PtCl_6 übrig geblieben ist, können die Zeitabstände des SO_2 -Zusatzes noch größer werden; jedenfalls muß der SO_2 -Geruch verschwunden sein, bevor ein neuer Zusatz erfolgt. Wenn nur noch Spuren eines Rückstandes vorhanden sind, wird die rote Lsg. auf dem Dampfbad bis zum Auftreten von Kristallen eingeengt u. auf Zimmertemp. abgekühlt. Man löst die roten K_2PtCl_6 -Kristalle zur Trennung von unred. K_2PtCl_6 in ca. 40 cm^3 kaltem W., filtriert die Lsg., wäscht mit 5 cm^3 W. nach, gibt die Lsg. in ein anderes Gefäß, spült das vorher benutzte mit 2 mal je 5 cm^3 W. nach u. fügt zu dem jetzt 55 — 60 cm^3 betragenden Filtrat rasch u. unter Umrühren 660 cm^3 einer aus gleichen Teilen Ae. u. Aceton bestehenden Mischung. Nach dem Absitzen des K_2PtCl_6 -Nd. wird die überstehende Fl. abgossen u. der Nd. durch Dekantieren 3 mal mit je 120 cm^3 Ae.-Aceton-Mischung gewaschen, bis die Wasch-Fl. farblos ist, dann 3 mal mit je 80 cm^3 Ae. gewaschen, auf einem Papierfilter an der Luft getrocknet u. gepulvert. Das rosafarbene Pulver kann aus heißem, einige Tropfen konz. HCl enthaltendem W. umkryst. werden. Durch langsames Einengen der Lsg. über H_2SO_4 erhält man wohlgeformte große Kristalle von K_2PtCl_6 . In 100 cm^3 W. von 16° (100°) lösen sich 0,93 (5,3) g Salz. In A. ist es fast unlösl., wird aber in Berührung mit A. reduziert. Das trockene Salz u. seine wss. Lsgg. sind lichtbeständig. Die dunkelroten oder braunen Kristalle dienen als Ausgangsstoff für manche Pt(II) -Salze. (Inorg. Syntheses 2. 247—50. 1946.)

WESLY. 362

R. N. Keller, *Tetramminplatin(II)-chlorid*. $\text{H}_2\text{PtCl}_6 + \text{SO}_2 + 2 \text{H}_2\text{O} = \text{H}_2\text{PtCl}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 + 2 \text{HCl}$; $\text{H}_2\text{PtCl}_6 + 6 \text{NH}_3 = [\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2 + 2 \text{NH}_4\text{Cl}$; $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2 + \text{H}_2\text{PtCl}_6 = [\text{Pt}(\text{NH}_3)_4][\text{PtCl}_4] + 2 \text{HCl}$; $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4][\text{PtCl}_4] + 4 \text{NH}_3 = 2[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$. Eine Lsg. von 5 g $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ in 30 cm^3 W. u. 1 cm^3 konz. HCl werden mit einer frisch bereiteten SO_2 -Lsg. red. (vgl. vorst. Ref.). Die Rk. ist beendet, wenn 1 Tropfen der roten Lsg. mit 3 Tropfen einer gesätt. NH_4Cl -Lsg. auf einem Uhrglas nach 1 Min. nur Spuren eines Nd. ergibt. Ein SO_2 -Überschuß führt zu Sulfitokomplexen u. ist zu vermeiden. Die red. Lsg. wird auf 50 cm^3 verd. u. in 2 Hälften geteilt. Die 1. Hälfte verd. man mit W. auf 100 cm^3 , erhitzt zum Sieden, fügt unter kräftigem Umrühren 125 cm^3 einer kochenden Lsg. von gleichen Teilen W. u. konz. NH_3 -W. zu, erhitzt u. rührt die gelbe Lsg., bis sie farblos ist. Auf diese Weise entsteht ohne Bldg. der unlösl. Zwischenverb. $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4][\text{PtCl}_4]$ unmittelbar $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$. Sollte sich doch eine kleine Menge des unlösl. grünen Salzes gebildet haben, so wird sie durch Erhitzen mit NH_3 -W. im Überschuß in das lösl. $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$ übergeführt. Die farblose Lsg. dieses Salzes wird auf dem Dampfbad erhitzt, bis nur noch ein schwacher NH_3 -Geruch wahrnehmbar ist, mit W. auf 175 cm^3 verd. u. unter Umrühren langsam mit der 2. Hälfte der auf 50 cm^3 verd. H_2PtCl_6 -Lsg. versetzt, worauf das grüne $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4][\text{PtCl}_4]$ ausfällt. Die überstehende Fl. wird abgossen, der Nd. durch Dekantieren mit kleinen Mengen heißem W. sulfatfrei gewaschen u. auf einem Filter vom Hauptteil des Waschwassers durch Absaugen befreit. Man versetzt das feuchte Salz mit 25 cm^3 W., 2 cm^3 konz. HCl u. 100 cm^3 konz. NH_3 -W., erhitzt die Mischung zum Kochen, rührt bis zur völligen Lsg. des grünen Nd., wobei man das Vol. der kochenden Lsg. durch Zugabe von konz. NH_3 -W. auf 100 cm^3 hält. Man dampft die Lsg. auf dem Dampfbad ein, bis sie nur noch schwach nach NH_3 riecht, verd. auf 50 cm^3 , filtert, macht das Filtrat mit verd. HCl eben sauer gegen Lackmus, fügt

1 cm³ konz. HCl im Überschuß zu u. fällt das [Pt(NH₃)₄]Cl₂ mit 10 Teilen einer Lsg. von gleichen Teilen A. u. Aceton. Nach 1 Stde. wird die überstehende Fl. abgesaugt, der weiße Nd. durch Dekantieren mit 3mal je 50 cm³ der A.-Aceton-Mischung, dann auf einem Filter mit Aceton, schließlich mit Ae. gewaschen u. an der Luft getrocknet. Das erhaltene weiße Pulver wird aus W. oder einer konz. Lsg. über H₂SO₄ zu [Pt(NH₃)₄]Cl₂·H₂O umkristallisiert. Die Ausbeute beträgt 2,8 g. Das Salz löst sich bei Zimmertemp. in 4–5 Teilen W.; die Löslichkeit steigt mit der Temperatur. Es ist unlöslich in A., Ae. u. Aceton. Bei 110° verliert es sein W. u. bei 250° 2 Moll. NH₃, wobei es in das wenig lösl. gelbe [Pt(NH₃)₂]Cl₂ übergeht. (Inorg. Syntheses 2. 250–53. 1946.) WESLY. 362

John H. Bigelow, *Kaliumtetracyanopalladat(II)*. PdCl₂ + 2 KCN = Pd(CN)₂ + 2 KCl; Pd(CN)₂ + 2 KCN = K₂Pd(CN)₄; 5 g PdCl₂ oder 8 g (NH₄)₂PdCl₄ werden in ca. 350 cm³ warmem, mit einigen Tropfen HCl versetztem W. gelöst u. unter kräftigem Rühren tropfenweise mit einer Lsg. von 3,7 g KCN in ca. 50 cm³ W. versetzt. In dem Maße wie Pd(CN)₂ ausfällt, wird die überstehende Fl. farblos. Der gallertartige Nd. wird auf einem BÜCHNER-Trichter abfiltriert, gut mit W. gewaschen u. in einer Lsg. von 4 g KCN in ca. 75 cm³ W. gelöst, was durch Erwärmen u. Schütteln beschleunigt wird. Man dampft die filtrierte Lsg. ein, bis sich Kristalle bilden, filtriert diese nach dem Erkalten der Lsg. ab u. wäscht sie mit einigen Tropfen kaltem Wasser. Aus der Mutterlauge lassen sich in der gleichen Weise noch 1- oder 2mal weitere Kristalle gewinnen. Durch Umkristallisieren aus W. erhält man reines K₂Pd(CN)₄·3 H₂O. Die Ausbeute beträgt 70%. Das Salz bildet rhomb., mit K₂Pt(CN)₄ isomorphe Kristalle, die an der Luft auswittern. Bei 100° verliert es 2 Moll. H₂O, bei 200° auch das 3. Mol. H₂O. Beim Erhitzen auf mäßig hohe Temp. zers. es sich unter Bldg. von Pd(CN)₂ u. KCN. K₂Pd(CN)₄ ist leicht lösl. in W. u. fl. NH₃ u. etwas lösl. in Alkohol. Verd. Säuren fällen Pd(CN)₂; konz. H₂SO₄ zers. das Salz beim Kochen vollständig. N wird nach DUMAS bestimmt. K u. Pd bestimmt man, indem man die Probe mit H₂SO₄ zers., auf 5–10 cm³ eindampft, mit kaltem W. aufnimmt u. mit einer 1% ig. Lsg. von Dimethylglyoxim in 95% ig. A. versetzt. Das entstandene Pd-Dimethylglyoxim wird abfiltriert, mit heißem W. gewaschen u. bei 110° getrocknet. Im Filtrat bestimmt man das K als K₂SO₄. (Inorg. Syntheses 2. 245–46. 1946.) WESLY. 365

C. Mineralogische und geologische Chemie.

L. Capdecombe, *Neue optische Eigenschaften einiger rhombischer Eisenminerale*. Vf. macht einige opt. Angaben zu Eisenmineralien 1. *Lepidokrokit*: Reflexionsvermögen R_c > R_a > R_b, Lage der Windungsachsen auf (010) 4,5–5°, auf (100) 8°, variierende Anisotropie; 2. *Goethit*: Reflexionsvermögen für blau R_a > R_b, für rot R_c > R_a > R_b, Lage der Windungsachsen auf (100) sehr schwache Anisotropie, auf (001) 2°, Anisotropie stärker für blau als für rot. Die viel schwächere Anisotropie dient zur Unterscheidung von *Lepidokrokit*; 3. *Ilvavit*: Reflexionsvermögen R_b > R_a > R_c; Lage der Windungsachsen auf (001) < 1°, auf (010) 6°, auf (100) 7°, Anisotropie auf (001) prakt. Null, auf (010) u. (100) variierend; 4. *Ludwigit*: gerade Auslöschung, R_y = R_c; 5. *Löllingit*: R_c > R_b > R_a, Lage der Windungsachsen auf (001) 1°, auf 1(010) 2°, auf (100) 1°; 6. *Berthierit*: R_c > R_b > R_a. (Bull. Soc. franç. Minéralog. Cristallogr. 69. 24–41. Jan./Dez. 1946.) HILLER. 372

N. Varlamoff, *Die Verteilung der Mineralbildung nach dem geochemischen Schlüssel von Fersman*. Vf. hat den geochem. Schlüssel von FERSMAN (A. E. Fersman, Géochimie, Leningrad 1934) bei der Unters. zahlreicher Granitmassive u. a. in Belg. Kongo benutzt u. als eine äußerst brauchbare Zusammenstellung des geochem. Differentiationsablaufes der Mineralbildg. befunden. Er gibt daher die Übersichtstafel (geochem. Schlüssel) FERSMANs nebst einigen ergänzenden Diagrammen wieder u. erläutert sie im Text eingehend, zum Teil mit wörtlicher Übersetzung des FERSMANschen Textes. Die Hauptabschnitte sind: Die Definition einiger Spezialbegriffe. Die graph. Darst. der Minerale u. die Methoden der Wiedergabe der geochem. Etappen u. Phasen bei der Abkühlung eines Magmas u. seiner Derivate. Der Verlauf der Differentiation u. Kristallisation eines granodior. Magmas Erklärung des geochem. Schlüssels. Der geochem. Gradient. (Ann. Soc. géol. Belgique, Bull. 70. B 108–38. Okt./Dez. 1946.) HILLER. 378

W. Campbell Smith, F. A. Bannister und M. H. Hey, *Ein neuer Barium-Feldspat aus Wales*. Das Mineral stammt aus dem Manganerz von der Benall-Mine bei Rhiw, Carnavonshire. Vf. schlagen den Namen Banalsit vor. Chem. Formel: BaNa₂Al₂Si₄O₁₆, Orthorhombisch, a = 8,50 Å, b = 9,97 Å, c = 16,73 Å, Raumgruppe Iba oder Ibam, spezif. Gewicht d¹⁶₄ = 3,06, Elementarzelle 4 BaNa₂Al₂Si₄O₁₆. Kristallflächen wurden nicht beobachtet, lediglich im Schlift ließen sich die Flächen (110) u. (001) nachweisen. Beiden läuft eine gute Spaltbarkeit parallel. Die opt. Achsenebene parallel (100), α = c, α = 1,5995 ± 0,0005,

$\beta = 1,5710 \pm 0,0005$, $\gamma = 1,5775 \pm 0,0005$ (Na-Licht), $2V = 41^\circ$. Der Banalsit kommt zusammen mit Tephroit, Alleghanyit, Jakobsit, Schwerspat u. Kalkspat in schmalen Gängen u. Aderchen in dunkelpurpurfarbenen Manganerzen vor. (Nature [London] 154. 336—37. 9/9. 1944. London, British Museum [Natural History], Dep. of Mineralogy.) RÖSING. 380

Frdr. Mogensen, *Ein neues schwedisches Eisenerzmineral*. Dünnschliffe u. Polierproben von Fe-Erz aus der Schäreninsel Ulvö in Angermansland zeigen, daß es sich um äußerst feingemischten Titanomagnetit mit größeren Ilmenitlamellen handelt. Das Erz läßt sich magnet. sehr leicht anreichern, wobei die Fe-Ausbeute 69—72, die Ti-Ausbeute 80—94% beträgt, V mit 93—99,9% Ausbeute gänzlich in das magnet. Konzentrat übergeht. Die Analyse der reinen magnet. Substanz ergibt: ca. 41 (%) Magnetit, 36 Ilmenit, 5—6 Fe-Vanadit, Chromit u. verschied. Spinelle, sowie einen Überschuß aus FeO + MgO von 17—18%. Hauptminerale sind Magnetit u. der Spinell Fe₂TiO₄. (Bl. Bergshandtering. Vänner 26. 128—35. 1943.) R. K. MÜLLER. 380

P. P. Budnikow und K. M. Schumkier, *Einfluß von Salzen auf die Mullit-Bildung in Tonen, Kaolin und synthetischen Massen*. Vff. bestimmten in Tonen, Kaolin u. synthet. Massen durch Lösen in 20%ig. H₂F₂, röntgenograph. u. mkr. Unters. die Bldg. von Mullit (I) in Abhängigkeit von der Temp. u. der Dauer des Brennens. Ferner prüften sie den Einfl. von verschied. Zusätzen u. stellten fest, daß 4% MnSO₄, 4% CuCl u. 4% MgCl₂ die I-Bldg. bes. stark begünstigen; z. B. wird die Temp. bei der die I-Bldg. beginnt, durch Zusatz von 4% CuCl von 1100 auf 900° herabgesetzt. Durch Zusatz von MnSO₄ u. Brennen bei 1500—1600° werden keram. Artikel von hoher chem. u. therm. Beständigkeit erhalten. (Журнал Прикладной Химии [J. appl. Chem.] 19. 1029—36. 1946. Inst. für physikal. Chem. der Akad. der Wiss. der UdSSR.) WIEDEMANN. 380

Sydney J. Johnstone, *Metalle des Empire*. Übersicht (2 Tabellen) über Erzvork. Darst. u. Verwendung der wichtigsten Metalle des Empire. (Chem. and Ind. 26/4. 1941; referiert nach Bull. Imp. Inst. 39. 152—60. April/Juni 1941.) GEHLEN-KELLER. 382

Lowell B. Moon, *Grundzüge der Erforschung von Minerallagerstätten*. Allg. Übersicht. (U. S. Bureau of Mines Inform. Circ. 7312; referiert nach Bull. Imp. Inst. 43. 316—22. Okt./Dez. 1945.) [GEHLEN-KELLER. 384

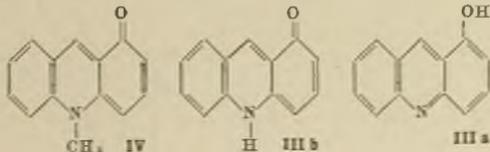
D. Organische Chemie.

D₁. Allgemeine und theoretische organische Chemie.

G. C. Eltenton, *Das Erkennen freier Radikale mit dem Massenspektrometer*. Die Prodd. einer therm. Rk. werden in die Ionisationskammer eines Massenspektrometers geleitet. Es wird von der Tatsache Gebrauch gemacht, daß das Ionisationspotential freier Radikale niedriger ist als das Ionisationspotential des gleichen Ions, wenn es durch Elektronenstoß aus dem Mol. entstanden ist. Die Meth. gestattet eine sehr schnelle Beobachtung von Radikalkonzentrationsschwankungen. Als Beispiel werden Beobachtungen am CH₃-Radikal angegeben. (J. chem. Physics 10. 403. Juni. 1942. Emeryville, Calif., Shell Development Co.) ROEDER. D 100

Børge Bak, *Die Potentialfunktion der Äthane*. Hergeleitet wurden die Gleichungen zwischen den Schwingungsfrequenzen von Äthan u. Hexadeuteroäthan u. den Kraftkonstanten der allg. quadrat. Potentialfunktion, u. zwar für D_{3d}- u. D_{3h}-Symmetrie des Moleküls. Für alle Kraftkonstanten der nicht degenerierten Klassen wurden numer. Werte gefunden, deren Richtigkeit auf zwei voneinander unabhängigen Wegen nachgeprüft werden konnte. Gezeigt wurde die Abhängigkeit dieser numer. Werte der Kraftkonstanten von den Frequenzahlen. Die von dem Vf. früher (C. 1946. I. 1692) bei seinen Unters. an HCN, CH₄ u. C₂H₂ gefundene „empir. Regel“ führt in dem vorliegenden Fall für die entarteten Klassen zu Irrtümern. (Kgl. danske Vidensk. Selsk., math.-fysiske Medd. 24. Nr. 1. 3—27. 1946. Kopenhagen, Univ., Kemiske Labor.) GOTTFRIED. D 118

Adrien Albert und L. N. Shorf, *Absorptionsspektren der Acridine*. 3. Mitt. *Die Oxyacridine*. (2. vgl. TURNBULL, J. chem. Soc. [London] 1945. 411.) Die Absorptionsspektren der 5 isomeren Monoxyacridine im sichtbaren u. UV-Gebiet bis 2500 Å werden in Lsgg. (A., Ae. u. A.-W.-Gemische) aufgenommen. Die Diskussion der Spektren ergibt, daß 1- u. 3-Oxyacridin (I u. II) in der Enolform vorliegen. Ihre Spektren sind in allen Lösungsmitteln identisch. 4-Oxyacridin (III) hat in absol. A. ein ähnliches Spektr., liegt also sicher in Enolform (IIIa) vor, während in wss. A. die Lsg. blau ist, auch die Spektren neue



Banden zwischen 5000 u. 6500 Å zeigen. In Analogie zur ebenfalls blauen Verb. IV wird III in wss. A. deshalb die Ketoform IIIb zugeschrieben. Das Spektr. von 2-Oxyacridin ist in absol. A. gemischt, enthält also Keto- u. Enolautomere. In einer Ae.-A.-Mischung 9:1 gelöst scheint die reine Enolform vorzuliegen. Das Spektr. von 5-Oxyacridin ist wesentlich verschieden von dem der anderen 4 Isomeren. Über seine Struktur wird deshalb nichts Definitives ausgesagt. (J. chem. Soc. [London] 1945, 760—63. Nov. Sydney, Univ.) A. REUTER. D 118

M. de Hemptinne, C. Velghe und R. van Riet, *Raman-Spektrum des leichten und der deuteriosubstituierten Vinylidenbromide*. Um die Gesetzmäßigkeiten der Schwingungsspektren von Äthylenderivv. zu studieren, wurden die vollständigen RAMAN-Spektren mit geschätzten Intensitäten von $H_2C=CBBr_2$, $HDC=CBBr_2$ u. $D_2C=CBBr_2$ vermessen. Mit Hilfe einer Spezialbeleuchtungseinrichtung für tiefe Temp. konnte die Polymerisation während der Aufnahmen verhindert werden. Die Spektren erlaubten eine vollständige Analyse aus den Frequenzen, Intensitäten u. dem Aussehen der Linien sowie die Zuordnung zu den 12 Eigenschwingungen der Moleküle. Schließlich konnten noch einige Kombinationslinien erklärt werden. (Bull. Cl. Sci., Acad. roy. Belgique [5] 30. 40—55. 1944. Louvain, Univ., Labor. de Phys. nucl. et moléc.) GOUBEAU. D 120

Marc de Hemptinne und C. Velghe, *Raman-Spektrum der deuteriosubstituierten Vinylbromide*. (Vgl. vorst. Ref.) Es werden die RAMAN-Spektren mit geschätzten Intensitäten von allen deuteriosubstituierten Vinylbromiden aufgenommen: $H_2C=CHBr$, $D_2C=CDBr$, $H_2C=CDBr$, $D_2C=CHBr$, $HDC=CHBr$ (Gemisch cis-trans) u. $HDC=CDBr$ (Gemisch cis-trans). Der Vgl. der Spektren aller untersuchten bromsubstituierten Äthylene gestattet für die meisten Linien der ersten vier Vinylbromide eine weitgehend gesicherte Zuordnung zu den Molekülschwingungen. Dagegen bereiten die wegen der cis-trans-Isomerie bes. zahlreichen Linien der beiden letzten Vinylbromide große Schwierigkeiten bei der Zuordnung, so daß diese nur ungefähr vorgenommen werden kann. Einige allg. Gesetzmäßigkeiten, bes. der Schwingungen des Broms bzw. der Gruppen $=CHBr$ u. $=CDBr$, lassen sich ableiten. (Bull. Cl. Sci., Acad. roy. Belgique [5] 30. 75—91. 1944.) GOUBEAU. D 120

M. de Hemptinne und Th. Doehaerd, *Die Raman-Spektren des Methylalkohols CH_3OH und des vollständig deuterierten Methylalkohols CD_3OD* . Durch Anregung im UV u. im Sichtbaren mit u. ohne Filter werden die RAMAN-Spektren von Methylalkohol u. CD_3OH mit geschätzten Intensitäten aufgenommen u. mit den Ergebnissen früherer Autoren verglichen. Die Zuordnung der beobachteten Frequenzen zu den theoret. möglichen Schwingungen der Moll. wird durchgeführt, ebenso die Berechnung der Kraftkonstanten. Dabei wird eine Potentialfunktion mit 5 Kraftkonstanten benutzt, die auch die Kopplung berücksichtigt, u. die bei der Berechnung der Frequenzen zu einer mittleren Genauigkeit von $\pm 0,5\%$ führt. Zum Schluß werden die Frequenzen u. Kraftkonstanten aller Methylhalogenide u. ihrer volldeuterierten Derivv. zusammengestellt. (Bull. Cl. Sci., Acad. roy. Belgique [5] 30. 189—99. 1944.) GOUBEAU. D 120

M. de Hemptinne und Théo Doehaerd, *Die Raman-Spektren von Verbindungen mit den gemischten Methyldradikalen CH_2D und CD_2H* . Die Berechnung der Schwingungsgleichungen für die gemischt deuterierten Monosubstitutionsprodd. des Methans der Formel $XCYZ_2$ stößt wegen der geringen Symmetrie auf Schwierigkeiten. Während die Berechnung der drei antisymm. Schwingungen sehr einfach ist, werden zur Berechnung der sechs symm. Schwingungen verschied. Rechenmethoden eingeführt. Mit Hilfe dieser Gleichungen u. bekannter Kraftkonstanten (vgl. vorst. Ref.) werden die Frequenzen für die entsprechenden Chlor-, Brom-, Jod- u. Oxyderivv. berechnet u. mit den experimentellen Werten verglichen, die aus den RAMAN-Spektren von Gemischen von CH_2DCI u. CHD_2Cl bzw. CH_2DBr u. CHD_2Br bzw. CH_2DJ u. CHD_2J u. von CH_2DOD entnommen werden. Die Übereinstimmung zwischen berechneten u. beobachteten Frequenzen darf als sehr gut bezeichnet werden, so daß die entwickelten Frequenzgleichungen auch die Verhältnisse in Moll. $XCYZ_2$ mit großer Genauigkeit beschreiben. Es wird zum Schluß eine Zusammenfassung aller an Schwingungsspektren von Methylderivv. gesammelten Erfahrungen wiedergegeben. (Bull. Cl. Sci., Acad. roy. Belgique [5] 30. 497—514. 1944.) GOUBEAU. D 120

Ernest A. Braude, *Untersuchungen über Lichtabsorption*. I. Mitt. *p-Benzochinone*. Gemessen wurde die Lichtabsorption von *p-Benzochinon* in einer Anzahl von Lösungsmitteln sowie von einer Reihe substituierter *p-Benzochinone* in *n*-Hexan u. Chlf. in dem Bereich von 2100—6000 Å. Diese Lsgg. waren in allen Fällen für wenigstens 24 Std. stabil. *p-Benzochinon* selbst zeigte drei Banden: eine Bande großer Intensität bei ca. 2450 Å ($\epsilon \sim 25000$), eine Bande mittlerer Intensität nahe 2850 Å ($\epsilon \sim 500$) u. eine aufgelöste Bande geringer Intensität nahe 4350 Å ($\epsilon \sim 20$). Die folgenden Substitutionsprodd. wurden untersucht: *Toluchinon*, *Äthyl-*, *n-Dodecyl-*, *n-Tetradecyl-*, *n-Hexadecyl-*, *n-Octa-*

decyl-, 2,3-Dimethyl-, 2,6-Dimethyl-, 2,5-Dimethyl-, 2-Methyl-5-isopropyl-, Trimethyl-, Tetramethyl-, 5-Methoxy-2-methyl-, 2,6-Dimethoxy-, Chlor-, 2,6-Dichlor-, 2,5-Dichlor-, Trichlor-, Tetrachlor-, Brom-, 2,6-Dibrom-, 2,5-Dibrom-, Tribrom-, Tetrabrom-, 2,5-Bis-dimethyl-amino- u. 2,5-Dianilino-p-benzochinon. Die Wellenlängen maximaler Absorption sowie die maximalen Extinktionskoeff. sind tabellar. u. zum Teil graph. wiedergegeben; graph. sind bes. die Einflüsse an verschied. Substituenten auf die Absorption dargestellt. (J. chem. Soc. [London] 1945. 490—97. Aug. London, Imperial Coll. of Sci. and Technol.)
GOTTFRIED. D 122

Ernest A. Braude und E. R. H. Jones, Untersuchungen über Lichtabsorption. 2. Mitt. 2,4-Dinitrophenylhydrazone. (1. vgl. vorst. Ref.) Untersucht wurden die Lichtabsorptionseigg. der 2,4-Dinitrophenylhydrazone (FF. in Klammern) folgender Carbonylverb. in A. u. Chlf. in dem Gebiet von 2200—5000 Å: Formaldehyd (166°), Acetaldehyd (167°), Propionaldehyd (156°), Butyraldehyd (167°), n-Heptylaldehyd (107°), Aceton (128°), Methyläthylketon (115°), Methylpropylketon (145°), n-Butylmethylketon (108°), Diäthylketon (155°), $CH_3COCH_2 \cdot CH_2 \cdot CH \cdot C(CH_3)_2$ (125°), $CH_3COCH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot H$ (205°), $HCO \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ (150°), $CH_3COCH_2 \cdot CO_2H$ (125°), Cyclopentanon (146°), Cyclohexanon (162°), Menthon (144°), Keton von JONES u. KOCH (C. 1942. II. 2139) (293°), Sitostanon (209°), $C_6H_5 \cdot CH(OH) \cdot CO \cdot CH_3$ (174°), $CH_3CO \cdot CO_2H$ (219°), $C_2H_5 \cdot CO \cdot CO_2H$ (191°), $(CH_3)_2CH \cdot CO \cdot CO_2H$ (194°), $CH_3 \cdot COCO \cdot (n)C_7H_7$ (107°), die Bis-2,4-dinitrophenylhydrazone $CH_3 \cdot COCH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_3$ (257°) u. $CH_3 \cdot COCO \cdot C_2H_5$ (280°); $CH_2 \cdot CH \cdot CHO$ (166°), $CH_3 \cdot CH \cdot CH \cdot CHO$ (190°), $(CH_3)_2C \cdot CH \cdot CHO$ (179°), $C_3H_7 \cdot CH \cdot C(C_2H_5) \cdot CHO$ (123°), Citral (125°), ungesätt. Aldehyd von HEILBRON, JOHNSON, JONES u. SPINKS (C. 1945. I. 169) (149 u. 165°), β -Cyclocitral (173°), Benzaldehyd (—), $(CH_3)_2C \cdot CH \cdot CO \cdot CH_3$ (200°), α -Jonon (138°), Acetyl- Δ^1 -cyclohexen (207°), Δ^1 -Cholestenon (233°), Δ^1 -Sitostenon (247°), Stigmastadienon (245°), Phenylmethylketon (249°), Benzoin (174°), $CH_2 \cdot CH \cdot C(CH_3) \cdot CH \cdot CHO$ (194°), $(CH_3)_2C \cdot CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)_2 \cdot CH \cdot CH \cdot CH \cdot CHO$ (132°), Furfuraldehyd (223°), Pseudonjonon (140°), β -Jonon (126°), Keton von HEILBRON, JOHNSON u. JONES (C. 1940. I. 856) (228°), $(CH_3)_2C \cdot CH \cdot CO \cdot CH \cdot C(CH_3)_2$ (108°), Benzophenon (238°), $CH_2 \cdot CH \cdot CH \cdot CH \cdot CH \cdot CH \cdot CHO$ (203°). Die gemessenen λ -Werte maximaler Absorption sowie die maximalen Extinktionskoeffizienten in beiden Lsgg. sind tabellar. zusammengestellt. Aus den Zusammenstellungen geht hervor, daß sich λ_{max} nicht nur mit der Anzahl (n) von Äthylenbindungen in dem Syst. $XNH \cdot N \cdot C \cdot [C \cdot C]_n$, wo X die 2,4-Dinitrophenylgruppe bedeutet, sondern auch mit dem Grad der Alkylsubstitution in den $XNH \cdot N \cdot C \cdot u. XNH \cdot N \cdot C \cdot C \cdot C$ -Systemen ändert. Die bathochromen Effekte einer konjugierten Äthylenbindung u. eines Alkylsubstituenten sind von der Größenordnung $+\Delta\lambda = 100$ —150 Å bzw. 50—100 Å. Der Einfl. der Änderung des Lösungsm. auf die Lage des Hauptmaximums ($\Delta\lambda = \lambda_{max}$ Chlf. $-\lambda_{max}$ A.) nimmt zu von $+\Delta\lambda = \sim 10$ bis ~ 100 Å mit n in dem Syst. $XNH \cdot N \cdot C \cdot [C \cdot C]_n$, während der Extinktionskoeff. ϵ sich nur wenig ändert. Dinitrophenylhydrazin selbst zeigt einen Lösungsmittelleffekt mit umgekehrtem Vorzeichen ($\lambda = -70$ Å). In den 2,4-Dinitrophenylhydrazonen von nicht konjugierten Carbonylverb. tritt durch den Ersatz der prim. Aminogruppe durch die $-N \cdot C <$ -Gruppe keine nennenswerte Änderung der Lichtabsorption ein. Die Phenylgruppen in 2,4-Dinitrophenylhydrazonen vom Typ $XNH \cdot N \cdot CC_6H_5$ erzeugen einen bathochromen Effekt von derselben Größe wie die einer Äthylenbindung im Gegensatz zu anderen konjugierten Systemen. Bisdinitrophenylhydrazone zeigen n. Absorption mit Ausnahme der α -Diketone, in denen Konjugation zwischen den zwei Hydrazonsystemen auftritt; hier nimmt λ_{max} beträchtlich zu. (J. chem. Soc. [London] 1945. 498—503. Aug.)
GOTTFRIED. D 122

H. N. Bose, Luminescenz einiger organischer Verbindungen bei Röntgenstrahlanregung. Zum Unterschied von den Modellvorstellungen für Kristallphosphore u. anorgan. Rein-
stoffleuchtstoffe, deren Mechanismus theoret. kurz behandelt wird, braucht die Theorie des festen Zustandes zur Erklärung des Leuchtens mol. Verb. etwas andere Vorstellungen. Es ist anzunehmen, daß die Breite der Banden in solchen Kristallen wie Anthracen, Naphthalin u. a. entsprechend den innermol. Kräften schmal sind. Daher sind die Abstände der niedrig erregten Terme ähnlich wie im Mol. selbst. Das bedeutet, daß die organ. Kristalle mehr die Eig. ihrer freien Moll. behalten. Es sollten indessen zusätzliche Niveaus unterhalb des Ionisationskontinuums existieren, die dem Übergang eines Elektrons von einem zum anderen Mol. entsprechen. Die Absorptions- u. Leitfähigkeitsmessungen an diesen Kristallen sind bisher unzureichend, um die organ. Fluoreszenzstoffe in eine der Gruppen der Kristallphosphore einzureihen. Es werden daher spektroskop. Unters. organ. Stoffe bei Erregung mit Röntgenstrahlen ausgeführt, da die Röntgenstrahlung zur Unters. fester Stoffe bes. geeignet ist. Zum Unterschied von UV-Anregung, die unter Umständen auch in Fil. u. Schmelzen zur Lichtemission führt, ist Röntgenstrahlanregung nur bei Kristallen möglich. Die experimentellen Ergebnisse der Messung der Fluoreszenzspektren

von *Naphthalin* (I), *Anthracen* (II), *Diphenyl* (III), *Phenanthren* (IV) u. *Naphthylamin* (V) bei Erregung mit Röntgenstrahlen (30–35 kV, 5 mAmp) ergeben, daß sie gegenüber den UV-erregten Spektren ganz anderer Art sind. Bei I wurden Emissionsmaxima bei 5341, 4939, 4638, bei II solche bei 5709, 5324, 4966, bei III Banden um 5370, 4919, 4602, 4325, 4170, bei IV Maxima bei 4919, 5592, 4345 Å u. bei V ein Kontinuum über das ganze Sichtbare gemessen. I m allg. ist eine Rotverschiebung bei Röntgenstrahlanregung festzustellen. Bemerkenswert ist noch eine Gelbverfärbung einiger Kristalle, sowie das Ausbleiben jeglichen Nachleuchtens. (Proc. nat. Inst. Sci. India 11. 152–56. 30/6. 1945. Calcutta, Univ. Coll. of Sci., Dep. of Physics.)

RUDOLPH. D 125

R. Audubert und A. Astaix, *Elektrolyse der Buttersäure*. Unterwirft man eine Lsg. einer organ. Säure der Elektrolyse, so erhält man im allg. an der Anode einen durch Verschmelzung von 2 Säuremoll. u. Austritt von 2 Moll. CO₂ gebildeten KW-stoff: 2RCOO = RR + 2CO₂. Aus Buttersäure muß unter diesen Umständen C₆H₁₄ entstehen, was die Vers., die im einzelnen beschrieben werden, bestätigen. Das neben C₆H₁₄ entstehende Gas enthält 53–69% CO₂ u. 8–18% Äthylenverbindungen. Die besten Ausbeuten erhält man bei Verwendung von Lsgg. von Buttersäure oder ihres Na-Salzes in dest. W. u. von Pt-Elektroden; Elektroden aus Au, Pb, Fe, nichtrostendem Stahl liefern mittelmäßige oder negative Ergebnisse; Kohleelektroden liefern zwar C₆H₁₄, werden aber infolge Polarisation unbrauchbar. Fe(III)-Salze haben keinen, MnSO₄ einen negativen Einfl. auf die Ausbeute. (J. Chim. physique Physico-Chim. biol. 41. 187–91. 1944. Paris, École prat. des Hautes Études, Labor. de Chim. Phys. et d'Électrochim.)

WESLY. D 141

B. Breyer, G. S. Buchanan und H. Duwell, *Die Reduktionspotentiale von Acridinen in Beziehung zu ihrer antiseptischen Wirksamkeit*. Acridin (I) u. dessen Derivv. werden an der Hg-Tropfelektrode in zwei gleich hohen Stufen reduziert. Da bei jeder Stufe je ein H-Atom aufgenommen wird, muß die erste Stufe der Bldg. eines Monohydroacridinradikals u. die zweite Stufe der Weiterred. zu einem Dihydroacridin zugeschrieben werden. Bei den meisten der untersuchten Verbb. besteht im mol. Konzentrationsbereich von 10⁻⁵ bis 10⁻³ Proportionalität zwischen Diffusionsstrom u. Konzentration. Lediglich bei I u. dem 4-Aminoderiv. ist die Proportionalität nur im mol. Bereich von 10⁻⁵ bis 10⁻⁴ erfüllt. Oberhalb einer mol. Konz. von 10⁻⁴ treten wesentliche Veränderungen des polarograph. Kurvenbildes ein. Es erscheint eine dritte Stufe u. die beiden Anfangsstufen ändern sich in Lage u. Höhe. Es wird vermutet, daß in mol. Konz. über 10⁻⁴ eine intermediäre Verb. aus dem Acridin u. dem in der ersten Stufe gebildeten freien Radikal entsteht. — Die Halbstufenpotentiale der Stufen von I. 1-, 2-, 3-, 4- u. 5-Aminoacridin, 2,8-Diaminoacridin, 2,8-Diamino-10-methylacridinbromid, 2-Chlor-8-aminoacridin, 3-Oxyacridin, Acridin-3-sulfonsäure u. Acridon wurden bei verschied. pH-Werten (2, 4, 5,5, 7,3, 9 u. 11,8) gemessen. Es zeigt sich, daß ein deutlicher Zusammenhang zwischen den Reduktionspotentialen u. der chemotherapeut. Wirksamkeit der einzelnen Verbb. besteht: Diejenigen Substanzen, bei denen das Halbstufenpotential der ersten Stufe bei pH 7,3 negativer als -0,400 V (gegen die Normalwasserstoffelektrode) ist, sind biol. am wirksamsten. Die Reihenfolge der Reduktionspotentiale läuft jedoch nicht parallel mit der bakteriolog. Wirkung. Die biol. Wirksamkeit wird also nicht durch eine einzige physikal. oder chem. Eig. bestimmt, sondern ist das Ergebnis der Summe von verschied. Eigenschaften. Die Messungen beweisen aber, daß die akt. Acridinverb. so negative Reduktionspotentiale haben, daß sie unter den im lebenden Organismus vorliegenden Bedingungen nicht red. werden können. (J. chem. Soc. [London] 1944. 360–63. Aug. Sydney, Univ.)

FORCHE. D 142

J. N. Brønsted und Jergen Koefoed, *Die thermodynamischen Eigenschaften von Paraffingemischen*. 1. Mitt. Die Dampfdrucke der aus einem flüchtigen u. einem nichtflüchtigen Paraffin bestehenden bin. Gemische werden experimentell bestimmt u. Ausdrücke entwickelt, die die Aktivitätskoeffizienten als Funktion der Zus. wiedergeben. Die Dämpfe der KW-stoffe gehorchen der Beziehung $p(v + \Delta) = RT$. Unter Berücksichtigung dieser Gleichung wird folgender Zusammenhang zwischen dem Aktivitätskoeff. f_1' , der bei Anwendbarkeit des idealen Gasgesetzes auf die Gemische gelten würde, u. dem wahren Aktivitätskoeff. f_1 abgeleitet: $\ln f_1 = \ln f_1' + (\Delta/RT) \cdot p_{1(0)} \cdot x_2$, wobei $p_{1(0)}$ den Dampfdruck der reinen flüchtigen Komponente u. x_2 den Molenbruch der nichtflüchtigen Komponente bedeuten. Untersucht werden die Systeme *Hexan-Cetan*, *Heptan-Cetan* u. *Hexan-Dodecan*. Die Theorie der Kongruenz setzt voraus, daß die thermodynam. Eig. eines Gemisches n. Paraffine durch den Index v bestimmt sind, der definiert ist als $v = x_1 v_1 + x_2 v_2 + \dots$, wobei x die Molenbrüche u. v_1 die Zahl der C-Atome der i-ten Komponente bedeuten. Hiermit lassen sich die Aktivitätskoeffizienten der untersuchten Systeme, d. h. solcher mit 6–16 C-Atomen, durch die Beziehung $\log f_1 = B(v - v_1)^2$ ausdrücken, wobei B bei 20° den Wert -0,00048 hat. Für die Aktivitätskoeffizienten $f_1' = p_1/p_{1(0)} \cdot x_1$

werden für die untersuchten Gemische gefunden: $\log f'_{6(16)}$ (Hexan in Cetan) = $-0,048 x_{16(6)}^2 - 0,0060 x_{16(6)}$; $\log f'_{7(16)} = -0,040 x_{16(7)}^2 - 0,0031 x_{16(7)}$; $\log f'_{6(12)} = -0,0175 x_{12(6)}^2 - 0,0060 x_{12(6)}$. (Kgl. danske Vidensk. Selsk., math.-fysiske Medd. 22. 1—32. 1946. Kopenhagen.)
SCHÜTZA. D 150

Russell B. Scott, W. Julian Ferguson und Ferdinand G. Brickwedde, *Thermodynamische Eigenschaften von cis-Buten-(2) von 15—1500° K.* Es wurden von 99,94% reinem cis-Buten-(2) (I) die spezif. Wärme des festen u. fl. Zustands von 15—300° K, die Schmelzwärme beim Tripelpunkt, die Tripelpunkttemp. u. die Verdampfungswärmen bei verschied. Temp. zwischen 246 u. 293° K sowie der Dampfdruck von 200—296° K gemessen. Mit diesen experimentellen Daten, die tabellar. u. zum Teil graph. wiedergegeben sind, wurde die Siedetemp., das Vol. des gesätt. Dampfes, die Enthalpie u. Entropie der festen Substanz u. der Fl. von 0—300° K sowie die Enthalpie, Entropie u. spezif. Wärme des Dampfes im idealen Gaszustand von 245—300° K berechnet. Aus spektroskop. Daten wurden die thermodynam. Funktionen für I im idealen Gaszustand von 300—1500° K errechnet. Kurz angegeben sind thermodynam. Daten für die cis-trans-Isomerisation von Buten-(2). (J. Res. nat. Bur. Standards 33. 1—20. Juli 1944.)
GOTTFRIED. D 152

Thor R. Rubin, Blaine H. Levedahl und Don M. Yost, *Die Wärmekapazität, Umwandlungswärme, Verdampfungswärme, Dampfdruck und Entropie von 1.1.1-Trichloräthan.* Es wurde zuerst die Wärmekapazität von festem u. fl. 1.1.1-Trichloräthan (I) in einem adiab. Colorimeter in dem Temperaturbereich von ca. 15—260° K gemessen. Der F. von I wurde zu $240,2 \pm 0,5^\circ$, der Umwandlungspunkt zu $224,20 \pm 0,03^\circ$ bestimmt. Die Umwandlungswärme ergab sich zu 1786 ± 2 cal/Mol, die Schmelzwärme zu 450 ± 300 cal/Mol. Die Verdampfungswärme bei $286,53^\circ$ K u. $7,686$ cm Druck wurde im Mittel zu 7962 ± 12 cal/Mol. bestimmt. Die Dampfdruckdaten für den Temperaturbereich von $267,796$ — $290,083^\circ$ K genügen der Gleichung $\log P_{\text{cm}} = -(1729/T) + 6,92013$. Die Entropie des idealen Gases bei 1 at ist bei $286,53^\circ$ K $76,22 \pm 0,16$ cal/Grad/Mol. u. bei $298,16^\circ$ K $76,97 \pm 0,16$ cal/Grad/Mol. Die Entropie von fl. I bei $298,16^\circ$ K ist $54,37 \pm 0,11$ cal/Grad/Mol. (J. Amer. chem. Soc. 66. 279—82. Febr. 1944. Ithaca, N. Y., Cornell Univ., Chem. Dep.)
GOTTFRIED. D 152

George Thomson, *Sterische Hinderung der Resonanz. 1. Mitt. Die Dichlornitrobenzole.* Ster. Hinderung der Resonanz sollte Einfl. auf die verschied. physikal. Eigg. haben. Vf. prüft diese Annahme, indem er für die 6 isomeren Dichlornitrobenzole, nämlich für 3.4- (I), 3.5- (II), 2.3- (III), 2.4- (IV), 2.5- (V) u. 2.6 (VI)-Dichlornitrobenzol, folgende Eigg. mißt: Mol.-Refr. (MR), mol. Lösungsvol. (MV), Parachor (P) aus D. u. Oberflächenspannung bei 100° u. Dipolmoment (μ). Im allg. zeigen sich die erwarteten Effekte: MV u. P steigen, MR fällt mit wachsender ster. Hinderung der Resonanz der Nitrogruppe, also in der Reihe I, II \leq III, IV, V \leq VI. Bei MV u. P als Volumengrößen kann man dabei zur Erklärung annehmen, daß die Nitrogruppe bei Resonanzhinderung einen größeren Platzbedarf hat, bei MR ist der Abfall arom. \rightarrow aliph. NO₂-Gruppe bekannt. Bei VI sind die Werte für die NO₂-Gruppe mit denen bei den Nitroparaffinen vergleichbar. Andere Erklärungsmöglichkeiten für diese Effekte (Einfl. der Nitrogruppe auf andere Gruppen) können widerlegt werden. — Die Auswertung der μ -Werte ist schwieriger, da eine exakte Berechnung mit Berücksichtigung der induktiven Wrkg. der Substituenten aufeinander, aber ohne Berücksichtigung von Resonanzhinderung, nicht möglich ist. Vf. berechnet seine Vergleichswerte unter Benutzung der μ -Größen von C₆H₅NO₂, den Monochlornitrobenzolen u. den Dichlorbenzolen. Die ster. Hinderung der Resonanz bei VI macht sich beim Vgl. mit dem Meßwert hier nicht bemerkbar; mit Ausnahme der p-substituierten Verbb. I u. IV, bei denen die gemessenen μ niedriger sind als die berechneten, u. von II, wo das Umgekehrte der Fall ist, stimmen Meß- u. Vergleichswerte gut überein. (J. chem. Soc. [London] 1944. 404—08. Aug. Glasgow, Univ.)
KRESSE. D 184

George Thomson, *Sterische Hinderung der Resonanz. 2. Mitt. Die m-Xylidine und N,N-Dimethyl-m-xylidine.* (1. vgl. vorst. Ref.) Auch bei den m-Xylidinen u. bes. bei ihren N,N-Dimethylderivv. macht sich die ster. Hinderung der Resonanz in den physikal. Eigg. bemerkbar. Vf. hat die Mol.-Refr. (MR), mol. Lösungsvoll. (MV) in Benzollsg. u. die Parachor (P)-Werte für m-2-Xylidin (I), m-4-Xylidin (II), m-5-Xylidin (III), N,N-Dimethyl-m-2-xylidin (IV), N,N-Dimethyl-m-4-xylidin (V) u. N,N-Dimethyl-m-5-xylidin (VI) bestimmt. I besitzt eine etwas kleinere MR als II u. III, die Werte sind jedoch nicht sehr unterschiedlich, dagegen zeigen IV u. V genau wie die Dichlornitrobenzole (vgl. vorst. Ref.) mit ster. Resonanzhinderung abnorm kleine Werte. Auch bei den MV zeigt sich der zu erwartende Einfl. o-ständiger Gruppen, hier steigen die Werte in der Folge VI < V < IV, sie sind fast ident. mit den Mol.-Voll. der reinen Fl. bei der gleichen Temperatur. Dagegen zeigen die P nicht den bei den Dichlornitrobenzolen beobachteten Gang, unabhängig von der Temp. fallen die Werte in der Folge VI > V > IV, statt mit steigender Resonanzhinderung zu

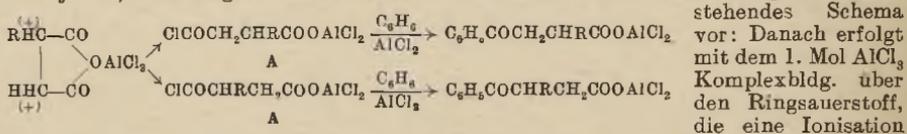
wachsen. Grund dafür könnte sein, daß die Vorstellung von P als einem Maß für das Vol. falsch ist, andererseits weist Vf. darauf hin, daß für 2 andere Volumengroßen, MR u. MV, der Gang bei Stellungsisomeren auch invers ist. (J. chem. Soc. [London] 1944. 408—10. Aug.)

KRESSE. D 184

M. Ganguly, *Über die Extrainterferenzen in den Laue-Diagrammen von m-Dinitrobenzol*. Untersucht wurden die auf LAUE-Diagrammen von m-Dinitrobenzol auftretenden Extrainterferenzen. Die Richtungen der Maxima in den Interferenzen bilden mit dem einfallenden Strahl einen Winkel, der doppelt so groß ist wie der BRAGG-Winkel für diejenige Fläche, die die Extrainterferenz für die charakterist. Strahlung erzeugt. Die Richtung dieses Maximums liegt auch in der Einfallsebene. Die maximalen Intensitäten fallen scharf ab mit zunehmendem Δ , der Differenz zwischen dem Einfallswinkel u. dem BRAGG-Winkel. Die Interferenzen sind stark diffus u. ihre Halbwertsbreiten in radialer u. transversaler Richtung weichen voneinander ab. Die Halbwertsbreiten ändern sich langsam mit Δ ; bei einigen Interferenzen sind sie prakt. unabhängig von Δ . (Proc. nat. Inst. Sci. India 8. 389—95. 23/12. 1942. Dacca, Univ.)

GOTTFRIED. D 195

M. A. Saboor, *Der Mechanismus der Kondensation von mono- und disubstituierten Bernsteinsäureanhydriden mit aromatischen Kohlenwasserstoffen unter den Bedingungen der Friedel-Crafts-Reaktion*. Nach früheren Unterss. des Vf. (vgl. C. 1945. I. 1118) geben monosubstituierte Bernsteinsäureanhydride (I) bei Behandlung mit AlCl_3 u. Bzl. α -substituierte Benzoylpropionsäuren (II) u. daneben auch β -substituierte II; asymm. disubstituierte I dagegen bilden immer α,α -disubstituierte II. Diese Regel ist auch bei der Kondensation von Cyclopentan-1-carbonsäure-1-essigsäureanhydrid mit Bzl. in Ggw. von AlCl_3 nach SEN-GUPTA (J. Ind. chem. Soc. 11. [1934.] 392) im Gegensatz zu der Annahme dieses Vf. gültig, es entsteht 1.1-Tetramethylen-2-benzoylpropionsäure (III), was Vf. durch Rk. des Prod. mit CH_3COCl beweist. Dabei entsteht γ -Phenyl- α -tetramethylen- Δ^{β} -butyrolacton (IV), was bei der von SEN-GUPTA angenommenen Struktur (1-Benzoylcyclopentan-1-essigsäure) nicht möglich wäre. — Für den Mechanismus dieser Rkk. schlägt Vf. neben-



der α -H-Atome bewirkt. Der ionisierte Komplex lagert sich in die offenen Verbb. A bzw. A' um, wobei das Cl vorzugsweise in die Nachbarstellung zu dem C-Atom geht, das die größte Zahl ionisierbarer H-Atome besitzt. A bzw. A' reagieren dann mit mehr AlCl_3 u. dem arom. KW-stoff zu den II-Verbindungen. Der Mechanismus erklärt den großen Verbrauch an AlCl_3 , die Mengenverhältnisse der Isomeren bei den II u. den günstigen Einfl. polarer Lösungsmittel auf die Ausbeute an α -substituierten II. Den Komplex aus AlCl_3 u. asymm. Dimethylbernsteinsäureanhydrid (V) konnte Vf. aus Ligroin isolieren, mit Methanol gibt dieser Komplex den Halbester $\text{CH}_3\text{OOCCH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{COOH}$ in Übereinstimmung mit der aufgestellten Theorie. — Cyclopentan-1-[α -oxystryryl]-1-carbonsäurelacton (IV), $\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{O}_8$, aus III mit CH_3COCl , Platten aus Ligroin, F. 50—51°, 1-Benzoylcyclopentan-1-essigsäure, Methylester, $\text{C}_{15}\text{H}_{16}\text{O}_3$, aus Cyclopentan-1-carbonsäurechlorid-1-essigsäuremethylester mit Bzl. u. AlCl_3 , Kp.₁₁ 190°; gibt kein Semicarbazon oder 2.4-Dinitrophenylhydrazon; freie Säure, $\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{O}_3$, Prismen aus Äthylacetat, F. 120°. — β -Benzoyl- α -phenylpropionsäure (VI), aus Phenylbernsteinsäureanhydrid, Bzl. u. AlCl_3 u. fraktionierte Kristallisation der Prodd. aus Bzl. + A., 1. Fraktion, F. 169°; letzte Fraktion VI, F. 154°. — Vf. konnte seine früheren Beobachtungen, daß tert. Säurechloride während der FRIEDEL-CRAFTS-Rk. CO abspalten, bei der Rk. des Halbesterchlorids von V mit Bzl. u. AlCl_3 erneut bestätigen. Hier entstand β -Phenylisovaleriansäure, $\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{O}_3$, Prismen aus Ligroin, F. 59°; Methylester, Kp.₁₀ 122°. (J. chem. Soc. [London] 1945. 922—25. Dez. Dacca, Univ.)

KRESSE. D 221

H. A. Krebs und J. C. Speakman, *Dissoziationskonstante, Löslichkeit und der p_H -Wert des Lösungsmittels*. Zur Ermittlung der Löslichkeit von Sulfonamiden in Pufferlösng. bei verschied. p_H -Werten wurde die Gleichung $\log(S/S^0 - 1) = p_H - pK_a$ verwendet. Da dasselbe Verf. mit einigen Abwandlungen auch auf wenig lösl. Basen angewandt werden kann, wird eine amphotere Verb., Sulphadiazin (F. 256°), gemessen. (J. chem. Soc. [London] 1945. 593—95. Sept. Sheffield, Univ., Dep. of Biochem. and of Chem.)

GEHLEN-KELLER. D 224

P. B. D. de la Mare, R. A. Scott und P. W. Robertson, *Die Kinetik der Halogenaddition an ungesättigte Verbindungen*. 7. Mitt. Bromaddition in Tetrachlorkohlenstoff, Chlorbenzol und Chloroform. (Vgl. C. 1944. I. 854.) Vf. haben die Bromierung von Allylbenzoi (I) in verschied. Lösungsmitteln kinet. untersucht. Nach ihren Ergebnissen erfolgt

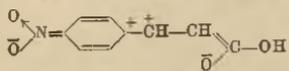
die Bromierung in CCl_4 zugleich in einer homogenen Rk. von hoher Ordnung u. in einer heterogenen Rk. niedrigerer Ordnung. Die letzte gewinnt bei Konzentrationsverringering an Bedeutung, sie ist abhängig von der Polarität der Oberfläche u. wird daher durch polare Stoffe wie BaSO_4 , MnO_2 oder PbO_2 stark beschleunigt. Die beobachtete hohe Ordnung der homogenen Rk. läßt sich nicht auf Verzweigungen in Reaktionsketten oder Autokatalyse zurückführen, HBr als möglicher Katalysator ist am Ende der Rk. nicht nachzuweisen. Der Temperaturkoeff. dieser Rk. ist ungefähr gleich 1,20, hemmt die Rk., durch W. wird sie beschleunigt. — In den polaren Lösungsmitteln Chlorbenzol u. Chlf. tritt die Oberflächenkatalyse nur bei Zusatz stark polarer Stoffe (BaSO_4) in Erscheinung, sonst erfolgt die Bromierung in einer termol. homogenen Rk., die Reaktionsordnung sinkt bei Konzentrationserniedrigung auf 2. O_2 u. W. haben hier keinen katalyt. Einfl., dagegen wirkt J_2 beschleunigend. — Das Geschwindigkeitsverhältnis der Bromierungen von I u. Zimtsäure ist bei unabhängiger Bromierung 1240:1, bei gleichzeitiger Rk. 7:1, Vff. nehmen daher eine Induktionswrkg. der schnelleren Bromierung von I auf die langsamere Rk. von Zimtsäure an. — Auf Grund ihrer Ergebnisse nehmen Vff. bei der Rk. Ketten-Rkk. mit aktivierten Moll. an: $\text{A} + \text{Br}_2 \rightarrow \text{A}, \text{Br}_2$; $\text{A}, \text{Br}_2 + \text{Br}_2 \rightarrow \text{A}, \text{Br}_2 + \text{Br}_2^*$; $\text{A} + \text{Br}_2^* \rightarrow \text{A}, \text{Br}_2^*$; $\text{A}, \text{Br}_2^* + \text{Br}_2 \rightarrow \text{A}, \text{Br}_2 + \text{Br}_2^*$ usw. Dafür sprechen die Inhibitorwrkg. von O_2 u. der Induktionseffekt. Der niedrige Temperaturkoeff. der homogenen Rk. (in Chlorbenzol = 1) wird durch die Annahme erklärt, daß die Reaktionswärme der Gleichgewichts-Rk. $\text{A} + \text{Br}_2 \rightleftharpoons \text{A}, \text{Br}_2$ gleich ist der Aktivierungsenergie der irreversiblen Bromierung $\text{A}, \text{Br}_2 + \text{Br}_2 \rightarrow \text{A}, \text{Br}_2 + \text{Br}_2^*$ (J. chem. Soc. [London] 1945. 509—12. Aug. Wellington, N. Z., Victoria Univ. Coll.)

KRESSE. D 225

P. B. D. de la Mare und P. W. Robertson, *Die Kinetik der Halogenaddition an ungesättigte Verbindungen*. 8. Mitt. α,β -ungesättigte Aldehyde. (7. vgl. vorst. Ref.) Addition von Cl_2 oder Br_2 an Zimtaldehyd (I), Crotonaldehyd (II) u. Acrolein (III) in Eisessig wird durch Säuren ($\text{HClO}_4 > \text{H}_2\text{SO}_4 > \text{HNO}_3$) katalysiert, die Geschwindigkeiten der unkatalysierten Rk. folgen in der Reihenfolge $\text{I} < \text{II} < \text{III}$. Vff. nehmen deshalb für diese Addition einen nucleophilen Mechanismus an, bei dem zuerst ein Proton addiert wird, z. B. $\text{CHR} = \text{CH} \cdot \text{CHO} + \text{H}^+ \rightleftharpoons \overset{+}{\text{C}}\text{HR} = \text{CHCHOH}$. Die weiteren Stufen der Rk. sind nach ihren Ergebnissen dann $\overset{+}{\text{C}}\text{HR} = \text{CHCHOH} + \text{Br}_2 \rightleftharpoons (\text{CHR} = \text{CHCHO}, \text{Br}_2) + \text{H}^+$; $(\text{CHR} = \text{CH} \cdot \text{CHO}; \text{Br}_2) \rightarrow \text{CHRBr} - \text{CHBr} \cdot \text{CHO}$. Die Folgerungen aus diesem Mechanismus — weniger bedeutungsvolle Katalyse durch H^+ bei Erhöhung der H^+ -Konz.; größere Bromierungsgeschwindigkeit bei den stark elektronenanziehenden Aldehyden im Vgl. zu den entsprechenden Carbonsäuren, schnellere Rk. von Br_2 als von Cl_2 , keine Photosensibilisierung (beides im Gegensatz zu elektrophilen Rkk.) — stehen in Übereinstimmung mit der Erfahrung, HCl u. HBr beschleunigen die Rk. stärker als erwartet. Vff. führen dies auf die theoret. mögliche Bldg. von HBr_3 , HClBr_2 bzw. HCl_3 -Komplexen zurück, die stark aktivierend wirken. W. verlangsamt die durch Säuren katalysierte nucleophile Addition, bei Ggw. von 5% W. in der Essigsäure erfolgt dann die Rk. nach einem elektrophilen Mechanismus, sie wird durch weiteren Wasserzusatz beschleunigt. Auch Na-Acetat wirkt ähnlich. Infolge der Hinderung der H^+ -Katalyse folgt die Addition wieder dem elektrophilen Mechanismus, wie die Reihenfolge der Reaktionsgeschwindigkeiten, $\text{I} > \text{II} > \text{III}$, zeigt. (J. chem. Soc. [London] 1945. 888—91. Dez.) KRESSE. D 225

I. Hartman und P. W. Robertson, *Die Kinetik der Halogenaddition an ungesättigte Verbindungen*. 9. Mitt. Nitrozimtsäuren. (8. vgl. vorst. Ref.) *o*-, *m*- u. *p*-Nitrozimtsäuremethylester addieren Cl_2 in Eisessig langsamer als Zimtsäuremethylester selbst. Die Rk. folgt einem elektrophilen Mechanismus, die Reihenfolge der Reaktionsgeschwindigkeiten der einzelnen Isomeren ist $\text{m} > \text{p} > \text{o}$. Vff. erklären dies durch die Elektronenanziehung durch die Nitrogruppe; während in *m*-Stellung nur der induktive Effekt wirksam ist, spielen bei den *o*- u. *p*-Isomeren auch Resonanzstrukturen eine Rolle, die das α -C-Atom neben der Doppelbindung positivieren. Bei der *o*-Verb. wird die Geschwindigkeit weiter durch ster. Hinderung herabgesetzt. Bei der *trans*-Halogenaddition an olefin. Bindungen erfolgt beim Eintritt des 2. Halogenatoms eine WALDENSche Inversion, die aber durch die *o*-Nitrogruppe gehindert wird. Vff. erklären auch die niedrige Geschwindigkeit der Halogenaddition an Cumarin durch ster. Hinderung u. bringen aus der Literatur weitere Beispiele. Cl-Substitution sollte dabei unbeeinflusst bleiben; Vff. prüfen dies bei der Rk. von Diphenyl u. *o*- u. *p*-Nitrodiphenyl mit Cl_2 nach; die Geschwindigkeiten sind hier für beide Isomere annähernd gleich. — HBr -Addition an die untersuchten Ester erfolgt wegen der Positivierung des α -C-Atoms nach einem nucleophilen Mechanismus wie bei Acrylsäure, die Rk. wird im Verhältnis zum unsubstituierten Ester viel stärker durch HBr katalysiert. Die Reihenfolge der Geschwindigkeiten ist wieder $\text{m} > \text{p} > \text{o}$, es gelten die gleichen Gründe wie oben. Auch bei den freien Säuren erfolgt die Br_2 -Addition

in Eisessig-HBr nucleophil, die Geschwindigkeiten sind geringer als bei Acrylsäure, was Vff. durch ungünstige Resonanzstrukturen wie nebenst. erklären. Ebenso ist auch die niedrigere Bromierungsgeschwindigkeit von Maleinsäure im Vgl. zu Acrylsäure u. von trans-Crotonsäure im Vgl. zu trans-Glutaconsäure (vgl. 5. Mitt., J. chem. Soc. [London] 1945. 129) zu erklären. — Wird an Stelle der NO₂-Gruppe



eine Methylgruppe in p-Stellung in die Zimtsäure eingeführt, so ist die Bromierungsgeschwindigkeit im Verhältnis zur unsubstituierten Säure höher, da hier die CH₃-Gruppe Elektronen zur Verfügung stellt u. so das α-C-Atom negativiert. (J. chem. Soc. [London] 1945. 891—93. Dez.)
KRESSE. D 225

Milton H. Feldman, Milton Burton, John E. Ricei und Thomas W. Davis, *Bestimmung der freien Radikale bei der Photolyse des Acetons*. Untersucht wurde die photochem. Zers. von Aceton in Dampfform bei Drucken von 0,5; 2,1; 4,4 u. 11,5 mm Aceton u. Temp. von 0,45; 60; 80 u. 100°. Die anregende Strahlung hatte die Wellenlänge 2537 u. 3130 Å. Zum Nachw. u. zur Best. von freien CH₃-Radikalen wurde das belichtete Gas über Pb-Spiegel geleitet. Hierauf wurde der Gasstrom durch ein Kondensationsgefäß geleitet, das mit fl. N₂-gekühlt war. Das nicht kondensierte Gas wurde abgepumpt u. gasanalyt. auf CO untersucht. Gefunden wurde, daß ungefähr ein CH₃-Radikal gebildet wird pro je 4 Mol gebildetes CO, wobei das tatsächliche Verhältnis von der Temp. u. dem Druck abhängig ist. Relativ mehr freie Radikale werden bei 100° als bei tieferen Temp. gebildet; ebenso werden mehr bei niederen als bei höheren Drucken gebildet. Es wird der folgende Reaktionsmechanismus vorgeschlagen: CH₃COCH₃ + hν → CH₃COCH₃*, CH₃COCH₃* → CH₃CO + CH₃, CH₃COCH₃ + M → CH₃COCH₃** + M, CH₃COCH₃** → C₂H₆ + CO, CH₃COCH₃* $\xrightarrow{\text{Wand}}$ C₂H₆ + CO u. CH₃COCH₃* → CH₃COCH₃. (J. chem. Physics 13. 440—47. Okt. 1945. New York, N. Y., Univ., Dep. of Chem.)
GOTTFRIED. D 226

Choh Hao Li, *Der katalytische Effekt von Acetat- und Phosphatpuffer auf die Jodierung des Tyrosins*. Die Jodierung von Tyrosin (I) zu Dijodtyrosin wird durch Acetat- u. Phosphatpufferlsg. katalyt. beschleunigt; Vf. zeigt, daß die Rk. in Ggw. von Phosphatpuffer dem Ausdruck $k_2 = 10^8 \cdot (\text{OH}^-) + 150 \cdot (\text{HPO}_4^{2-}) + 12 \cdot (\text{H}_2\text{PO}_4^-)$ gehorcht. Für die Erklärung der Rk. zwischen I u. Jod in Ggw. von Acetatpuffer nimmt Vf. die intermediäre Bldg. eines komplexen Acetatansions [CH₃C(OH)O₂]⁻ an. Er zeigt weiter, daß der katalyt. Effekt nur durch Anionen verursacht wird u. in folgender Reihe abnimmt: CH₃C(OH)O₂⁻ > OH⁻ > HPO₄²⁻ > H₂PO₄⁻, u. so etwa mit der Basizität dieser Ionen übereinstimmt. (J. Amer. chem. Soc. 66. 228—30. Febr. 1944. Berkeley, Calif., Univ., Inst. for exp. Biol.)
ZIMMER. D 227

D₂. Präparative organische Chemie. Naturstoffe.

G. Dupont und R. Loequin, *Vorschlag zur Nomenklatur polycyclischer Systeme*. (Ann. Chimie [12] 1. 659—748. Nov./Dez. 1946.)
SCHICKE. 450

M. S. Kharasch, Frances Engelmann und W. H. Urry, *Faktoren, die den Verlauf und den Mechanismus von Grignard-Reaktionen bestimmen*. 12. Mitt. *Der Effekt von Cobaltchlorid auf die Reaktion von Methylmagnesiumbromid mit alicyclischen Chloriden*. (11. vgl. C. 1945. II. 775.) Entsprechend einem früher (C. 1945. II. 774) mitgeteilten Verf. wird die Einw. von CH₃MgBr auf Bornylchlorid (I), Isobornylchlorid (II) u. cis- u. trans-2-Methylcyclohexylchlorid (III u. IV) in Ae. in Ggw. von CoCl₂ untersucht. Dabei wurde gefunden, daß die n. Kondensation außerordentlich langsam verläuft, während die Sekundär-Rk., Abspaltung von HCl unter Bldg. von ungesätt. Verbb., vorherrschen. Im Gegensatz zu III u. IV, die sich in der nicht katalysierten Umsetzung mit CH₃MgBr nahezu gleich verhalten, ist I wesentlich stabiler als II u. III, u. IV u. II erheblich reaktionsfähiger als III. Die katalysierten Rkk. liegen alle in einer Größenordnung u. verlaufen mit 5 Mol-% CoCl₂ zwischen +5° u. Zimmertemp. innerhalb 1 Std. unter 90%ig. Umsatz. Die Ergebnisse werden durch einen Mechanismus freier Radikale erklärt: CH₃MgBr + CoCl₂ → CH₃· CoCl + MgClBr; CH₃CoCl → CH₃· + ClCo·; R—Cl + ClCo· → R· + CoCl₂; CH₃· + C₆H₁₀O₂ → CH₃· + C₆H₉· + C₆H₈·. Die alicycl. Radikale disproportionieren sich oder bilden Dimere: 2 R· → R—H + R₂H·; 2 R· → R—R. Dieser Mechanismus unterscheidet sich von dem Verh. niedriger freier Radikale (bis C₄) dadurch, daß die Dimerisation des aus III oder IV entstandenen 2-Methylcyclohexylradikals bis zu 27% stattfindet u. aus I sogar 63% Bibornyl gebildet werden. Da die aus I u. II entstehenden Radikale die gleichen sind, muß die Bldg. von nur 31% dimeren Prodd. aus II auf die weitgehende HCl-Abspaltung zu Camphen zurückgeführt werden. Die Resonanzstabilität, die für die Dimerisation

alicycl. Radikale eine bedeutende Rolle spielen mag, ist für diese eine hinreichende, aber keine notwendige Bedingung. (J. Amer. chem. Soc. 66. 365—67. März 1944. Chicago, Ill., Univ., George Herbert Jones Labor.) GOLD. 450

M. S. Kharasch, R. Morrison und W. H. Urry, Faktoren, die den Verlauf und den Mechanismus von Grignard-Reaktionen bestimmen. 13. Mitt. *Der Effekt von Metallhaloiden auf die Reaktion sterisch gehinderter Säurehaloide mit Methylmagnesiumjodid.* (12. vgl. vorst. Ref.) Es wird die Abhängigkeit der Rk. zwischen Methylmagnesiumhaloiden u. Mesitoylchlorid (I) von den Reaktionsbedingungen u. die Wrkg. von FeCl₃, MnCl₂, Cu, Cu₂Cl₂ u. CoCl₂ auf diese Umsetzung näher geprüft (vgl. auch FUSON u. CORSE, C.1939. I. 106). — Bei der Zugabe von CH₃MgJ zu I entsteht 2.4.6.2'.4'.6'-Hexamethylbenzil (II) in etwas größerer Ausbeute als das n. Kondensationsprod. *Methylmesitylketon* (III); bei der Zugabe von I zu CH₃MgJ bildet sich III als Hauptreaktionsprod. in guter Ausbeute, aber kein II. Bei der Beurteilung der verschied. Mg-Sorten muß das Alter der verwendeten GRIGNARD-Lsgg. berücksichtigt werden. Die aus MALLINCKRODT-Mg erhaltenen Lsgg. erreichten nach 30 Tagen die charakterist. Eigg. der aus sublimiertem Mg erhaltenen Lsg., mit der mehr II als III gewonnen wird. Ein Zusatz von wenig Cu₂Cl₂, MnCl₂ oder FeCl₃ führt zu größeren III-Ausbeuten auf Kosten von II. Während mit CH₃MgBr u. CH₃MgCl aus I im wesentlichen III, aber kein II gebildet wird, können in Ggw. von CoCl₂ aus I u. CH₃MgBr neben 35% III 31% II erhalten werden; die Ausbeute von 50% II bei der Zugabe von CH₃MgJ zu I kann durch die Anwesenheit von CoCl₂ auf 63% gesteigert werden. C₆H₅MgBr liefert in Ggw. von CoCl₂ nur 4% II, gelbe M. vom F. 119—120°, 41% *Phenylmesitylketon*, Kp., 130—140°, u. 21% *symm.-Diphenyldimesitylpinakol*, C₂₂H₃₄O₂, aus Bzl. u. nach Hochvakuumdest. F. 228—232°. Für die Bldg. des II wird folgender Mechanismus angenommen: CH₃MgBr + CoCl₂ → CH₃CoCl + MgClBr; CH₃CoCl → CH₃⁺ + ClCo⁻; R-COCl + ClCo⁻ → R-CO⁺ + CoCl₂; 2 R-CO⁺ → R-CO-CO-R. Da CH₃MgJ ohne CoCl₂ zu guten II-Ausbeuten führt, wird angenommen, daß dieses in 2 verschied. Richtungen reagieren kann: CH₃MgJ → CH₃⁻ + [MgJ]⁺ u. CH₃MgJ → CH₃⁺ + JMg⁻; das wirksame Zwischenprod. ist JMg⁻, in der CoCl₂-katalysierten Rk. ClCo⁻. — Die Bldg. von 80% CH₃ im Reaktionsgas wird auf die Stabilisierung des CH₃-Radikals zurückgeführt (vgl. auch vorst. Ref.). Die ungewöhnlich große Äthylenmenge kann durch eine leichte Umsetzung im Sinne der Gleichung: CH₃⁺ + CH₃MgJ → C₂H₄ + JMg⁻ erklärt werden. (J. Amer. chem. Soc. 66. 368—71. März 1944.) GOLD. 450

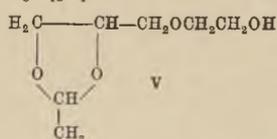
M. S. Kharasch, D. C. Sayles und E. K. Fields, Faktoren, die den Verlauf und den Mechanismus von Grignard-Reaktionen bestimmen. 14. Mitt. *Ersatz der Halogenatome aromatischer Halogenide durch Wasserstoffatome durch die Einwirkung von Grignard-Verbindungen und Cobaltchlorid.* (13. vgl. vorst. Ref.) Während aliph. u. arom. GRIGNARD-Verbb. selbst bei höheren Temp. mit mono- u. dihalogenierten arom. Verb. nicht zur Rk. gebracht werden können, liefert C₆H₅MgBr mit Brombenzol in Ggw. von 5 Mol-% CoCl₂ 44% Bzl., neben wenig *Butylbenzol*, *Bi-* u. *Polyphenylen*. Bei weiteren Verss. wurden folgende Ergebnisse gefunden. Die Zugabe von C₆H₅MgBr zu einer CoCl₂ enthaltenden sd. äther. Lsg. von o-Dichlorbenzol (I) liefert bei einem 40%ig. Umsatz 12% *Chlorbenzol* (II). Analog entstanden aus m-Dichlorbenzol 29% II, aus p-Dichlorbenzol 10% II, aus m-Dibrombenzol (III) 40% *Brombenzol* (IV), u. p-Dibrombenzol (V) liefert 45% IV. CH₃MgBr liefert mit V 37% IV, mit 2,2'-Dibromdiphenyl u. 50 Mol-% CoCl₂ 60% *Diphenyl* (VI) u. mit 11 Mol-% CoCl₂ 48% VI neben 8% o-*Phenylbrombenzol*. C₆H₅MgBr liefert mit I 6% II, mit III 44% IV, mit V 55% IV, mit 2,4-Dibromanisol 10% *Anisol* u. 40% einer Mischung von o- u. p-*Bromanisol*, u. o-Bromtoluol 33% *Toluol*. — Die weitere Anwendung dieser Meth. führte bei der Variation der Halogenverbb. zu ähnlichen Ergebnissen. So liefern IV, p-Dibromdiphenyl, 1- u. 2-Bromnaphthalin, 9-Bromphenanthren (VII), 9-Bromanthracen, 2-Bromfluoren u. 3-Bromacenaphthen mit n-C₄H₉MgBr, in einigen Fällen auch mit C₆H₅MgBr, in Ggw. von CoCl₂ in Ausbeuten zwischen 44 u. 62% die entsprechenden KW-stoffe; die Cl-Verbb. sind stabiler als die Br-Verbindungen. Für diese Umsetzungen wird folgender Mechanismus vorgeschlagen: R·MgX + CoCl₂ → R·CoCl + MgXCl; R·CoCl → R⁺ + ClCo⁻; R'Br + ClCo⁻ → R'⁺ + CoClBr; R'' + (C₆H₅)₂O → R'H (vgl. auch die vorst. Ref.). Ferner wurden durch Umsetzung von Äthylbenzol mit den GRIGNARD-Verbb. von p-Brombiphenyl bzw. VII u. 5 Mol-% CoCl₂ in quantitativer Ausbeute *Bixenyl*, aus Nitrobenzol, F. 302°, u. *Biphenanthryl*, aus Chlf. + Methanol, F. 180°, erhalten. (J. Amer. chem. Soc. 66. 481—82. März 1944.) GOLD. 450

R. H. Griffith, Die Darstellung von Olefinen aus Aldehyden und Ketonen. Beim Überleiten von Aldehyden u. Ketonen mit H₂ über einen Molybdänkatalysator bei 400° wurden Olefine erhalten. Zur Gewinnung des Katalysators wurde Molybdänsäure mit W. angepastet, bei 500 at verpreßt, bei 100° getrocknet u. im H₂-Strom bei 400° aktiviert. Der Grad der Umwandlung ist abhängig von der Strömungsgeschwindigkeit u. der Temp.;

im allg. wurde so gearbeitet, daß 30—40% Aldehyd bzw. Keton unverändert blieben. — *Hepten-(3)*, C₇H₁₄, aus Di-n-propylketon, Kp.₇₆₀ 94°, D.₂₀ 0,7044, n_D²⁰ 1,4030. *Hepten-(1)*, C₇H₁₄, Kp.₇₆₀ 94°, D.₂₀ 0,7000, n_D²⁰ 1,4008. *Styrol*, C₈H₈, aus Acetophenon, Kp.₇₆₀ 142 bis 146°, D.₂₀ 0,9000, n_D²⁰ 1,5370, neben 10—15% *Äthylbenzol*. (J. chem. Soc. [London] 1945. 715. Okt. King's Road, Gas Light and Coke Comp., Fulham Labor.) GOLD. 520

J. Kenyon und R. Poplett, *Trennung von dl-Propenyläthylcarbinol*. Vff. haben den sauren Phthalsäureester von *dl-Propenyläthylcarbinol* (I) (vgl. JONES u. McCOMBIE, C. 1945. I. 273) durch fraktionierte Kristallisation seines Cinchonidinsalzes aus Äthylacetat u. CS₂ in die opt.-akt. Formen getrennt u. daraus (+)- u. (—)-I dargestellt. Die Werte für [α]_D²⁰ liegen für I bei 70,6°, für α-Propylallylalkohol bei 28,9°, für γ-Methyl-α-äthylallylalkohol bei 13,1° u. für den gesätt. α-Äthylbutylalkohol bei 7,1°. — Die Rotationsdispersion von I u. seinem sauren Phthalester sowie dessen Drehwerte in verschied. Lösungsmitteln sind angegeben. — *Saures dl-Propenyläthylcarbinylphthalat*, C₁₄H₁₂O₆, aus dl-I u. Phthalsäureanhydrid in Pyridin bei 55—60°, Prismen aus Ae. + Pae., F. 86 bis 87°. — *Saures (+)-Propenyläthylcarbinylphthalat*, aus CS₂, F. 56—57°, [α]_D²⁰ +26,5° (c = 1,024; CS₂), *Cinchonidinsalz*, aus Äthylacetat, F. 155—156° (Zers.), schwer löslich. — (+)-I, aus dem Phthalat durch Kochen mit 5nNaOH, Kp. 157—159°, n_D^{16,5} 1,4645, D.₁₄ 0,9125, D.₂₀ 0,9690, D.₃₀ 0,9036, D.₄₀ 0,8970. — *Saures (—)-Propenyläthylcarbinylphthalat*, durch Zers. des leichter lösl. Cinchonidinsalzes u. Kristallisation aus CS₂, F. 62—64°, [α]_D²⁰ —41,1° (c = 1, A.). — (—)-Äthyl-n-propylcarbinol, aus (+)-I durch Hydrierung in Ggw. von Pd-Norit, Kp. 133—134°, n_D²² 1,4140. (J. chem. Soc. [London] 1945. 273—74. Mai. London, Battersea Polytechnic.) KRESSE. 560

M. S. Kharasch und W. Nudenberg, *Kondensation von Epichlorhydrin mit Äthylen-glykol: Einige neue Derivate mit mehreren funktionellen Gruppen*. Vff. haben nach einer Modifikation der Meth. von FOURNEAU u. RIBAS (Bull. Soc. chim. 41. [1927.] 1046) *1-Chlor-3-[β-oxyläthoxy]-propanol-(2)* (I) dargestellt u. beschreiben verschied. polyfunktionelle Derivv. von I. — I, C₇H₁₁O₃Cl, aus 1 Mol Epichlorhydrin u. 2 Mol Äthylen-glykol bei Zutropfen von konz. H₂SO₄ unter Rühren u. Köhlen u. nachfolgendem 12std. Erhitzen auf dem Dampfbad, Kp.₃ 135—139°. Daneben entstanden etwas niedriger- u. hochsd. Prodd.; *1,3-Bis-[β-oxyläthoxy]-propanol-(2)* (II), C₇H₁₆O₅, aus I u. dem Mono-N-salz von Äthylenglykol (aus Na u. Äthylenglykol im fl. NH₃) oder besser aus dem Salz, Äthylenglykol u. Epichlorhydrin beim 13std. Erhitzen am Rückfluß, Kp.₂₋₃ 188—192°, F. 30°. — *3-[β-Oxyläthoxy]-1,2-epoxypropan* (III), C₅H₁₀O₃, durch Zutropfen von I in A. zu alkoh. KOH bei 2°, Kp.₂ 92—94°, n_D²⁰ 1,4480. — *3-[β-Oxyläthoxy]-propan-diol-(1,2)* (IV), C₅H₁₂O₄, durch 5std. Erhitzen von III mit W., Kp.₃ 162—164°, n_D²⁰ 1,4723, auch aus I mit wss. Sodälösung. — *2-Methyl-4-[β-oxyläthoxymethyl]-1,3-dioxolanen* (V), C₇H₁₄O₃, aus IV u. Paraldehyd in Ggw. von 50% ig. H₂SO₄ bei 3std. Erhitzen auf dem Dampfbad, Kp.₈ 113—115°, n_D²⁰ 1,4453. — *1-Amino-3-[β-oxyläthoxy]-propanol-(2)*, C₅H₁₃O₃N, durch Stehenlassen von III mit konz. NH₃, Kp.₂₋₄ 141—144°; zieht an der Luft stark W. u. CO₂ an. — *1-Dimethylamino-3-[β-oxyläthoxy]-propanol-(2)*,



C₇H₁₇O₃N, aus III mit 30% ig. Dimethylaminlg. unter Rühren u. Kühlung, Kp.₁₋₂ 102 bis 105°, n_D²⁰ 1,4638. — *2-Oxymethyl-1,4-dioxan* (VI), C₈H₁₆O₃, durch 6std. Erhitzen von III mit wenig konz. H₂SO₄, Kp.₃ 92—93°, n_D²⁰ 1,4617; *3,5-Dinitrobenzolat*, C₁₂H₁₂O₈N₂, aus wss. A., F. 106—108° (Zers.). — Beim Zutropfen von I zu noch überschüssigem alkoh. KOH bei 0° entsteht nicht III, sondern neben VI *1-Äthoxy-3-[β-oxyläthoxy]-propanol-(2)*, C₇H₁₆O₄, Kp.₁₋₂ 87—88°, n_D²⁰ 1,4611. — Beim Erhitzen von III auf 220—230° entstand neben höhersd. Prodd. nur zum Teil eine *Verb.* vom Kp.₃₋₄ 78—80°, n_D²⁰ 1,4618, die VI oder auch ein Deriv. des isomeren 3-[β-Oxyläthoxy]-propanols-(2) enthalten kann. Vers. zur Isomerisation von III in Ae. bei Ggw. von Säuren oder Basen schlugen fehl. (J. org. Chemistry 8. 189—93. März 1943. Chicago, Ill., Univ.) KRESSE. 580

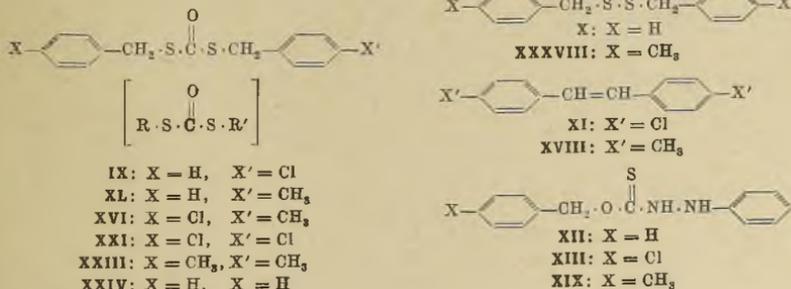
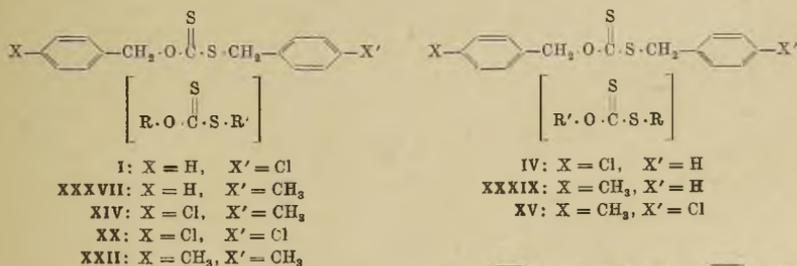
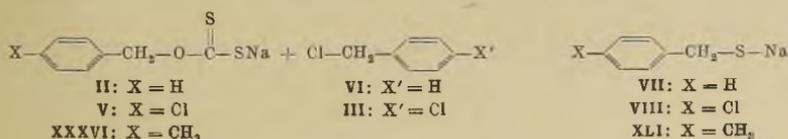
Francis Earl Ray und George J. Szasz, *Sulfoniumverbindungen. 2. Mitt. Derivate der Salpetersäure und von organischen Säuren*. (I. vgl. C. 1938. I. 2175.) Ähnlich wie Organo-S-Verbb. mit zweiwertigem S mit Alkylhaliden oder -sulfaten in Rk. treten, reagieren Sulfide auch mit Alkylnitrat u. Estern organ. Säuren unter Bldg. von Trialkylsulfoniumsalzen. Vff. konnten so durch 8monatiges Stehen von Dimethylsulfid mit Methylnitrat (I) *Trimethylsulfoniumnitrat*, C₃H₉O₃NS, gewinnen, aus Methanol, F. 133°; wasserfreies Arbeiten ist dabei zur Isolierung notwendig. Bei der Rk. zwischen Methyläthylsulfid u. I wurde ein in W. lösl. Öl gewonnen, das das Trimethylsulfoniumion (nachgewiesen als Pikrat) enthält. Vff. erklären dies Ergebnis durch den Mechanismus der Bldg. der Sulfoniumsalze (vgl. 1. Mitt.). Außer dem Reaktionsgemisch von Äthylnitrat u. (CH₃)₂S konnte keine definierte Verb. isoliert werden, ebenso nicht bei I u. (C₆H₅)₂S u. bei I u.

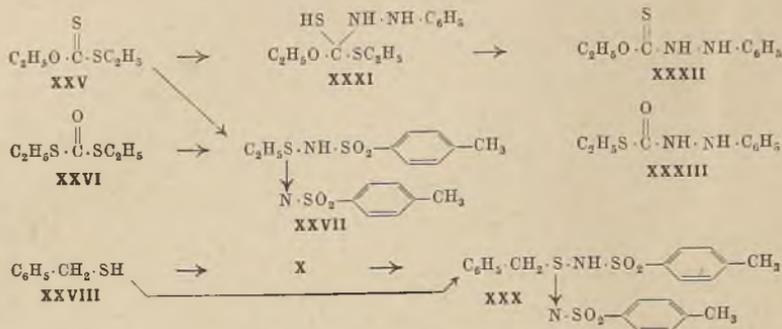
durch 3std. Kochen mit 10% ig. wss. NaOH-Lsg., Lösen des durch Kühlen abgeschiedenen Prod. in 25% ig. HCl u. 2std. Rühren mit ClJ bei 80°, nach Reinigung über das Na-Salz Kristalle, F. 249, 2° (Zers.). *Na-Salz*, C₁₂H₉O₄N₃J₃S₂Na, Kristalle aus W. (50%). — 3.3'. 5.5'. *Tetraioddisulfanilimid*, aus Na-Disulfanilimid mit ClJ in 10% ig. HCl, lavendelfarbenes Pulver, F. 259—260° (84%). Daneben entsteht etwas III, F. 248,6—249,6°. *NH₂-Salz*, C₁₂H₁₁O₄N₃J₂S₂, Kristalle aus Wasser. — *N-Kalium-4.4'-dijodidibenzolsulfonimid*, C₁₂H₈O₄N₃J₂S₂K, aus diazotiertem Disulfanilimid mit KJ-Lsg. bei 50°, Kristalle aus W. (18,5%). — 2-[3.5-Dijodsulfanilylamino]-pyridin, C₁₁H₉O₂N₃J₂S₂, aus Sulfapyridin mit ClJ in 10% ig. HCl bei 80—90°, Kristalle durch Fälln aus alkal. Lsg., F. 269—272° (78%). (J. org. Chemistry 8. 448—55. Sept. 1943. Lafayette, Ind., Purdue Univ., School of Pharm., Res. Labor.) K. FABER. 1090

L. Chas. Raiford und Don E. Floyd, Chlorsubstitutionsprodukte von Veratrumaldehyd, Veratrumensäure und verwandten Verbindungen. Halogensubstitutionsprodd. des *Veratrumaldehyds* (I) lassen sich entweder durch Halogenierung von I in Ggw. von Chlf. oder durch Methylierung der entsprechenden Halogenderivv. des Vanillins mit Dimethylsulfat in Ggw. von NaHCO₃ oder NaOH herstellen. Aus den Halogenverb. sind durch Behandeln mit rauchender HNO₃ Nitrohalogenverb. u. aus diesen Aminohalogenverb. u. aus den letzteren (über die Diazoverbb.) Dihalogenverb. von I erhältlich. — Beschrieben sind folgende *Derivv.* von I, die sämtlich in Form von Nadeln kristallisieren: *2-Amino-6-brom-*, C₉H₁₀O₃NBr, orange, F. 101°; *2,6-Dibrom-*, C₉H₈O₃Br₂, F. 137°; *2-Brom-5-chlor-*, C₉H₈O₃ClBr, F. 62—63°; *5-Brom-6-chlor-*, C₉H₈O₃ClBr, F. 127—128°; *2-Chlor-5-brom-*, C₉H₈O₃ClBr, F. 51—52°; *5-Chlor-6-brom-*, C₉H₈O₃ClBr, F. 119—120°; *2,5,6-Tribrom-*, C₉H₇O₃Br₃, F. 129—130°; *2-Nitro-5-chlor-*, C₉H₈O₃NCl, F. 51—52°; *2-Nitro-6-chlor-*, C₉H₈O₃NCl, gelb, F. 101—102°; *5-Chlor-6-nitro-*, C₉H₈O₃NCl, gelb, F. 122—123°; *2,5-Dichlor-*, C₉H₈O₃Cl₂, F. 55°; *2,6-Dichlor-*, C₉H₈O₃Cl₂, F. 119—120°; *2,5,6-Trichlor-*, C₉H₇O₃Cl₃, F. 94 bis 95°, u. *5-Jod-*, C₉H₈O₃J, F. 72—73°. — Durch Behandeln der I-Derivv. mit KMnO₄ in Ggw. von Pyridin wird die Aldehydgruppe zur Carboxylgruppe oxydiert. Beschrieben sind folgende *Derivv.* der *Veratrumensäure*, die, wenn nicht anders angegeben, in Form von farblosen Nadeln kristallisieren: *2-Chlor-*, C₉H₉O₄Cl, Federn, F. 200—202°; *5-Chlor-*, C₉H₉O₄Cl, F. 189—190°; *6-Chlor-*, C₉H₉O₄Cl, F. 175—176°; *2-Amino-6-chlor-*, C₉H₁₀O₄NCl, Flocken, F. 163—165°; *2,5-Dichlor-*, C₉H₈O₄Cl₂, F. 164—165°; *2,6-Dichlor-*, C₉H₈O₄Cl₂, F. 115°; *5,6-Dichlor-*, C₉H₈O₄Cl₂, F. 186—187°; *2,5,6-Trichlor-*, C₉H₇O₄Cl₃, F. 123 bis 124°; *2-Brom-5-chlor-*, C₉H₈O₄ClBr, F. 175—176°; *2-Chlor-5-brom-*, C₉H₈O₄ClBr, F. 183 bis 184°; *5-Brom-6-chlor-*, C₉H₈O₄ClBr, F. 189—190°; *5-Chlor-6-brom-*, C₉H₈O₄ClBr, F. 178 bis 179°; *2,5,6-Tribrom-*, C₉H₇O₄Br₃, F. 169—170°; *2-Nitro-5-chlor-*, C₉H₈O₄NCl, F. 179 bis 180°; *2-Nitro-6-chlor-*, C₉H₈O₄NCl, Prismen, F. 192—193°; *5-Chlor-6-nitro-*, C₉H₈O₄NCl, F. 190—191°; *5-Chlor-6-amino-*, C₉H₁₀O₄NCl, bräunliche Blättchen, F. 188—189°; *2-Nitro-6-brom-*, C₉H₈O₄NBr, Flocken, F. 198—199°; *2-Amino-6-brom-*, C₉H₁₀O₄NBr, F. 182°, u. *5-Jod-*, C₉H₉O₄J, F. 184—185°. — Durch gegenseitige Umwandlung wurde der Konstitutionsbeweis für die einzelnen Verb. erbracht. (J. org. Chemistry 8. 358—66. Juli 1943. Iowa City, Io., State Univ. of Iowa.) NOUVEL. 1140

Gerald Bulmer und Frederick G. Mann, Die Chemie der Xanthogensäurederivate. I. Mitt. Die Darstellung und die vergleichenden Eigenschaften isomerer Xanthate und Dithiocarbonate. Zur Unters. der Chemie der Xanthate u. der diesen isomeren symm. Dithiocarbonateester werden die möglichen Isomeren RO·CS·SR', R'O·CS·SR u. RS·CO·SR' dargestellt u. ihre Eig. studiert. Im Anschluß an eine Besprechung der Literatur über diesen Gegenstand (22 Literaturangaben vgl. Original) werden die arom. Abkömmlinge dieser Reihe beschrieben. So entsteht *O-Benzyl-S-p-chlorbenzylxanthat* (I) durch Umsetzung von Na-Benzylxanthat (II) mit p-Chlorbenzylchlorid (III), während *O-p-Chlorbenzyl-S-benzylxanthat* (IV) aus Na-p-Chlorbenzylxanthat (V) u. Benzylchlorid (VI) erhalten werden kann; die Umsetzung einer äquimol. Mischung von Benzyl- (VII) u. p-Chlorbenzylmercaptannatrium (VIII) mit Phosgen liefert *S-Benzyl-S'-p-chlorbenzyl-dithiocarbonat* (IX). I, IV u. IX gehen beim Erhitzen bei einem Druck von 18 mm in *Dibenzyl-disulfid* (X) u. *4.4'-Dichlorstilben* (XI) über; bei einem Druck von 0,5 mm ist IV unzerst. destillierbar, während I u. IX gleichfalls Zers. erleiden. Die Konst. von I, IV u. IX wurde durch ihr Verh. gegen Phenylhydrazin bestätigt. I liefert neben p-Chlorbenzylmercaptan *O-Benzyl-N-phenylaminothiourethan* (XII), während IV außer in *Benzylmercaptan* in *O-p-Chlorbenzyl-N-phenylaminothiourethan* (XIII) übergeht; IX bleibt unter diesen Bedingungen unverändert (vgl. auch WHEELER u. BARNES, J. Amer. chem. Soc. 24. [1900.] 60). Die gleichen Typen von Verb. (I, IV u. IX), in denen Cl durch CH₃ ersetzt ist, verhalten sich beim Erhitzen u. bei der Umsetzung mit Phenylhydrazin analog. Hiervon verschieden sind die Eig. der Xanthate, in denen die Benzylreste Cl- u. CH₃-Substituenten enthalten. So liefern z. B. *O-p-Chlorbenzyl-S-p-methylbenzylxanthat* (XIV), *O-p-Methylbenzyl-S-p-*

chlorbenzylxanthat (XV) u. *S-p*-Chlorbenzyl-*S-p*-methylbenzylthiocarbonat (XVI) bei der therm. Zers. XI u. 4,4'-Dimethylstilben (XVIII); ein Disulfid konnte nicht isoliert werden. Bei der Umsetzung von XIV mit Phenylhydrazin entstand XIII u. aus XV *O-p*-Methylbenzyl-*N*-phenylaminothiourethan (XIX); XVI erwies sich als beständig. Tragen Benzylxanthate u. Dithiocarbonate zwei gleiche Substituenten, wie *O-p*-Chlorbenzyl-*S-p*-chlorbenzylxanthat (XX) u. *S,S'*-Bis-[*p*-chlorbenzyl]-dithiocarbonat (XXI), so gehen beide Formen (XX u. XXI) in ein „stabiles Dithiocarbonat“ von XXI über, wenn die therm. Zers. bei 0,5 mm ausgeführt wird; bei 18 mm geht dann XXI in XI über. XX liefert mit Phenylhydrazin XIII, während XXI u. seine „stabile Form“ gegen Phenylhydrazin beständig sind. Die therm. Instabilität von XXI wird auf eine analyt. nicht erfaßbare Verunreinigung zurückgeführt, die durch Hochvakuumdest. oder durch Kristallisation entfernt werden kann. *O-p*-Methylbenzyl-*S-p*-methylbenzylxanthat (XXII), *S,S'*-Bis-[*p*-methylbenzyl]-dithiocarbonat (XXIII) u. *S,S'*-Dibenzylthiocarbonat (XXIV) verhalten sich analog; bei dem Vers., *O*-Benzyl-*S*-benzylxanthat nach dem beschriebenen Verf. darzustellen, konnte nur ein Disulfid erhalten werden. — Der Vers., die isomeren Xanthate u. Dithiocarbonate mit Chloramin-T (Toluol-*p*-sulfonchloramid-Na) umzusetzen, lieferte NaCl u. *p*-Toluolsulfonamid als definierte Reaktionsprodukte. Dagegen ging das Isomerenpaar *O*-Äthyl-*S*-äthylxanthat (XXV) u. *S,S'*-Diäthylthiocarbonat (XXVI) mit Chloramin-T in Äthyl-*p*-toluolsulfonaminosulfon-*p*-toluolsulfonylimin (XXVII) über. Als Erklärung für dieses Verh. wird angenommen, daß XXV u. XXVI zunächst unter Bldg. von Äthylmercaptan, A. u. COS hydrolysiert wird, von denen dann das Mercaptan XXVII liefert (vgl. auch CLARKE, KENYON u. PHILLIPS, J. chem. Soc. [London] 1930. 1225, u. ALEXANDER u. McCOMBIE, J. chem. Soc. [London] 1932. 2087). Bei weiteren Unters. ergab sich, daß z. B. Benzylmercaptan (XXVIII) mit 0,5 Mol Chloramin-T zu X oxydiert wird; XXVIII u. X ergaben mit überschüssigem Chloramin-T das XXVII entsprechende Benzyl-*p*-toluolsulfonaminosulfon-*p*-toluolsulfonylimin (XXX). Bei der Umsetzung von XXV mit Phenylhydrazin entstand prim. das Additionsprod. XXXI, das im weiteren Reaktionsverlauf Äthylmercaptan u. *O*-Äthyl-*N*-phenylaminothiourethan (XXXII) (vgl. WHEELER u. BARNES, Amer. Chem. J. 24. [1900.] 60) lieferte, das vom isomeren XXXIII, erhalten aus phenylhydrazinothioameisensaurem K u. Jodäthyl (vgl. BUSCH u. STERN, J. prakt. Chem. 60. [1899.] 242), verschieden ist.





Versuche: *Kaliumäthylxanthat* (XXXIV), $\text{C}_3\text{H}_5\text{OS}_2\text{K}$, aus CS_2 u. alkoh. KOH unter Kühlen mit W. bei 30° , Ausbeute 80%. *Kaliummethylxanthat* (XXXV), $\text{C}_2\text{H}_5\text{OS}_2\text{K}$, analog. II, $\text{C}_6\text{H}_7\text{OS}_2\text{Na}$, aus Natriumbenzylalkoholat in Benzylalkohol mit CS_2 als schwach gelbe M., Ausbeute 63%. V, $\text{C}_3\text{H}_6\text{OClS}_2\text{Na}$, aus Na-p-Chlorbenzylalkoholat, erhalten aus p-Chlorbenzylalkohol u. Na-Gries unter Xylol, u. CS_2 . *Na-p-Methylbenzylxanthat* (XXXVI), $\text{C}_9\text{H}_9\text{OS}_2\text{Na}$, analog. — I, $\text{C}_{15}\text{H}_{13}\text{OClS}_2$, aus II u. III auf dem Wasserbad u. Extrahieren der mit W. versetzten Reaktionsmischung mit Ae.; aus der äther. Lsg. nach dem Waschen des Verdampfungsrückstandes mit Bzn. Nadeln, aus PAe., F. $63,5^\circ$. XI, $\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{Cl}_2$, durch therm. Zers. von I bei 0,1 bzw. 18 mm als Destillat, nach dem Waschen mit Bzn. Kristalle, aus A., F. $172-173^\circ$, neben X, $\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{S}_2$, aus dem Benzextrakt, F. $70-71^\circ$. — XII, $\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{ON}_2\text{S}$, aus I u. Phenylhydrazin in sd. A.; nach dem Waschen des Verdampfungsrückstandes mit Bzn. Nadeln, aus A., F. 136° , neben p-Chlorbenzylmercaptan, aus dem Benzextrakt, identifiziert als Disulfid, $\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{Cl}_2\text{S}_2$, aus Bzn., F. 59° . IV, $\text{C}_{15}\text{H}_{13}\text{OClS}_2$, aus V u. VI, Kp._{0,15} $186-191^\circ$, aus Bzn. Nadeln, F. 49° ; liefert bei der therm. Zers. bei 16 mm ein Öl vom Kp.₁₆ $225-240^\circ$, das in XI u. X getrennt werden konnte. XIII, $\text{C}_{14}\text{H}_{13}\text{ON}_2\text{ClS}$, aus IV u. Phenylhydrazin in sd. A., aus A. Kristalle, F. 173° , neben in Bzn. lösl. X. IX, $\text{C}_{15}\text{H}_{13}\text{OClS}_2$, aus VII u. VIII in Ae. mit Phosgen bei 0° , aus der äther. Lsg. durch Eindampfen, aus Bzn., F. $67,5^\circ$; liefert bei der therm. Zers. bei $0,15$ u. 17 mm XI u. X; wird nach der Umsetzung mit Phenylhydrazin in sd. A. unverändert wiedergewonnen. *O-Benzyl-S-p-methylbenzylxanthat* (XXXVII), $\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{OS}_2$, aus II u. p-Methylbenzylbromid, aus Bzn. Nadeln, F. $62,5-63^\circ$. XVIII, $\text{C}_{16}\text{H}_{16}$, aus dem bei der therm. Zers. von XXXVII erhaltenen Öl vom Kp._{0,1} $186-187^\circ$, Kp.₁₆ $215-228^\circ$, nach dem Waschen mit PAe. aus A., F. 179 bis 180° , neben X. *p,p'-Dimethyldibenzyldisulfid* (XXXVIII), $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{S}_2$, aus XXXVII u. Phenylhydrazin in sd. A. u. Oxydation des erhaltenen Mercaptans mit Jod, aus Bzn., F. 64° , neben XII. *O-p-Methylbenzyl-S-benzylxanthat* (XXXIX), $\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{OS}_2$, aus XXXVI u. VI, Kp._{0,1} $174-178^\circ$, aus Bzn. bei -20° Nadeln, F. 39° ; bei der therm. Zers. entsteht ein Öl vom Kp.₂₀ $220-223^\circ$, das in XVIII u. X getrennt werden konnte. XIX, $\text{C}_{15}\text{H}_{16}\text{ON}_2\text{S}$, aus XXXIX u. Phenylhydrazin in sd. A., aus A. Kristalle, F. 179° , neben Benzylmercaptan. *S-Benzyl-S'-p-methylbenzylthiocarbonat* (XL), $\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{OS}_2$, aus VII u. p-Methylbenzylmercaptannatrium (XLI) mit Phosgen, aus Bzn. Nadeln, F. 65° ; die therm. Zers. bei 0,2 u. 17 mm liefert XVIII u. X. XIV, $\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{OClS}_2$, aus V u. p-Methylbenzylbromid, aus Bzn. Nadeln, F. $57-58^\circ$; liefert bei der therm. Zers. XVIII, Kp._{0,1} $187-191^\circ$, Kp.₁₇ $207-212^\circ$, aus A., F. $179-180^\circ$, u. XI, Kp._{0,1} $198-201^\circ$, Kp.₁₇ $219-223^\circ$, F. $172,5-173^\circ$. XIII, aus XIV mit Phenylhydrazin in sd. A., F. 173° , neben p-Methylbenzylmercaptan. XV, $\text{C}_{16}\text{H}_{15}\text{OClS}_2$, aus XXXVI u. III, aus Leichtbenzin Nadeln, F. $46,5-47^\circ$; liefert bei der therm. Zers. XVIII u. XI, mit Phenylhydrazin in sd. A. entsteht XIX u. p-Chlorbenzylmercaptan; Disulfid, aus Bzn., F. 59° . XVI, $\text{C}_{16}\text{H}_{15}\text{OClS}_2$, aus Bzn. Nadeln, F. 73° ; liefert bei der therm. Zers. gleichfalls XVIII u. XI. — XXI, $\text{C}_{15}\text{H}_{12}\text{OCl}_2\text{S}_2$, aus VIII in A. mit Phosgen, aus Bzn. Nadeln, F. $78-78,5^\circ$; Kp._{0,1} $185-188^\circ$ („stabile Form“), nach dem Erstarren F. $78-78,5^\circ$, Kp.₁₈ $220-226^\circ$; rohes XXI zers. sich beim Kp.₁₈ unter Bldg. von XI, Kp.₁₈ $220-225^\circ$, aus A., F. $172,5-173^\circ$. XX, $\text{C}_{15}\text{H}_{12}\text{OCl}_2\text{S}_2$, aus V u. III, aus Bzn. Nadeln, F. $75,5-76^\circ$; geht bei der Dest. in „stabiles XXI“ über, Kp._{0,3} $190-194^\circ$, Kp.₁₆ $218-222^\circ$, F. $78-78,5^\circ$; XIII, aus XX mit Phenylhydrazin neben p-Chlorbenzylmercaptan. XXII, $\text{C}_{15}\text{H}_{15}\text{OS}_2$, aus XLI, aus PAe. Nadeln, F. $71-72,5^\circ$; Kp._{0,15} $180-185^\circ$ („stabile Form“), F. $72-72,5^\circ$, Kp.₂₀ $214-220^\circ$; rohes XXIII zers. sich beim Kp.₂₀ unter Bldg. von XVIII, aus A., F. $170-180^\circ$. XXII, $\text{C}_{17}\text{H}_{18}\text{OS}_2$, Nadeln, F. $68,5-69^\circ$; geht bei der Dest. in „stabiles XXIII“ über, Kp._{0,3} $186-192^\circ$, Kp.₁₆ $210-215^\circ$, F. $72-72,5^\circ$; XIX, aus XXII u. Phenylhydrazin, neben p-Methylbenzylmercaptan. XXIV, $\text{C}_{15}\text{H}_{11}\text{OS}_2$, aus VII in A. mit Phosgen, Kp._{0,1} $166-172^\circ$ („stabile Form“), Kp.₁₇ $202-206^\circ$; rohes

XXIV zers. sich beim Kp.₁₇ unter Bldg. von X, F. 70—71°. *O*-Äthyl-*S*-*p*-nitrobenzylxanthat, C₁₀H₁₁O₄NS₂, aus XXXIV u. *p*-Nitrobenzylbromid, aus Bzn. Nadeln, F. 63—63,5°, Kp._{0,05} 115—118°. XXV, C₈H₁₀OS₂, analog, Kp.₁₈ 78°. XXXII, C₈H₁₂ON₂S, aus XXV mit Phenylhydrazin, aus A., F. 72—74°. XXVII, C₁₀H₂₀O₄N₂S₃, aus XXV mit Chloramin-T in W. bei Zimmertemp., aus A., F. 186—187,5°. XXVI, C₈H₁₀OS₂, aus Äthylmercaptannatrium in A. mit Phosgen, Kp.₁₉ 85—89°; liefert mit Chloramin-T XXVII. *O*-Methyl-*S*-methylxanthat (XLII), C₃H₆OS₂, analog, Kp.₂₀ 65°, Kp.₆₄ 89°. *O*-Methyl-*N*-phenylaminothiourethan, C₈H₁₀ON₂S, aus Vorst. mit Phenylhydrazin, aus A. Nadeln, F. 110—111°. Methyl-*p*-toluolsulfoniminosulfon-*p*-toluolsulfonylimin (XLIII), C₁₅H₁₅O₄N₂S₃, aus XLII mit Chloramin-T, aus A., F. 190,5—192°. — XXX, C₂₁H₂₂O₄N₂S₃, aus XXVIII mit Chloramin-T in A., aus A., F. 171—171,5°; bei einem Überschuß von Chloramin-T wird X, aus Bzn. F. 70—71°, gebildet. *p*-Methylbenzyl-*p*-toluolsulfoniminosulfon-*p*-toluolsulfonylimin, C₂₂H₂₄O₄N₂S₃, analog aus *p*-Methylbenzylmercaptan, aus A., F. 160°. — Dimethyldisulfid, C₂H₆S₂, aus Methylmercaptan mit Jod in wss. NaOH, Kp. 117—118°; liefert mit Chloramin-T XLIII. (J. chem. Soc. [London] 1945. 666—74. Okt. Cambridge, Univ., Chem. Labor.) GOLD. 1280

Gerald Bulmer und Frederick G. Mann, *Die Chemie der Xanthogensäurederivate*. 2. Mitt. *Die thermische Zersetzung von Dischwefeldicarbothionsäureestern*. (1. vgl. vorst. Ref.) Die durch Oxydation der Alkalisalze von Alkylxanthogensäuren mit Jod oder Chloramin-T gemäß 2 RO · CS · SK → (RO · CS · S₂) erhältlichen Dialkylschwefeldicarbothionate (vgl. CAMBRON u. WHITBY, Canad. J. Res. 2. [1930.] 144) sind im Hochvakuum (0,05 mm) destillierbare Verb., ohne daß dabei eine Umlagerung in eine „stabile Form“ stattfindet. Bei 18 mm erfolgt therm. Zers. unter Bldg. von *O*-*S*-Dialkylxanthaten, die nach den in der 1. Mitt. (l. c.) entwickelten Prinzipien identifiziert werden konnten. So liefert z. B. Diäthylschwefeldicarbothionat (I) *O*-Äthyl-*S*-äthylxanthat (II) (vgl. auch DEBUS, Liebigs Ann. Chem. 75. [1850.] 123 u. BOEHRINGER, A. P. 1 626 558). Dimethylschwefeldicarbothionat (III) verhält sich analog; Dialkylthiocarbonate konnten unter den Zersetzungsprod. nicht gefunden werden. Hiervon verschieden verhält sich Dibenzylschwefeldicarbothionat (IV) u. seine *p*-Substitutionsprodukte. IV z. B. liefert bei der therm. Zers. bei 0,1 mm 82% Dibenzyldisulfid (V) u. bei 19 bzw. 760 mm 88 bzw. 85% Stilben (VI). Di-*p*-chlorbenzylschwefeldicarbothionat (VII) geht bereits bei 0,5 mm in eine Mischung von Di-*p*-chlorbenzyldisulfid (VIII) u. 4,4'-Dichlorstilben (IX) über. Für den Zersetzungsmechanismus kann angenommen werden, daß zunächst die Bldg. von Disulfiden erfolgt: (RCH₂O · CS · S₂)₂ → (RCH₂ · S)₂ + COS, die bei niedrigen Drucken unzers. destillierbar sind, bei höheren Drucken aber in Stilbene übergehen (vgl. FROMM u. ACHERT, Ber. dtsh. chem. Ges. 36. [1903.] 539). Andererseits liegen Beobachtungen vor, die die Annahme einer unabhängigen Bildungsweise der Disulfide u. Stilbene zulassen.

Versuche: I, C₆H₁₀O₂S₄, aus Kaliumäthylxanthat u. Chloramin-T in W. bei Zimmertemp. als Nd., Kp._{0,05} 107—109°, aus A., F. 32—32,5°, Ausbeute 97%. II, C₈H₁₀OS₂, aus I durch Dest. bei 15 mm, Kp.₂₀ 81—82°; *N*-Phenylamino-*O*-äthylthiourethan, C₈H₁₂ON₂S, aus A., F. 72—74°; Äthyl-*p*-toluolsulfoniminosulfon-*p*-toluolsulfonylimin, C₁₆H₂₀O₄N₂S₃, aus A., F. 186—187° (vgl. vorst. Ref.). III, C₄H₆O₂S₄, wie I, Kp._{0,1} 90—94°, aus A. Nadeln, F. 23—23,5°. *O*-Methyl-*S*-methylxanthat, C₃H₆OS₂, durch Dest. von III bei 19 mm, Kp.₁₉ 62—63°; *N*-Phenylamino-*O*-methylthiourethan, C₈H₁₀ON₂S, aus A., F. 110—111°; Methyl-*p*-toluolsulfoniminosulfon-*p*-toluolsulfonylimin, C₁₅H₁₅O₄N₂S₃, aus A., F. 190,5 bis 192°. — IV, C₁₆H₁₄O₂S₄, wie I, aus A. Nadeln, F. 56,5°, Ausbeute 92%. V, C₁₄H₁₄S₂, aus IV beim Kp._{0,1} 182—189°, Kp.₁₈ 210—216°, aus Bzn., F. 70—71°, Ausbeute 82%. VI, C₁₄H₁₂, aus IV beim Kp.₁₈ 177—182° oder Kp.₇₆₀ 310—314°, aus A., F. 124°, Ausbeute 88 bzw. 85%. Di-*p*-methylbenzylschwefeldicarbothionat, C₁₈H₁₈O₂S₄, aus A., F. 71—72°, Ausbeute 91%. Di-*p*-methylbenzyldisulfid (X), C₁₆H₁₈S₂, aus Vorst. beim Kp._{0,1} 195—200°, nach dem Waschen des Destillats mit Bzn. Kp.₁₈ 225—232°, F. 65°. 4,4'-Dimethylstilben (XI), C₁₆H₁₆, analog beim Kp.₁₈ 210—215° oder Kp.₇₆₀ 305—308°, aus A., F. 179—180°. VII, C₁₆H₁₂O₂Cl₂S₄, in 66%ig. Ausbeute aus Na-*p*-Chlorbenzylxanthat mit Chloramin-T in W. unter Kühlen mit Eis oder in 83%ig. Ausbeute unter Verwendung von Natriumtetrahydrothionat, aus A., F. 90,5—91°. IX, C₁₄H₁₀Cl₂, aus Vorst. beim Kp._{0,5} 198—212° in 29%ig. Ausbeute neben 49% in Bzn. lösl. VIII, C₁₄H₁₂Cl₂S₂, vom Kp.₁₈ 234—240° u. F. 59° (Bzn.), beim Kp.₁₉ 220—226° in 84%ig. Ausbeute oder beim Kp.₇₆₀ 326—330° in 81%ig. Ausbeute, aus A., F. 172,5—173°. — VI bei Dest. von V unter Atmosphärendruck, F. 119—120,5°, Ausbeute 41%. XI, analog aus X u. Extrahieren des Destillats mit Bzn., F. 178—179,5°, Ausbeute 42%. IX analog aus VIII, F. 171—172,5°, Ausbeute 38%. (J. chem. Soc. [London] 1945. 674—77. Okt.) GOLD. 1280

Gerald Bulmer und Frederick G. Mann, *Die Chemie der Xanthogensäurederivate*. 3. Mitt. *Die Umsetzung von Carbonsäurechloriden mit Kaliumäthylxanthat*. (2. vgl. vorst. Ref.) Während Kaliumäthylxanthat (I) mit CH₃COCl das leicht in Essigester u. CS₂ zerfallende

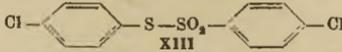
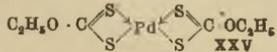
O-Äthyl-*S*-acetylzanthol liefert, entsteht aus I mit *p*-Nitrobenzoylchlorid in exothermer Rk. das stabile *O*-Äthyl-*S*-*p*-nitrobenzoylzanthol (II). Analog kann mit *p*-Chlorbenzoylchlorid *O*-Äthyl-*S*-*p*-chlorbenzoylzanthol (III) erhalten werden. Bei der therm. Zers. liefert II *p*-Nitrobenzoesäure (IV) u. *p*-Nitrobenzoesäureäthylester (V); III liefert *p*-Chlorbenzoesäureanhydrid (VI), ohne daß die Bldg. des entsprechenden Esters beobachtet werden konnte. — Aus I u. Benzoylchlorid entstand *O*-Äthyl-*S*-benzoylzanthol (VII) (vgl. RICHTER, Ber. dtsh. chem. Ges. 40. [1916.] 1026) als gelbe Fl., die bei einem Destillationsvers. bei 18 mm in Dibenzoyldisulfid (VIII) übergang: $2 C_6H_5O \cdot CS \cdot S \cdot CO \cdot C_6H_5 \rightarrow (C_6H_5CO \cdot S)_2 + (C_2H_5)_2O + CS_2 + CO$. VIII war mit der Verb. ident., die bei der Jodoxydation des aus Na_2S u. Benzoylchlorid erhaltenen Salzes, $C_6H_5 \cdot CO \cdot S \cdot Na$, entstand. Bei der weiteren therm. Zers. entsteht ein Destillat, das in Benzoesäureäthylester (IX), Thiobenzoessäureäthylester (X), $C_6H_5 \cdot CO \cdot S \cdot C_2H_5$ oder $C_6H_5 \cdot CS \cdot O \cdot C_2H_5$, Dithiobenzoessäureäthylester (XI) u. 2,3,4,5-Tetraphenylthiophennonasulfid (XII) getrennt werden konnte. XII ging mit $KMnO_4$ in sd. Aceton, mit wss. $(NH_4)_2S$ oder bei wiederholtem Krist. aus Bzn. in 2,3,4,5-Tetraphenylthiophen (XIII) über. Ähnliche Verhältnisse wurden von FROMM (Liebigs Ann. Chem. 394. [1912.] 342) bei Verb. beschrieben, die bei der therm. Zers. von VIII, Dibenzoylsulfid u. Thiobenzoessäure erhalten worden waren. Es kann deshalb angenommen werden, daß XII nicht direkt aus VII, sondern über VIII als Zwischenstufe entsteht.

Versuche: II, $C_{10}H_9O_4NS_2$, durch Verreiben von I mit *p*-Nitrobenzoylchlorid unter Erwärmen, aus Bzn. gelbe Nadeln, F. 65°, Kp._{0,01} 120—123° (unter geringer Zers.). IV, $C_7H_5O_4N$, aus II beim Kp.₁₈ als Destillat, nach dem Waschen mit Bzn. gelbe M., F. 235 bis 235,5°, neben V, $C_9H_9O_4N$, aus dem Benzinextrakt, aus A. Kristalle, F. 56,5—57°. *p*-Nitrobenzoesäureanhydrid, $C_{14}H_9O_7N_2$, aus I u. *p*-Nitrobenzoylchlorid bei 80° u. Waschen des Reaktionsprod. mit Ae., aus Bzl., F. 193—193,5°, neben in Ae. lösl. V. — III, $C_{10}H_9O_2 \cdot Cl_2$, wie II aus I u. *p*-Chlorbenzoylchlorid, aus Bzn. Nadeln, F. 70,5°, Kp._{0,1} 122—125°; liefert bei der therm. Zers. VI, $C_{14}H_9O_3Cl_2$, aus Xylol, F. 193—194°, als Destillat neben einem schwarzen verharzten Rückstand. — VII, $C_{10}H_{10}O_2S_2$, aus I u. Benzoylchlorid in CS_2 oder Ae. bei 0°, später bei Zimmertemp., aus der äther. Lsg. als gelbes Öl; ein ähnliches Prod. konnte aus den Komponenten unter Selbsterwärmung (70°) als in Bzn. lösl. Anteil erhalten werden. VIII, $C_{14}H_{10}O_2S_2$, durch Erwärmen von VII bei 18 mm bis zur beginnenden Zers., aus A. oder Bzl. Nadeln, F. 128°. Nach beendeter Zers. von VII können neben einem teerigen Rückstand 4 Fraktionen erhalten werden. IX, $C_9H_{10}O_2$, Kp.₁₃ 90—92°; V, $C_9H_9O_4N$, aus IX durch Nitrieren, aus Bzn. Kristalle, F. 42—42,5°. X, $C_9H_{10}OS$, Kp.₁₅ 131—133°. XI, $C_9H_{10}S_2$, rote Fl., Kp.₁₅ 159—161°. XII, $C_{28}H_{20}S_{10}$, Kp.₂₃ 200—220°, aus A. gelbbraunes Kristallpulver, F. 165,5—166°; ist gegen sd. wss. alkal. $KMnO_4$, sd. alkoh. Chloramin-Tu. sd. Methyljodid beständig. XIII, $C_{28}H_{20}S$, aus XII mit $KMnO_4$ in sd. Aceton mit kaltem konz. wss. $(NH_4)_2S$ oder durch 3maliges Umkrst. aus Bzn. oder 2,2,4-Trimethyl-*n*-pentan, aus Bzn. Kristalle, F. 186,5°. XII, gleichfalls aus VIII vom F. 128° u. Kp.₁₆ 155—162°, beim Kp.₄₈ 240—250°. (J. chem. Soc. [London] 1945. 677—80. Okt.)

GOLD. 1280

Gerald Bulmer und Frederick G. Mann, *Die Chemie der Xanthogensäurederivate*. 4. Mitt. Die Umsetzung von Sulfochloriden mit Kaliumäthylzanthol. (3. vgl. vorst. Ref.) Kaliumäthylzanthol (I) u. Benzolsulfochlorid (II) reagieren in Ae. oder CS_2 bei 0° im Molverhältnis 1:1 unter Bldg. von *K*-Benzolsulfonat (III), Diphenyldisulfon (IV) u. Diäthylschwefeldicarbothionat (V) (vgl. CAMBRON u. WHITBY, Canad. J. Res. 2. [1930.] 147). Ohne Lösungsm. liefern I u. II in exothermer Rk. III, IV u. *O*-Äthyl-*S*-äthylzanthol (VI) als therm. Zersetzungsprod. von V (vgl. 2. Mitt.); *p*-Toluolsulfochlorid (VII) u. Naphthalin-2-sulfochlorid (VIII) verhalten sich analog. Es kann angenommen werden, daß als prim. Umsetzungsprod. von I u. II *O*-Äthyl-*S*-benzolsulfonylzanthol (IX) gebildet wird (vgl. RICHTER, Ber. dtsh. chem. Ges. 49. [1916.] 1026), das den in der vorst. Mitt. beschriebenen Acylzanthaten entsprechend in CS_2 u. Benzolsulfonsäureäthylester zerfallen kann. Seine direkte Dismutation liefert IV u. V. Ferner wurde die Möglichkeit in Erwägung gezogen, daß IX mit unverändertem I unter Bldg. von V u. *K*-Benzolsulfonat (X) reagiert, von denen sich X mit unverändertem II zu IV umsetzt; für diesen Mechanismus konnten eine Reihe experimenteller Beweise beigetragen werden. — Ein anderes Verh. zeigt Naphthalin-1-sulfochlorid: es liefert mit I in heftiger Rk. Naphthalin, α -Thionaphthol, VI u. *K*-Naphthalin-1-sulfonat. Eine Sonderstellung nimmt ebenfalls *p*-Chlorbenzolsulfochlorid (XI) ein, da mit I neben VI u. Di-*p*-chlorphenyldisulfon (XII) *p*-Chlorthiophenol-*p*-chlorbenzolsulfonat (XIII, Di-*p*-chlorphenylsulfidsulfon) gebildet wird (vgl. OTTO, Liebigs Ann. Chem. 145. [1868.] 323); *p*-Nitrobenzolsulfochlorid (XIV) lieferte mit I nur *p*-Nitrothiophenol-*p*-nitrobenzolsulfonat (XV) (vgl. ZINCKE u. LEONHARDT, Liebigs Ann. Chem. 400. [1913.] 15), aber kein Disulfon. Die Konst. des aus *p*-Acetaminobenzolsulfochlorid

(XVI) u. I erhältlichen *p*-Acetaminothiophenol-*p*-acetaminobenzolsulfonat (XVII) konnte durch alkal. Hydrolyse in die Sulfinsäure u. das Sulfid u. seine Synth. aus *p*-Acetaminobenzolsulfodid (XVIII) u. *p*-Acetaminothiophenolsilber (XIX) bewiesen werden (vgl. hierzu auch HINSBERG, Ber. dtsch. chem. Ges. 39. [1906.] 2430). *m*-Nitrobenzolsulfchlorid (XX) u. 4-Nitrotoluol-2-sulfchlorid (XXI) liefern mit I ohne Lösungsm. nur die entsprechende Sulfosäure bzw. 4-Nitrotoluol-2-sulfinsäure (XXII); in CS₂ oder Ae. entstand aus XXI u. I das Thionat V. — Äthansulfchlorid (XXIII) u. I ergaben kein Sulfon, es entstanden V, CS₂, Diäthyldisulfid (XXIV) u. VI. — Die Bldg. der Thiophenolsulfonate XIII, XV u.

XVII gründet sich auf  C₂H₅O ·  eine n. Zers. der Sul-

finat, die durch weitere Hydrolyse Disulfide ergeben; eine vollständige Klärung des Mechanismus konnte nicht erreicht werden. — Der Nachw. geringer Mengen an CS₂ erfolgte durch Überführen in I, das mit wss. K₂[PdCl₄] als leicht charakterisierbares *Pd*-Bisäthylxanthat (XXV) gefällt werden konnte.

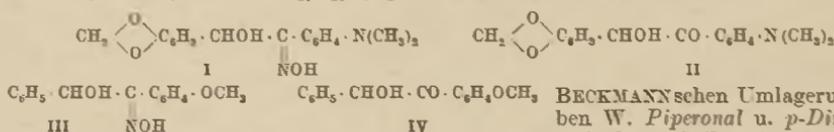
Versuche: IV, C₁₀H₁₀O₄S₂, aus I u. II in Ae. oder CS₂ bei 0° als Nd., nach dem Waschen mit W. aus A., F. 192,5°, neben III, C₆H₅O₃SK, aus der wss. Waschflüssigkeit. V, C₆H₁₀O₂S₄, aus der äther. Lsg., aus A., F. 31,5–32°, Kp._{0,1} 115–121°. IV besser aus I u. II ohne Lösungsm., Waschen der Schmelze mit Ae. u. Extrahieren mit Bzl.; aus dem Benzolextrakt, F. 193°, neben III u. VI, C₆H₁₀OS₂, aus dem Äthylätherextrakt, Kp.₁₃ 76°. — *Di-p-tolylsulfon* (XXVI), C₁₄H₁₄O₄S₂, aus I u. VII in Ae. oder CS₂, aus A., F. 223,5°, mit beginnender Zers. bei 220°, neben V; XXVI auch aus I u. VII ohne Lösungsm. neben K-*p*-Toluolsulfonat, VI u. *p*-Toluolsulfonsäureäthylester, C₉H₁₂O₃S, Kp._{0,15} 125–128°, aus Ligroin, F. 31,5–32°. — *Di-2-naphthylsulfon*, C₂₀H₁₄O₄S₂, aus I u. VIII, bei 100° (1 Std.), aus Essigsäure u. A. Kristalle, F. 218° (Zers.), neben VI u. K-Naphthalin-2-sulfonat. Aus dem Reaktionsprod. der exothermen Umsetzung von Naphthalin-1-sulfchlorid mit I wurde K-Naphthalin-1-sulfonat, C₁₀H₇O₃SK, als in Ae. unlösl. Rückstand, VI, Naphthalin, C₁₀H₈, aus A., F. 80–80,5°, u. α -Thionaphthol (XXVII), C₁₀H₆S, Kp.₁₄ 143–147°, isoliert. *4,4'-Dinitro-1,1'-dinaphthylsulfid*, C₂₀H₁₂O₄N₂S₂, aus XXVII mit konz. HNO₃, gelbe Substanz aus Bzl., F. 193,5°; *1,1'-Dinaphthylsulfid*, C₂₀H₁₄S₂, aus XXVII in A. mit Jod, aus A., F. 88,5–89°. — XII, C₁₂H₈O₄Cl₂S₂, aus XI u. I als in Ae. u. W. unlösl. Anteil des Reaktionsprod., aus Bzl. Kristalle, F. 214°; XIII, C₁₂H₈O₂Cl₂S₂, neben VI aus dem äther. Extrakt, aus A., F. 137–138°, oder aus nachst. XXVIII u. XXIX in Ae. als Rückstand aus der äther. Lsg.; *K-p-Chlorbenzolsulfonat*, C₆H₄O₃ClSK, aus dem wss. Extrakt. *p-Chlorbenzolsulfodid* (XXVIII), C₆H₄O₂Cl₂S, durch Überführen von XI in wss. Ae. mit Zn-Staub über das entsprechende Zn-Sulfinat in Na-*p*-Chlorbenzolsulfinat u. Behandeln seiner wss. Lsg. mit einer alkoh. Jodlsg. als Nd., aus Bzn., F. 74–75°. *p-Chlorothiophenol*, C₆H₅ClS, aus XI in Essigsäure mit Fe-Feile bei 100° unter Zugabe von 15% ig. HCl, nach der Wasserdampfdest. Kristalle, aus A., F. 53,5–54°; *p-Chlorothiophenolsilber* (XXIX), C₆H₄ClSAg, mit alkoh. AgNO₃ in Ggw. von Na-Acetat als Niederschlag. — XV, C₁₂H₈O₆N₂S₂, aus XIV u. I, als in Ae. u. W. unlösl. Anteil des Reaktionsprod., aus A., F. 180–180,5°, neben *K-p-Nitrobenzolsulfonat*, C₆H₄O₃NSK, aus dem wss. Extrakt, u. *p-Nitrobenzolsulfonsäure*, C₆H₅O₃NS, aus dem äther. Extrakt, aus Cyclohexan Kristalle, F. 94,5–95° sowie VI. XVII, C₁₅H₁₆O₄N₂S₂, aus XVI u. I auf dem Wasserbad, aus Essigsäure, F. 210–211° (Zers.), neben Sulfansäure. *p-Aminobenzolsulfinsäure*, C₆H₄O₂NS, durch Hydrolyse von XVII mit sd. alkoh. NaOH als Nd., zers. sich ohne zu schmelzen; *Di-p-acetaminophenylsulfid*, C₁₈H₁₆O₂N₂S₂, aus der alkoh. Lsg., F. 184–185°. XVIII, C₉H₈O₃N₂S, aus XVI, wie für XXVIII beschrieben, aus Ligroin Kristalle, F. 170–171°. XVII gleichfalls aus XVIII u. XIX, wie XIII, F. 210–211°. — *m-Nitrobenzolsulfonsäure*, C₆H₅O₃NS, aus XX u. I, aus Cyclohexan, F. 53,5–56°, neben dem entsprechenden *Na-Salz* (aus Methanol Kristalle) u. VI. XXII, C₇H₇O₄NS, aus XXI u. I als in Ae. lösl. Anteil des Reaktionsprod., neben VI u. V, u. *K-4-Nitrotoluol-2-sulfonat*, C₇H₇O₃NSK, aus dem in W. lösl. Anteil, aus A. Kristalle. — *K-Methansulfonat*, CH₂O₃SK, als in W. lösl. Anteil des Reaktionsprod. aus K-Methylxanthat u. Methansulfchlorid; aus dem in A. lösl. Anteil *Dimethylsulfid*, C₂H₆S₂, Kp. 116–118°; letzteres liefert mit Chloramin-T *Methyl-p-toluolsulfoniminosulfon-p-toluolsulfonylimin* (vgl. I. Mitt., l. c.), aus A. Kristalle, F. 191–192°, u. *O-Methyl-S-methylxanthat*, C₉H₉OS₂, Kp.₁₈ 59–60°, das mit Phenylhydrazin *O-Methyl-N-phenylaminothiourethan* liefert, aus A., F. 110 bis 111°. *K-Äthansulfonat*, C₂H₅O₃SK, analog aus I u. XXIII neben CS₂, Kp.₇₆₀ 46–49°; XXV, C₆H₁₀O₂S₄Pd, aus A. orangefarbene Kristalle, F. 152°. XXIV, C₄H₁₀S₂, als Nebenprod., Kp._{0,1} 52–54°; liefert mit Chloramin-T *Äthyl-p-toluolsulfoniminosulfon-p-toluolsulfonylimin*, C₁₆H₂₀O₄N₂S₂, F. 187–188°, neben V u. VI. — *Pd-Bismethylxanthat*, C₆H₆O₂S₄Pd, aus Methylxanthat mit K₂[PdCl₄], aus A. orangefarbene Platten; zers. sich oberhalb ca. 140°. *Pd-Bis-n-propylxanthat*, C₆H₁₄O₂S₄Pd, analog orangefarbene Platten, F. 126–127°. *Pd-Bis-*

benzylxanthat, C₁₆H₁₄O₂S₂Pd, aus A. orange Kristalle, F. 134—135° (Zers.). (J. chem. Soc. [London] 1945. 680—86. Okt.) GOLD. 1280

Charles C. Price und Howard D. Marshall, Die Umsetzung von Anisol mit 1.1.1-Trichlor-2-methyl-2-propen. Das durch Erhitzen von Chloreton (F. 95—96°) mit P₂O₅ in Ggw. von Chinolin in 30—35% ig. Ausbeute erhaltliche 1.1.1-Trichlor-2-methyl-2-propen (I) (Kp.₂₅ 42—44°) addiert kein Brom, wird durch KMnO₄ nicht angegriffen u. lost sich nicht in konz. H₂SO₄. Mit PCl₅ wird I zu 80% u. mit H₂F₂ zu 40% in 1.3.3-Trichlor-2-methyl-2-propen (II) (Kp. 153—156°, D.₂₀ 1,332, n_D²⁰ 1,4965) umgelagert. II entsteht auch als Nebenprod. bei der Herst. von I. Mit Anisol reagiert I in Ggw. von H₂F₂ unter Bldg. von 1.1-Dichlor-2-methyl-3-p-anisyl-1-propen (III), C₁₁H₁₅OCl₂, gelbliche Fl., Kp.₄ 124—126°. D.₂₀ 1,210, n_D²⁰ 1,5504, Ausbeute 38%. Durch CrO₃ in Ggw. von Eisessig wird III zu p-Anissäure (F. 180—182°, korr.) oxydiert. Aus Anisol u. II wird III ebenfalls, jedoch nur in 5% ig. Ausbeute, erhalten. — Die Vff. erklären den Reaktionsmechanismus mittels der Ionentheorie. (J. org. Chemistry 8. 532—35. Nov. 1943. Urbana, Ill., Univ. of Illinois.) NOUVEL. 1460

Alexander Schönberg und Abdel Fattah Aly Ismail, Die Darstellung von α,δ-Diphenylhexatrien und 1.4-Diphenylbenzol aus Zimtaldehyd. Styryldichlormethan (I), das durch Einw. von SOCl₂ oder Oxalylchlorid auf Zimtaldehyd erhalten werden kann, liefert bei der Umsetzung mit NaJ in guter Ausbeute α,δ-Diphenylhexatrien (II) neben 1.4-Diphenylbenzol (III) (vgl. auch KUHN u. WINTERSTEIN, Ber. dtsch. chem. Ges. 60. [1927.] 432); der Mechanismus der Bldg. von III wird besprochen. II, C₁₈H₁₆, durch Kochen von Zimtaldehyd mit SOCl₂ (besser Oxalylchlorid) u. Umsetzen des als Verdampfungsrückstand erhaltenen rohen I mit NaJ in sd. alkoholfreiem Aceton; aus dem in Aceton lösl. Anteil des Reaktionsprod., aus Aceton gelbe Tafeln, F. 200°. III, C₁₈H₁₄, aus dem in Ae. leicht lösl. Anteil, Kp.₄₅ 250°, aus Bzl. + A. Kristalle, F. 209—210°. (J. chem. Soc. [London] 1945. 200. Abbasia-Cairo, Fouad I. Univ.) GOLD. 2210

Elena Cozubschi, Ermittlung der Konstitution der gemischten Benzoinc durch die Beckmannsche Umlagerung der entsprechenden Oxime. Das Oxim des 4'-Dimethylamino-3.4-methylendioxybenzoinc, C₁₇H₁₈O₂N₂, Kristalle aus A., F. 159—160°, gibt bei der



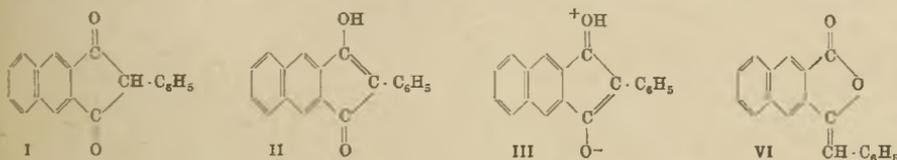
Beckmannschen Umlagerung neben W. Piperonal u. p-Dimethylaminobenzonitril, so daß dem Oxim α-Konfiguration (I) u. dem Benzoin, C₁₇H₁₇O₂N, gelbgrüne Kristalle, F. 151—153°, die Struktur II zuzuordnen ist. Das Oxim des Benzanisoinc, C₁₅H₁₅O₂N, prismat. Nadeln, F. 139—140°, gibt unter den gleichen Bedingungen Benzaldehyd u. Anisaldehyd, so daß für das Oxim die α-Konfiguration (III) u. für das Benzoin die Struktur IV anzunehmen ist. Die Ergebnisse bestätigen die Richtigkeit der auf Grund anderer Unters. von COWPER u. STEVENS (C. 1941. 1. 775) vermuteten Konst. der Benzoinc. (Rev. stiintifică „V. Adamachi“. 29. 170—72. April/Juni 1943. [Orig. rumän.] Jassy, Univ., Labor. für organ. Chem.) FÖRSTER. 2380

R. A. Labriola und A. Felitte, Hydrazide von Diphen- und 4-Nitrodiphenensäure und einige ihrer Reaktionen. 4-Nitrodiphenensäure (I) bildet ein Di- u. ein Monohydrazid (II). Da sich II in 2-(,7"-Nitrophenanthridon umwandeln läßt, muß die Hydrazidgruppe an der Carboxylgruppe desjenigen Ringes sitzen, der nicht die Nitrogruppe enthält. Das isomere Monohydrazid konnte auf diesem Wege nicht erhalten werden. — Aus 1 Mol Anhydrid u. 1 Mol Monohydrazid von Diphenensäure bzw. I kann man essig. gebaute disubstituierte Hydrazine darstellen. Aus diesen werden beim Kochen mit Essigsäureanhydrid 2 Mol W. abgespalten; es entstehen die entsprechenden „Oxadiazole“. Sind jedoch die Carboxylgruppen verestert, so kann kein W. abgespalten werden; es findet statt dessen Monoacetylierung statt.

Versuche: 4-Nitrodiphenensäure (I), durch Erhitzen von 2-Nitrophenanthrachinon mit H₂O₂ in Ggw. von Essigsäure, F. 250°; 75—80% (Ausbeute). Dimethylester, C₁₆H₁₂O₂N, F. 96°. — 4-Nitrodiphenensäuredihydrazid, C₁₄H₁₂O₄N₂, aus dem Vorigen u. Hydrazinhydrat, F. 209°; 45%. — 4-Nitrodiphenensäuremonohydrazid (2-[4'-Nitro-2'-carboxyphenyl]-benzoesäurehydrazid) (II), C₁₄H₁₁O₃N₂, aus dem Anhydrid (V) von I u. Hydrazinhydrat, F. 200°; 81—90%. — 2-(,7"-Nitrophenanthridon, C₁₅H₉O₂N₂, durch Behandlung von II mit NaNO₂ u. HCl, gelbe Nadeln aus Essigsäure, F. 290°. — N-Amino-4-nitrodiphenimid, C₁₄H₉O₂N₂, durch Erhitzen von II im Vakuum, F. 319°; 50%. — N,N'-Bis-[o-(2-carboxyphenyl)-benzoyl]-hydrazin (III), C₂₂H₂₀O₆N₂, aus Diphenensäuremonohydrazid (IV) u. Diphenensäureanhydrid, Prismen oder Platten aus A., F. 253° (Zers.); 75—80%. Gibt ein „Oxadiazol“,

$C_{28}H_{16}O_4N_2$, Prismen aus Nitrobenzol, F. 400°; 95%. Dimethylester von III, $C_{30}H_{24}O_6N_2$, F. 182°. Monoacetylderiv., $C_{28}H_{20}O_7N_2$, F. 141–142°. — *N*-[*o*-(2-carboxyphenyl)-benzoyl]-*N'*-[*o*-(2-carboxy-4-nitrophenyl)-benzoyl]-hydrazin, $C_{28}H_{19}O_8N_3$, aus IV u. 4-Nitrodiphen-säureanhydrid (V) oder aus II u. Diphenensäureanhydrid, F. 261°; 18%. Gibt ein „*Oxadiazol*“, $C_{28}H_{13}O_6N_3$, Platten, F. 351°. — *N*-[*o*-(2-carboxyphenyl)-benzoyl]-*N'*-[2-(2-carboxyphenyl)-5-nitrobenzoyl]-hydrazin, $C_{28}H_{19}O_8N_3$, aus IV u. V, F. 252°; 20%. Gibt ein „*Oxadiazol*“, $C_{28}H_{15}O_6N_3$, F. 360°. (J. org. Chemistry 8. 536–39. Nov. 1943. Buenos Aires, Argentinien, Univ. of Buenos Aires.) NOUVEL. 2420

C. F. Koelsch, Die Reaktionen und die Enolisation von cyclischen Diketonen. 8. Mitt. Die 4.5- und 5.6-Benzoderivate von 2-Phenylindandion-1.3. (7. vgl. C. 1945. I. 1361.) Während 2-Phenyl-5.6-benzoin-dandion-(1.3) (I) in seiner Struktur keinen Grund zur Ausbildg. von Resonanzsystemen gibt, kann das Enol 3-Oxy-2-phenyl-5.6-benzoin-dion (II) durch Abtrennung einer Ladung eine Resonanzform (III) bilden. Da die Resonanz die Stabilität der Verb. erhöht u. die Dipolstruktur zu der Gitterstruktur der Kristalle beiträgt, kann angenommen werden, daß in krist. Zustand die Enolform II vorherrscht. II bildet rote Kristalle, wie sie



auch von Benzoylverb. IV gebildet werden; Naphthalin-2.3-dicarbonsäureanhydrid (V), dessen Benzalverb. VI u. 2-Brom-2-phenyl-5.6-benzoin-dandion-(1.3) (VII) sind farblos. Im Gegensatz hierzu kann aus der Farbe des krist. 2-Phenyl-4.5-benzoin-dandion-(1.3) (VIII) geschlossen werden, daß im wesentlichen die Ketoform vorliegt; die schwach gelbe Farbe seiner Kristalle ist mit der von Naphthalin-1.2-dicarbonsäureanhydrid (IX) u. dessen Benzalverb. X vergleichbar. Die sich von der Enolform der Verb. VIII ableitende Benzoylverb. XI ist rot gefärbt.

Versuche: 3-Benzal-5.6-benzophthalid (VI), $C_{19}H_{12}O_2$, aus V mit Phenylessigsäure u. Kaliumacetat bei 250°, aus Eisessig gelbe Nadeln, F. 191–193°. 3-Benzal-6.7-benzophthalid (X), $C_{19}H_{12}O_2$, analog, aus Essigsäure gelbe Platten, F. 201–204°. — 3-Oxy-2-phenyl-5.6-benzoin-dion (II), $C_{19}H_{12}O_2$, aus VI mit Natriummethylat in sd. Methanol, aus Essigsäure oder Acetessigester rote Nadeln, F. 285°; liefert ein in W. schwerlös. Na-Salz, orange Nadeln. 2-Phenyl-4.5-benzoin-dandion-(1.3) (VIII), $C_{19}H_{12}O_2$, analog aus X, aus Essigsäure gelbe Nadeln, F. 175–176,5°. Lösungs-farbe in Essigsäure gelb, in Pyridin rot, in wss. NaOH purpurrot u. in konz. H_2SO_4 gelborange. — 2-Brom-2-phenyl-5.6-benzoin-dandion-(1.3) (VII), $C_{19}H_{11}O_2Br$, aus II in kalter Essigsäure mit Brom, aus Essigsäure Platten, F. 157–158°. 2-Brom-2-phenyl-4.5-benzoin-dandion-(1.3), $C_{19}H_{11}O_2Br$, analog, aus Essigsäure gelbe Nadeln, F. 152–153°. — 3-Benzoyloxy-2-phenyl-5.6-benzoin-dion (IV), $C_{26}H_{16}O_3$, aus II in verd. NaOH mit Benzoylchlorid, aus Essigsäure orange-gelbe Nadeln, F. 181–182°. 3-Benzoyloxy-2-phenyl-6.7-benzoin-dion (XI), $C_{26}H_{16}O_3$, analog aus VIII, aus Essigsäure rote Nadeln, F. 187–189°. IV u. XI sind gegen alkoh. Säure beständig u. verseifen leicht mit NaOH. — 2.3-Diphenyl-6.7-(4.5?)-benzoin-dion, $C_{25}H_{16}O$, aus VIII mit C_6H_5MgBr in sd. Toluol zunächst als rotgefärbtes Glas, aus A. cremefarbene Nadeln, F. 167–168°; Semicarbazon, $C_{26}H_{19}N_3O$, aus Ae.+Ligroin u. A. orangefrote Nadeln, F. 213 bis 215°. 2.3-Diphenyl-5.6-benzoin-dion, $C_{22}H_{16}O$, analog, nach der Dest. bei 15 mm aus Essigsäure orange Prismen, F. 193–194°. (J. org. Chemistry 10. 366–70. Juli 1945. Minneapolis, Minn., Univ., School of Chem.) GOLD. 2650

Charles C. Price, Henry M. Shafer, Mitchell F. Huber und Carl Bernstein, Die Di-alkylierung von Naphthalin. 1.4-Dicyclohexylnaphthalin. Bei der Behandlung von Naphthalin mit tert.-Butylchlorid oder Isobutylchlorid ($AlCl_3$) oder mit tert.-Butylalkohol (BF_3 oder H_2F_2) erhält man ein bei 80–82° schm. Gemisch von 2 isomeren Di-tert.-butyl-naphthalinen, die sich über das Pikrat des Gemisches (F. 156–156,5°) trennen lassen. Das eine Isomere (dicke flache Nadeln, F. 145–146°) liefert bei der Oxydation mit CrO_3 in Essigsäure ein Chinon (F. 83–83,5°), das beim Erhitzen mit Zn-Staub u. Essigsäure-anhydrid in das Diacetat des entsprechenden Hydrochinons ($C_{22}H_{28}O_4$, Nadeln, F. 139 bis 140°) übergeht. Das andere Isomere (Nadeln, F. 103–104°) bildet bei der Oxydation mit CrO_3 nur ein rotes Öl. — Die Alkylierung von Naphthalin mit Cyclohexanol (BF_3)

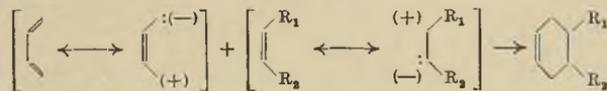
führt zu 1,4-Dicyclohexylnaphthalin (C₂₂H₂₈, F. 83—83,5°), dessen Konst. dadurch bewiesen wird, daß das aus ihm mit Se erhaltliche Dehydrierungsprod. mit dem bereits bekannten 1,4-Diphenylnaphthalin (Nadeln, F. 132—133°) ident. ist. Daneben entsteht bei der Alkylierung ein Isomeres, wahrscheinlich das 2,6-Dicyclohexylnaphthalin (F. 151°), das sich zu einem Diphenylnaphthalin (Platten, F. 230°) dehydrieren läßt, sowie noch ein fl. Isomeres von unbekannter Konstitution. — Ferner wurde die Einw. von Bernstein-säure bzw. Maleinsäure auf p-Di-tert.-butylbenzol (AlCl₃ + CS₂) untersucht u. dabei folgendes festgestellt: Im ersten Falle entsteht p-tert.-Butylbenzoylpropionsäure (C₁₄H₁₈O₃, F. 126°), oxydierbar zu p-tert.-Butylbenzoesäure (F. 162°), sowie eine geringe Menge einer Säure der Formel C₁₃H₂₄O₃ (tetragonal, F. 176—177°), die also 2 H weniger hat als die Di-tert.-butylbenzoylpropionsäure, oxydierbar zu einer Säure der Formel C₁₅H₂₀O₂ (Platten, F. 194—196°), die also 2 H weniger hat als Di-tert.-butylbenzoesäure. Im zweiten Falle entsteht p-tert.-Butylbenzoylacrylsäure (C₁₄H₁₆O₃, gelbgrüne Platten, F. 123°, u. gelbgrüne Nadeln, F. 128°), oxydierbar zu p-tert.-Butylbenzoesäure. (J. org. Chemistry 7. 517—21. Nov. 1942. Urbana, Ill., Univ. of Illinois.) NOUVEL 2700

O. C. Dermer und V. H. Dermer, Verwendung von Arylaminsalzen aromatischer Sulfonsäuren zu deren Identifizierung. Durch Umsetzung von Alkalisulfonaten mit Aminhydrochloriden wurden Arylaminsalze von arom. Sulfonsäuren dargestellt. In den folgenden Aufzählungen geben die Zahlen hinter den Sulfonsäuren die FF. der Aminsalze an. Anilinsalze der Sulfonsäuren von: o-Carbamidobenzol- 159—161° (Zers.), o-Carboxybenzol- 165°, p-Phenol- 170°, 6-Carbamido-m-toluol- 170—171°, Naphthalin-1- 183°, p-Bromphenylcarbamid-o- 183—185°, 1-Naphthol-4- 186—187°, p-Chlorphenylcarbamid-o- 187°, 4-Isopropyl-naphthalin-1- 190° (Zers.), 2-Amino-5-jodbenzol- 191,5°, Zimtsäuredibromid-p- 192°, 1-Nitronaphthalin-2- 201,9°, Diphenylamin-4- 206,5°, m-Chlorbenzol- 206—207°, 2-Nitro-4-chlorbenzol- 207°, Zimtsäure-o- (Monosalz) 208—209°, 2-Isopropyl-naphthalin-1- 209—210° (Zers.), 2-Amino-5-chlorbenzol- 210°, o-Aminobenzol- 180 bis 210° (Zers.), 5-Methylnaphthalin-2- 209—211°, p-Bromphenylbiuret-o- Zers. 212°, p-Jodphenylbiuret-o- 212—213°, 2-Amino-5-brombenzol- 214°, Acetophenonphenylhydrazon-p- 215°, Zimtaldehydphenylhydrazon-p- 215—220°, o-Toluol- 218°, Benzaldehydphenylhydrazon-p- 221°, Anisaldehydphenylhydrazon-p- 221°, 1-Benzyl-4-benzoylnaphthalin-5- 221—222°, m-Nitrobenzol- 222°, p-Chlorbenzol- 222—223°, p-Phenol- 224° (Zers.), m-Carboxybenzol- (Monosalz) 224—226°, 8-Nitronaphthalin-1- Zers. 226—229°, 2-Nitrotoluol-4- 229°, 2-Chlortoluol-5- 229—230,5°, 1-Acetylamino-naphthalin-4- 231—232°, 1-Benzoylnaphthalin-5- 235°, 2-Bromtoluol-5- 234—236°, 2-Amino-5-nitrobenzol- Zers. 236—237°, p-Brombenzol- 237—238°, p-Toluol- 238°, Zimtsäure-m- (Monosalz) 238° (Zers.), 2-Jodtoluol-5- 237—239°, Diphenylamin-4,4'-di- 239°, 2-Naphthol-8- 240°, Benzol- 240°, 6-Amino-toluol- 237—241° (Zers.), 2-Naphthol-3- 241—242°, 2-Chlor-3-nitrotoluol-5- 246—248° (Zers.), 6-Carbamido-m-toluol- 247—249°, Salicylaldehydphenylhydrazon-p- 249°, 8-Methylnaphthalin-2- 248—250°, p-tert.-Butylbenzol- 249—250°, Benzamid-m- 250°, p-Äthylbenzol- 250—251°, Naphthalin-2,7-di- 251—252°, 1,8-Dibenzyl-naphthalin-4- 252—253°, 2-Naphthol-3,6-di- 254°, 3,4-Dichlorbenzol- (Monohydrat) 254—255°, 2-Acetylamino-naphthalin-6- 256°, 3-Bromacenaphthen-β- 256—257°, p-Phenoxybenzol- 256—258°, 3-Nitro-4-brombenzol- 256—259°, 4-[p-Nitrophenoxy]-benzol- Zers. 255—260°, 5-Nitronaphthalin-2- Zers. 260°, 3-Bromacenaphthen-α- 260—261°, 2,4-Dinitrobenzol- 259—262° (Zers.), 2,5-Dichlorbenzol- 262—263°, 2-Naphthol-6- 264°, 5-Nitronaphthalin-1- Zers. 265°, Naphthalin-2- 269°, 4-Nitrotoluol-2- 269—271° (Zers.), 1-Acetylamino-naphthalin-8- 273°, 3-Jodsalicylsäure-5- Zers. 273—274°, Anthrachinon-1- 284°, Naphthalin-1,6-di- 298—299° (Zers.), 1,8-Dioxy-naphthalin-3,6-di- 300° (Zers.), Anthrachinon-2- 309°, 1-Naphthylamin-3,6,8-tri- 312° (Zers.), 1-Amino-8-naphthol-3,6-di- Zers. 340°, 1-Acetylamino-naphthalin-5- 344° (Zers.), 2-Naphthol-6,8-di- >300°, Biphenyl-4,4'-di- >330° (Zers.), Naphthalin-2,6-di- >345°, 2-Chlor-5-nitrobenzol- Zers. >200°, 4-Brombenzoesäure-3- (Monosalz) Zers. >200°, Naphthalin-1,5-di- Zersetzung. — o-Toluidinsalze der Sulfonsäuren von: Benzoesäure-o- 127,5°, p-Chlorbenzol- 162,5—164°, 3,4-Dichlorbenzol- 170—172°, 2-Chlortoluol-5- 173,5—175°, Benzol- 176°, 2-Bromtoluol-5- 178—180°, p-Brombenzol- 182—183,5°, p-Toluol- 190°, 2-Jodtoluol-5- 190,5—191,5°, p-Phenol- 192°, p-Äthylbenzol- 192—193°, m-Nitrobenzol- 193°, Zimtaldehydphenylhydrazon-p- (Monohydrat) 196°, 1-Acetylamino-naphthalin-8- 198°, 3-Nitro-4-brombenzol- 199—200°, 2-Nitrotoluol-4- 202°, p-Phenoxybenzol- 205,5—207°, 2-Naphthol-6- 208°, Benzaldehydphenylhydrazon-p- 213° (Zers.), Naphthalin-2- 213°, Diisopropyl-naphthalin-1- 214°, Salicylaldehydphenylhydrazon-p- 219°, p-[4-Nitrophenoxy]-benzol- 226—228°, Zimtaldehydphenylhydrazon-p- 230° (Zers.), Zimtsäure-o- (Monosalz) 234—235°, 2-Chlor-3-nitrotoluol-5- 235—237° (Zers.), Naphthalin-1- 237°, Naphthalin-2,7-di- 238°, 2-Naphthol-8- 242°, 2,4-Dinitrobenzol- 245—246,5° (Zers.), 2,5-Dichlorbenzol- 250—251°, p-tert.-Butylbenzol- 253—254°, 2-Naphthol-3,6-di- 257°, 4-Nitrotoluol-2- 256—258° (Zers.), 1-Acetylamino-naphthalin-5- 259°, 1-Acetylamino-naph-

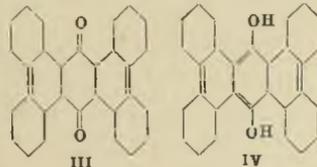
thalin-4- 260—261°, 2-Acetylamino-naphthalin-6- 262°, 2-Naphthol-6.8-di- 270—271°, 1.8-Dioxy-naphthalin-3.6-di- 290° (Zers.), 1-Naphthol-4- 303—304°, 1-Naphthylamin-3.6.8-tri- 304° (Zers.), 1-Amino-8-naphthol-3.6-di- Zers. 320°, Naphthalin-1.6-di- 323 bis 324° (Zers.), Naphthalin-2.6-di- 338° (Zers.), Naphthalin-1.5-di- 338—339° (Zers.), Biphenyl-4.4'-di- (Monohydrat) >330° (Zers.). — p-Toluidinsalze der Sulfonsäuren von: 4-n-Hexylphenol-2- 139—140°, 4-n-Propylphenol-2- 141—143°, 4-n-Amylphenol-2- 147—149°, 4-n-Butylphenol-2- 149—150°, Naphthalin-1- 181°, 3.4-Dioxyphenanthren-1- Zers. 182°, 2.4-Dimethoxybenzol- 191—192°, 1-Naphthol-4- 196°, Benzoesäure-o-197°, p-Toluol- 198°, m-Chlorbenzol- 199—200°, p-Phenol- 202°, o-Toluol- 203—204°, 2-Methyl-4-methoxybenzol- 204—205°, 3.4-Dichlorbenzol- (Monohydrat) 204—206°, Benzol-205°, 1-Acetylamino-naphthalin-8- 207°, p-Äthylbenzol- 208—209°, p-Chlorbenzol- 208 bis 210°, 2-Nitrotoluol-4- 214—215°, p-Brombenzol- 215—216,5°, 2-Chlortoluol-5- 218—220°, Naphthalin-2- 221°, 2-Jodtoluol-5- 220—222°, m-Nitrobenzol- 222°, Phenanthren-3- 222°, 2-Bromtoluol-5- 222—223°, p-Phenoxybenzol- 222—223,5°, Zimtaldehydphenylhydrazon-p- 223°, Benzaldehydphenylhydrazon-p- 226°, Salicylaldehydphenylhydrazon-p- 226°, Zimtsäure-o- (Monosalz, Monohydrat) 225—227°, Zimtsäure-m- (Monosalz) 229—230°, 2-Naphthol-8- 232°, 1-Acetylamino-naphthalin-4- 232—233°, Reten-6- 233—234°, Phenanthren-4- 235°, 3-Nitro-4-brombenzol- 235—236° (Zers.), 2-Chlor-3-nitrotoluol-5- 238—240° (Zers.), 2-Acetylamino-naphthalin-6- 243°, 2.4-Dinitrobenzol- 245—247° (Zers.), p-[4-Bromphenoxy]-benzol- 245—247°, 2.5-Dichlorbenzol- 247—248°, 2-Naphthol-6- 248°, Azobenzol-4- 247—249° (Zers.), 4.7-Dimethylhydrinden-5- 248—249° (Zers.), 2-Naphthol-3.6-di- 250°, 3.5-Dinitro-p-toluol- 251°, p-tert.-Butylbenzol- 254—255°, 1-Acetylamino-naphthalin-5- 255°, 4-Nitrotoluol-2- 256—257° (Zers.), p-[4-Carboxyphenoxy]-benzol- 266—267°, Phenanthren-1- 267°, Toluol-2.4-di- 277° (Zers.), p-[4-Carboxyphenyl]-benzol- 288—289°, Phenanthren-2- 291°, 1-Naphthylamin-3.6.8-tri- 292° (Zers.), 2-Naphthol-6.8-di- 294°, Naphthalin-2.7-di- 299°, 1.8-Dioxy-naphthalin-3.6-di- 308° (Zers.), Anthrachinon-2- 308°, Naphthalin-1.6-di- 314—315° (Zers.), 6-Nitroacridon-2- 318—320° (Zers.), Naphthalin-1.5-di- 332° (Zers.), 1-Amino-8-naphthol-3.6-di- Zers. 335°, p-Aminobenzol- >300°, Biphenyl-4.4'- >330° (Zers.), Naphthalin-2.6-di- >360°, 1.2-Phenanthrenchinon-4-Zersetzung. (J. org. Chemistry 7. 581—86. Nov. 1942. Oklahoma, Agricult. and Mechanical Coll.)

NOUVEL. 2700

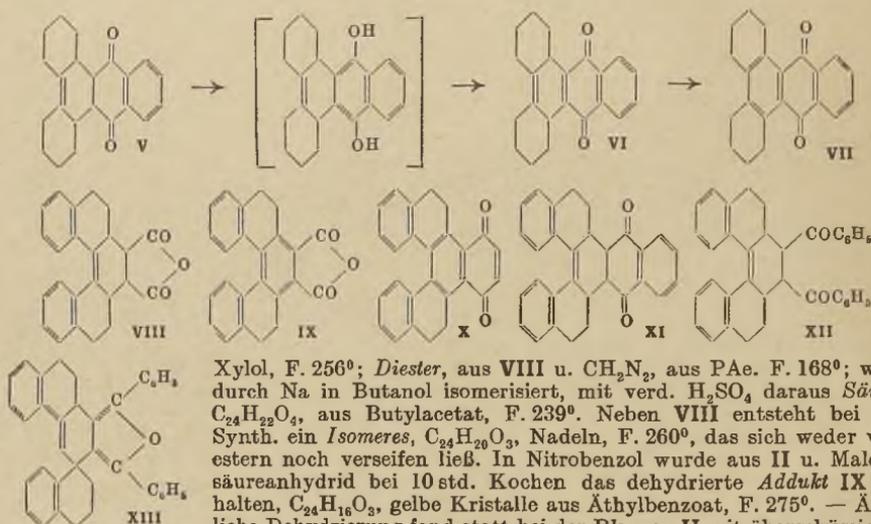
Felix Bergmann, Emile Eschinazi und Moshe Neeman, Über den Mechanismus der Dienreaktion. Nach dem von HUDSON u. ROBINSON (C. 1942. II. 1343) für die Dien-synth. aufgestellten Mechanismus, bei dem die α - u. δ -C-Atome des Diens als Elektronendonoren, die beiden durch Doppelbindung verbundenen C-Atome des Dienophils als Elektronenacceptor fungieren, sollte die Reaktionsfähigkeit bei Olefinen $R_1CH=CHR_2$ mit zunehmendem Unterschied in der Elektronegativität von R_1 u. R_2 sinken; eine Rk. mit Dienophilen, bei denen $R_1 = H$ ist, kann nach diesem Mechanismus nicht erklärt werden. Vff. haben dagegen ein Schema entwickelt, bei dem in beiden Komponenten Resonanz mit polaren Formen zur nebenst. Rk. führt. Durch diesen Mechanismus werden bes. Dien-Rkk. mit asymm. Olefinen, wie auch



die Kondensationen von Dienophilen mit $CH_2=N_2$ erklärt. Zur Klärung haben Vff. Dien-synthesen mit *Bicyclohexenyl* (I) oder 3.4.3'.4'-Tetrahydro-1.1'-binaphthyl (*Bisdialin*, II) als Dienen u. symm. oder asymm. substituierten Olefinen als Dienophilen durchgeführt. Zwischen den beiden Gruppen wurden keine Unterschiede in der Reaktionsfähigkeit festgestellt, was für die Gültigkeit des von Vff. angenommenen Mechanismus spricht. Nur bei Behinderung der dabei notwendigen Resonanz (*Styrol*) ist Dien-Rk. nach dem Mechanismus von HUDSON u. ROBINSON anzunehmen. — Die Ausbeuten bei den Rkk. variieren mit dem Mengenverhältnis der Komponenten u. dem angewandten Lösungsm., bes. bei Ketonen u. Chinonen traten unter den Reaktionsbedingungen Neben-Rkk. auf. Vorteilhaft ist die Anwendung eines Überschusses an Dien, das dann zugleich auch als Lösungsmittel. Bei Chinonen wird so sonst leicht eintretende Dehydrierung des Addukts verhindert. — Aus I (5 Mol) u. Benzochinon (1 Mol) entstanden bei 5std. Erwärmen auf dem Wasserbad 2 Isomere III, dimorph, Prismen aus Butanol, F. 233—235° u. Nadeln aus PAe., F. 247°, sowie das Isomere IIIa, $C_{30}H_{40}O_2$, Prismen aus PAe., F. 212°. Beide Verb. werden durch alkoh. KOH enolisiert; Enol von III (IV), $C_{30}H_{40}O_2$, Nadeln aus Nitrobenzol, F. 327°, Enol von IIIa, $C_{30}H_{40}O_2$, Nadeln aus Butylacetat, F. 310 bis 312°; entsteht auch bei Durchführung der Dien-synth. nach BARNETT u. LAWRENCE (C. 1935. II. 2813). —



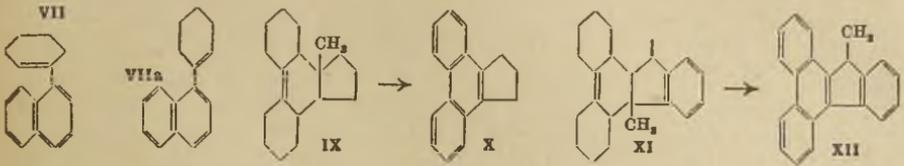
I (5 Mol) u. α -Naphthochinon geben das Addukt V, Platten aus Butanol, F. 207—208°. V gibt bei der Enolisierung mit alkoh. KOH unter Dehydrierung das *Naphthochinon* VI, C₂₂H₂O₂, rote Stäbe aus Butylacetat, F. 248°; noch weitergehende Dehydrierung erfolgt beim Erhitzen von V in Eisessig mit konz. HBr; hier entsteht das *Anthrachinon* VII, C₂₂H₂₀O₂, gelbe Nadeln aus Essigsäure, F. 234—235°; rote Färbung mit konz. H₂SO₄. — I u. Fumar-säure reagierten erst bei 190—200°, das amorphe Addukt wurde durch Erhitzen mit PCl₅ in Bzl., Abdest. von Bzl. u. POCl₃ u. Kochen mit Anilin in das *Dianilid*, C₂₈H₃₂O₂N₂, Nadeln aus Eisessig, F. 312°, übergeführt. — Addukt aus I u. β -Nitrostyrol, C₂₆H₂₅O₂N, durch 8std. Erwärmen der Komponenten auf dem Wasserbad, Stäbe aus Butanol, F. 187°; katalyt. nicht hydrierbar. — Addukt aus I u. Dibenzalacetone, C₄₁H₅₀O, durch 5std. Erhitzen der Komponenten auf 180—190°, Nadeln aus Butanol, F. 208—209°. — Darst. von II: *Tetralon* wurde nach dem Verf. von THOMPSON (C. 1942. II. 1343) gewonnen, jedoch wurde zur Entfernung der Peroxyde die Reaktionsmischung 4 Std. bei 60° mit NaOH u. mindestens 24 Std. bei Raumtemp. mit gesätt. FeSO₄-Lsg. behandelt. Durch Erhitzen von Tetralon in Bzl.-absol. A. mit amalgamierter Al-Folie am Rückfluß wurde das entsprechende *Pinakon* dargestellt, aus Butylacetat, F. 191—192°, das durch Eisessig-Acetanhydrid zu II dehydriert wurde, aus A. + Bzl., F. 141°. — Addukt VIII aus II u. Maleinsäureanhydrid, C₂₄H₂₀O₃, durch Erhitzen der Komponenten im Wasserbad, aus



Xylol, F. 256°; Diester, aus VIII u. CH₂N₂, aus PAe. F. 168°; wird durch Na in Butanol isomerisiert, mit verd. H₂SO₄ daraus Säure, C₂₄H₂₂O₃, aus Butylacetat, F. 239°. Neben VIII entsteht bei der Synth. ein Isomeres, C₂₄H₂₀O₃, Nadeln, F. 260°, das sich weder verestern noch verseifen ließ. In Nitrobenzol wurde aus II u. Maleinsäureanhydrid bei 10std. Kochen das dehydrierte Addukt IX erhalten, C₂₄H₁₆O₃, gelbe Kristalle aus Äthylbenzoat, F. 275°. — Ähnliche Dehydrierung fand statt bei der Rk. von II mit überschüssigem Benzochinon; es entstand X, C₂₆H₁₈O₂, rote Platten aus Acetanhydrid, F. 268°. Die Rk. erfolgte nicht bei Anwendung von überschüssigem II oder eines Lösungsmittels. Dagegen entstand aus II u. α -Naphthochinon das prim. Addukt XI, C₃₀H₂₄O₂, gelbe Nadeln aus Butanol, F. 226°. — trans-Dibenzoyläthylen u. II reagierten erst bei 10std. Erhitzen auf 200° u. bildeten Addukt XII, C₃₆H₃₀O₂, gelbe Prismen aus Butylacetat, F. 236—238°, neben wenig einer isomeren Verb.; XII wird in Acetanhydrid mit H₃PO₄ dehydriert zu XIII, C₃₆H₂₈O, gelbe Stäbe aus Acetanhydrid, F. 272—273°. (J. org. Chemistry 8. 179—88. März 1943. Rehovoth, Palästina, Daniel Sieff Res. Inst.)

KRESSE. 2950

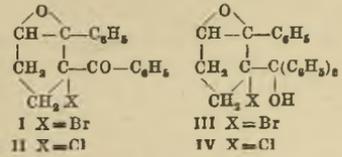
Felix Bergmann und Anna Weizmann, *Cycloolefine als dienophile Komponenten bei der Diels-Alder-Reaktion.* (Vgl. auch vorst. Ref.) Vff. versuchten, mit Cyclohexen (I) u. anderen Cycloolefinen als dienophilen Komponenten Diensynthesen durchzuführen. Zwischen *Bicyclohexenyl* (II) u. I, *1-Methylcyclohexen*, *1,2-Dihydronaphthalin* u. *4-Methyl-1,2-dihydronaphthalin* trat keine Rk. ein, auch *2-Isopropenyl-naphthalin* (III) oder *2-[1,2-Dimethylvinyl]-naphthalin* (IV) u. I reagierten nicht. Dagegen konnte II mit *1-Methylcyclopenten* (V) u. *1,3-Dimethylinden* (VI) kondensiert werden. Das unterschiedliche Verh. von Cycloolefinen u. I-Deriv. als Dienophile vergleichen Vff. mit der in gleicher Weise verschied. Reaktionsfähigkeit der entsprechenden Diene, bei denen eine Doppelbindung Teil eines arom. Kerns ist. Vff. lehnen hierfür die Erklärung von COOK u. LAWRENCE (C. 1937. I. 864) durch eine besondere Bindungsart ab. Die von diesen Autoren vorgeschlagene Formel VII für *1-[Cyclohexen-(1)-yl-(1)]-naphthalin* statt VIIa ist bei *1-[2-Methylcyclohexen-(1)-yl-(1)]-naphthalin* (VIII) nicht möglich, trotzdem sind sowohl VIII als auch die isomeren 3- u. 4-Methylverb. nicht zur Diensynth. fähig. Vff. erklären vielmehr



die Unterschiede in der Reaktionsfähigkeit von I- u. Cyclopentenderivv. wie auch andere Eigg., z. B. den verschied. Enolgeh. von *Cyclohexanon-2-carbonsäureester* u. *Cyclopentanon-2-carbonsäureester* (vgl. DIECKMANN, Ber. dtsh. chem. Ges. 55. [1922.] 2470) u. die verschied. Reaktionsprodd. bei der Rk. der Cyclanone mit Malonester (KON u. SPEIGHT, J. chem. Soc. [London] 1926. 2727) durch die unterschiedliche Ringspannung in den Verbh., wie sie sich durch Betrachtung der FISHER-HIRSCHFELDER-Modelle ergibt: *Cyclohexan* u. I sind beide ohne Spannung u. annähernd gleich stabil, auch der *Cyclopentan*-Ring ist ohne Ringspannung, fast eben. Dagegen erfolgt der Ringschluß bei *Cyclopentan* nur unter erheblicher Spannung. Daher werden Cyclopentenderivv. leicht in Cyclopentan- oder Cyclopentylidenverbh. übergehen, im Gegensatz zu I-Derivaten. Unterstützt wird diese Theorie durch das Verh. des gespanntten I-Rings im *Bicyclohepten*, das als Dienophil reaktionsfähig ist, entgegenstehen ihr die Ergebnisse bei den Hydrierungswärmen. — *2-Isopropenyl-naphthalin* (III), C₁₃H₁₂, aus *2-Acetylnaphthalin* u. CH₃MgJ u. Dehydratisieren mit KHSO₄ bei 160° durch sd. Acetanhydrid oder Dest. bei n. Druck, Kp₋₁₁ 155°, F. 56°; bildet kein Pikrat; bei Hydrierung in Äthylacetat mit RANEY-Ni entsteht *2-Isopropyl-naphthalin*, Kp_{0,2} 99–100°; *Pikrat*, F. 90–93°. — *2-[1,2-Dimethylvinyl]-naphthalin* (IV), C₁₄H₁₄, aus *2-Acetylnaphthalin* u. C₂H₅MgJ u. Dehydratisieren mit KHSO₄ bei 160°, Kp_{0,16} 108–112°, n_D²⁰ 1,6202; *Pikrat* unbeständig; durch Hydrierung in Essigsäure bei Ggw. von Pd-BaSO₄ entstand *2-sek.-Butyl-naphthalin*, C₁₄H₁₆, Kp₋₃₃ 147–148°, n_D²⁰ 1,4814. — *1-[2-Methylcyclohexen-(1)-yl-(1)]-naphthalin* (VII), Darst. nach COOK (vgl. oben); *Pikrat*, O₃H₁₁O₃N₃, orangefelbe Prismen aus Methanol, F. 105–106°; gibt bei Dehydrierung mit S bei 170–190° *1-[o-Tolyl]-naphthalin*; reagiert nicht mit Maleinsäureanhydrid oder Benzochinon. — *1-[3- oder 5-Methylcyclohexen-(1)-yl-(1)]-naphthalin*, C₁₇H₁₈, aus *3-Methylcyclohexanon* wie VIII, Kp_{0,2} 131°, n_D¹⁴ 1,6054; keine Rk. mit Maleinsäureanhydrid oder Benzochinon; *Pikrat*, C₂₃H₂₁O₃N₃, orangefelbe Stäbe aus Isopropanol, F. 104–105°; durch Dehydrierung mit S bei 170–190° entsteht *1-[m-Tolyl]-naphthalin*, C₁₇H₁₄, Kp_{0,15} 140 bis 145°; *Pikrat*, C₂₃H₁₇O₃N₃, gelbe Nadeln aus Methanol, F. 89–94°. — *1-[4-Methylcyclohexen-(1)-yl-(1)]-naphthalin*, C₁₇H₁₈, aus *4-Methylcyclohexanon* wie VIII, Kp_{0,15} 142°, n_D¹⁴ 1,6040; keine Dien-Rk.; *Pikrat*, C₂₃H₂₁O₃N₃, gelbe Stäbe aus Isopropanol, F. 111°; Dehydrierung mit S bei 180–190° gibt *1-[p-Tolyl]-naphthalin*, C₁₇H₁₄, Kp_{0,18} 148–150°, kein krist. *Pikrat*. — *Addukt IX* aus II u. V, aus den Komponenten durch 18std. Erhitzen im Rohr auf 250°, Kp_{0,2} 150–160°. Dehydrierung mit Se, erst bei 250–280° 10 Std., dann bei 300–310° 5 Std., gibt *9,10-Cyclopentenophenanthren* (X); *Pikrat*, C₂₃H₁₇O₃N₃, aus A., F. 164–165°. — *Addukt XI* aus II u. VI, aus den Komponenten durch 13std. Erhitzen auf 230–240°, Kp₋₄ 200–205°; Dehydrierung mit Se, 8 Std. bei 260–280°, dann 5 Std. bei 300–320°, gibt *9-Methyl-1.2.3.4-dibenzfluoren* (XII), Kp_{0,5} 215–220°; *Pikrat*, C₂₈H₁₉O₇N₃, ziegelrote Kristalle aus Butanol, F. 202–203°. (J. org. Chemistry 9. 352–58. Juli 1944.)

KRESSE. 2950

Reynold C. Fuson, H. H. Hully, James F. McPherson und F. W. Spangler, *Die Einwirkung von alkalischen Reagenzien auf 1,4-Dihalogen-1,4-dibenzoylbutane*. Nach den Angaben von KAO (C. 1940. I. 3650) kommt dem Prod., das bei der Einw. von alkal. Mitteln (NaCN) auf 1,4-Dibrom-1,4-dibenzoylbutan entsteht, die Konst. eines 5-Benzoyl-5-brom-1-phenyl-1-cyclopentenoxyds (I) zu. In analoger Weise läßt sich das entsprechende Chlorderiv. (II) herstellen. Bei der Red. mit Zn-Staub u. Eisessig wird bei I das Br durch H ersetzt, während bei II Aufspaltung zum 1,4-Dibenzoylbutan stattfindet. Mit Phenylmagnesiumbromid liefern I u. II die betreffenden Carbinole (III u. IV). Werden diese mit Zn-Staub u. Eisessig gekocht, so erfolgt bei IV Ersatz des Br durch H, bei III dagegen wird überdies noch W. abgespalten. — Mit alkoh. AgNO₃-Lsg. geben weder I noch II Ndd.; auch durch Br in CCl₄, KMnO₄ in Aceton oder H₂ in Ggw. von Pt werden sie nicht verändert.

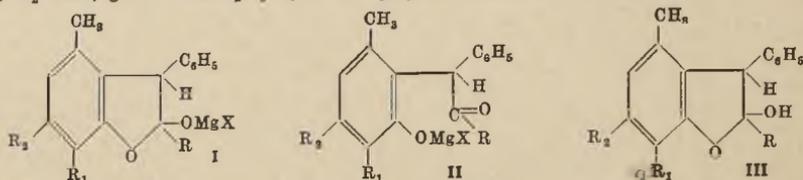


Versuche (zum Umkristallisieren der Reaktionsprodd. diente A. oder Methanol): *5-Benzoyl-5-brom-1-phenyl-1-cyclopentenoxyd* (I), C₁₈H₁₅O₂Br, durch Kochen von 1,4-Dibrom-1,4-dibenzoylbutan in Ggw. von Diäthylamin u. Bzl., F. 138–139°. Oxim, C₁₈H₁₆

O₂NBr. F. 178—179° (Zers.). Daraus durch Umlagerung mit SOCl₂ in Chlf. das Anilid, C₁₈H₁₆O₂NBr, F. 172—173° (Zers.). — 5-[Diphenyloxymethyl]-5-brom-1-phenyl-1-cyclopentenoxyd (III), C₂₄H₂₁O₂Br, aus I u. C₆H₅MgBr in Ae., F. 127—129° (Zers.). — 5-[Diphenylmethyl]-1-phenyl-1-cyclopentenoxyd, C₂₄H₂₀O, durch 6std. Kochen von III mit Zn-Staub u. Eisessig, F. 159—160°. — 1,4-Dichlor-1,4-dibenzoylbutan, C₁₈H₁₆O₂Cl₂, durch Chlorieren von 1,4-Dibenzoylbutan in CCl₄, F. 177—178°. — 5-Benzoyl-5-chlor-1-phenyl-1-cyclopentenoxyd (II), C₁₈H₁₆O₂Cl, analog I, F. 131—132°. Oxim, F. 168—169°. I liefert beim Kochen mit Zn-Staub u. Eisessig 1,4-Dibenzoylbutan, F. 105—106°. — 5-[Diphenyloxymethyl]-5-chlor-1-phenyl-1-cyclopentenoxyd (IV), C₂₄H₂₁O₂Cl, F. 169,5—170,5°. Wird mit HCl in ein bei 79—80° schm. Isomeres umgelagert. — 5-[Diphenyloxymethyl]-1-phenyl-1-cyclopentenoxyd, C₂₄H₂₂O₂, durch 5std. Kochen von IV mit Zn-Staub u. Eisessig, F. 112 bis 113°. (J. org. Chemistry 7. 462—65. Nov. 1942. Urbana, Ill., Univ. of Illinois.)

NOUVEL. 3030

B. I. Arventi, Umsetzungen zwischen 4-Methyl-3-phenylcumaranon und Organomagnesiumverbindungen. Intermediäre, kristallisierte Anlagerungsprodukte. 4-Methyl-7-isopropyl-3-phenylcumaranon [R₁ = CH(CH₃)₂, R₂ = H] u. **4,7-Dimethyl-3-phenylcumaranon** (R₁ = CH₃, R₂ = H) geben mit C₂H₅MgBr u. C₂H₅MgJ krist. Zwischenprodd. (I bzw. II), die



durch Hydrolyse die entsprechenden *Cumaranole* liefern. Nach der Mg-Best. enthalten die Zwischenprodd. 1 Mol Äther. (Rev. științifică „V. Adamachi“ 29. 168—70. April/Juni 1943. [Orig. rumän.] Jassy, Univ., Labor. für organ. Chemie.)
 FÜRSTNER. 3061

R. Ghosh, J. F. W. McOmie und J. P. Wilson, Versuche zur Synthese von α-Biotin. 1. Mitt. Vff. beschreiben die Synth. des 2-Äthoxyalyl-3-keto-4-äthyltetrahydrothiophens (I) als ein mögliches Zwischenprod. der Synth. des Biotins.

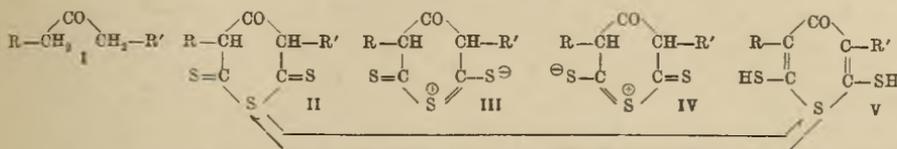
Versuche: α-Brommethyl-*n*-buttersäure, C₅H₉O₂Br. Diäthylmalonester wird 16 Std. mit wss. KOH gekocht, nach Abkühlen mit Formaldehyd (40%ig) versetzt u. 10 Tage stehengelassen; nach Kochen mit HCl, Extraktion mit Ae. u. dessen Abdampfen wird dest. (Kp. 176—186°); Destillat bleibt mit HBr in Essigsäure 21 Tage stehen u. wird dann dest., Kp.₁₃ 124—128°. — Carboxymethyl-β-carboxy-*n*-butylsulfid, C₇H₁₂O₄S, aus vorst. Verb. mit Thioglykolsäure durch Kochen in wss. Lsg.; nach Ansäuern, Extrahieren mit Ae. u. Dest. Öl, Kp._{0,01} 170° (Luftbadtemp.). — Aus Rückstand wird Carbäthoxymethyl-β-carbäthoxy-*n*-butylsulfid, C₁₁H₂₀O₄S, durch Kochen mit alkoh. HCl u. Dest. gewonnen, Öl, Kp.₁₁ 145—150°. — 3-Keto-4-äthyltetrahydrothiophen-2-carbonsäureäthylester, C₉H₁₄O₃S, aus vorst. Diester durch Kondensation mit Na-Methylat in Toluol; nach Ansäuern u. Extrahieren mit Ae. u. Dest. Öl, Kp._{15,5} 132—134°. Semicarbazon, C₁₀H₁₇O₃N₃S, Nadeln aus wss. A., F. 159—160°. — 3-Keto-4-äthyltetrahydrothiophen, C₈H₁₀OS, aus vorst. Kester durch Kochen mit 10%ig. H₂SO₄, Extrahieren mit Ae. u. Dest., Öl, Kp.₂₁ 85° (Badtemp.). Dinitrophenylhydrazon, C₁₂H₁₄O₄N₄S, gelbe Nadeln aus A., F. 137°. — 2-Äthoxyalyl-3-keto-4-äthyltetrahydrothiophen, C₁₀H₁₄O₄S. Vorst. Keton wird mit Oxalsäureäthylester u. pulverisiertem Na in Ae. gemischt, mit A. versetzt u. am Rückfluß erhitzt; nach Ansäuern mit wss. HCl, Extrahieren mit Ae. u. dessen Abdest. brauner Rückstand, der aus A. in schwach gelben Nadeln krist., F. 54—55°. (J. chem. Soc. [London] 1945. 705—06. Okt. Oxford, Dyson Perkins Labor.)
 ZINNER. 3071

William Kirk jr., John R. Johnson und A. T. Blomquist, Die Oxydation von 2-Aminobenzthiazolen. Durch Einw. von NaOCl auf 2-Aminobenzthiazole in Ggw. von Dioxan erhält man mit 15—17%ig. Ausbeute 2-Azobenzthiazole in Form von dunkelroten amorphen Pulvern. Sie liefern bei der katalyt. Red. (RANEY-Ni) die 2-Aminobenzthiazole zurück. Bei der Diazotierung der Aminoverbb. mit NaNO₂ u. HBF₄ entstehen Diazoniumfluorborate, die beim Kochen mit NaNO₂ u. Cu in 2-Nitrobenzthiazole übergehen. Letztere werden mit Sn u. HCl zu 2-Aminobenzthiazolen reduziert. Mit Na₂SnO₂ dagegen verläuft die Red. nur bis zu den 2-Azobenzthiazolen. Die Ausbeuten betragen in diesem Falle 17—25%; nur bei der 4,4'-Dimethylverb. erreichen sie 71,5%. Führt man die Red. der Nitroverbb. mit Dextrose aus, so werden mit 12—38%ig. Ausbeute 2-Azoxybenzthiazole gebildet, die in der Farbe den Azoverbb. ähnlich sind.

Versuche: 2-Nitrobenzthiazol (I), F. 157—158°; 33,3% (Ausbeute). Derivv. von I: 6-Methyl-, F. 131—132°; 8,5%. 6-Athoxy-, F. 151—152°; 2,6%. 6-Chlor-, F. 160—161°;

11,2%, 6-Brom-, F. 179—180°; 4,4%, 4-Methyl-, F. 152—153°; 16,9%, — 2-Azobenzthiazol (II), F. 295° (Zers.). *Drivv.* von II: 6,6'-Dimethyl-, F. 319° (Zers.). 6,6'-Dichlor-, F. 348° (Zers.). 6,6'-Dibrom-, F. 338° (Zers.). 6,6'-Diäthoxy-, F. 290° (Zers.). 4,4'-Dimethyl-, F. 301° (Zers.). — 2-Azobenzthiazole (III): 6,6'-Dimethyl-, F. 314° (Zers.). 6,6'-Dichlor-, F. 344° (Zers.). 6,6'-Dibrom-, F. 336° (Zers.). 6,6'-Diäthoxy-, F. 272° (Zers.). 4,4'-Dimethyl-, F. 293° (Zers.). (J. org. Chemistry 8, 557—63. Nov. 1943. Ithaca, N. Y., Cornell Univ.)
NOUVEL. 3142

Alexander Schönberg und Wafia Asker, *Organische Schwefelverbindungen*. 28. Mitt. *Thionthiol-Tautomerie bei Schwefelanalogen cyclischer Säureanhydride*. (27. vgl. C. 1942. II. 2898.) Nach der Kenntnis der Beziehung zwischen Farbe u. Konst. ist anzunehmen, daß die aus den Ketonen der allg. Formel I mit CS₂ in Ggw. von KOH erhältlichen orange-rot gefärbten 2,6-Dithio-1-thiapyranone die Konst. II besitzen. Die Stabilität dieser Konfiguration konnte auf die Resonanz mit den Formen III u. IV zurückgeführt werden.

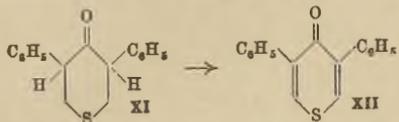


Ihre Lsgg. stehen mit den farblosen Dithiolen V im Gleichgewicht, von denen farblose bis schwach gefärbte Derivv. mit Diazomethan, Diphenyldiazomethan u. Piperidin erhalten werden können. — 2,6-Bismethylmercapto-3,5-diphenyl-1-thia- γ -pyron, C₁₅H₁₆O₃S₃, aus 2,6-Dithio-1-thia- γ -pyranon (VI) mit Diazomethan in Ae. bei 0°, aus Ligroin Kristalle (vgl. APITZSCH, Ber. dtsh. chem. Ges. 37. [1904.] 1607). — 2,6-Bisbenzhydrilmercapto-3,5-diphenyl-1-thia- γ -pyron, C₂₃H₂₂O₃S₃, aus VI mit Diphenyldiazomethan in Bzl. bei Zimmertemp., aus A., F. 162°. *Dipiperidinium-2,6-disulphydryl-3,5-diphenyl-1-thia- γ -pyron*, C₂₇H₃₄O₃S₃N₂, aus VI mit Piperidin in sd. Aceton, hellgelbe Kristalle, F. 200° (werden bei 180° orange). 2,6-Bismethylmercapto-1-thia- γ -pyron-3,5-dicarbonensäurediäthylester, C₁₃H₁₆O₃S₃, aus 2,6-Dithio-1-thia- γ -pyranon-3,5-dicarbonensäurediäthylester mit Diazomethan in Ae. bei 0°, aus A., F. 81—82°. (J. chem. Soc. [London] 1945. 198—99. Abbassa-Kairo, Ägypten, Fouad I Univ.)
GOLD. 3221

Alexander Schönberg und Wafia Asker, *Organische Schwefelverbindungen*. 29. Mitt. *Versuche mit 1-Thia- γ -pyronen. Thermische Umlagerung von 1-Thia- γ -pyronderivaten in die isomeren 1-Thia- α -pyronderivate*. (28. vgl. vorst. Ref.) Für die aus CS₂ u. Ketonen vom Typ RCH₂·CO·CH₂R in Ggw. von Alkalien zugänglichen 2,6-Bisalkylmercapto-1-thia- γ -pyrone (I) werden einige Rkk. beschrieben. — Während die gegen Säure beständig sind, tritt mit wss. alkoh. KOH eine Spaltung unter Ringöffnung ein. So liefert z. B. I (R = CH₃) wahrscheinlich über die Zwischenstufe II β -[Phenylacetylenylmercapto]- β -methylmercapto- α -phenylacrylsäure (III, R = CH₃). Mit Thionylchlorid u. anschließender Behandlung des Chlorids mit Thioessigsäure liefern die I die entsprechenden Thioketone IV: >C=O \rightarrow >CCl₂ \rightarrow >C(SH)Cl \rightarrow >C=S (vgl. auch GLEU u. SCHAARSCHMIDT, C. 1939. II. 1279), die mit HgCl₂ die für Xanthione charakterist. Farb-Rkk. zeigen (vgl. Ber. dtsh. chem. Ges. 58. [1925.] 1794). Bei der Pyrolyse von 2,6-Dithio-3,5-diphenyl-1-thia- γ -pyranon entsteht, offenbar unter der dehydrierenden Wrkg. von gebildetem Schwefel, 2,3,5,6-Dithionaphtheno-1-thia- γ -pyron (V), neben einer Substanz der Zus. (C₁₇H₁₀O₂S)_n, der die Konst. VI (R = C₆H₅) oder VII (R = C₆H₅) zukommt. 2,6-Dithio-3,5-dimethyl-1-thia- γ -pyranon (VIII) liefert die entsprechenden Methylderivv. VI (R = CH₃) oder VII (R = CH₃). Die therm. Umlagerung der IV verläuft irreversibel zu den isomeren 2-Thio-1-thia- α -pyronen (IX) (vgl. hierzu auch Ber. dtsh. chem. Ges. 63. [1930.] 178; Liebigs Ann. Chem. 483. [1930.] 107). Sie wird dadurch erklärt, daß bei hohen Temp. die ion. Struktur der S—R-Bindung (R = CH₃ oder C₂H₅) einen großen Teil des mesomeren Zustandes ausmacht, wobei die ungewöhnliche Stabilität des Anions (z. B. X) auf den starken Resonanzmöglichkeiten beruhen mag; der Mechanismus wird eingehend diskutiert. — Bei der Red. mit Zn u. HCl geht 2,6-Dithio-3,5-diphenyl-1-thia- γ -pyranon unter Eliminierung des S in 3,5-Diphenyl-1-thia- γ -pyranon (XI) über, das mit PCl₅ 3,5-Diphenyl-1-thia- γ -pyron (XII) liefert.

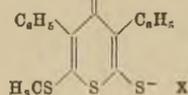
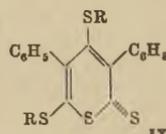
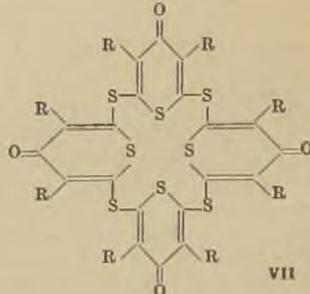
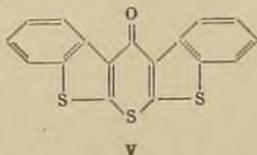
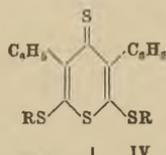
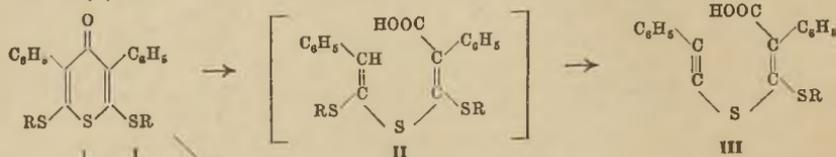
Versuche: β -[Phenylacetylenylmercapto]- β -methylmercapto- α -phenylacrylsäure (III, R = CH₃), C₁₈H₁₄O₂S₂, aus I (R = CH₃) in sd. alkoh. KOH u. Ansäuern des Filtrats, aus Toluol hellgelbe Kristalle, F. 200°; *Methylester*, C₁₈H₁₆O₂S₂, mit äther. Diazomethan, aus Ligroin gelbe Platten, F. 153°; in konz. H₂SO₄ mit gelber Farbe lösl., verseift in sd. wss. HCl. — β -[Methylacetylenylmercapto]- β -methylmercapto- α -methylacrylsäure, C₉H₁₀O₂S₂, analog aus 2,6-Bismethylmercapto-3,5-dimethylmercapto-1-thia- γ -pyron, aus Bzl. gelbe

Kristalle, F. 155°; *Methylester*, C₉H₁₂O₂S₂, aus Ligroin Kristalle, F. 81°. — *2,6-Dithio-3,5-diphenyl-1-thia-γ-pyranon* (I, R = H) wird durch alkoh. KOH nicht verseift. — *2,6-Bismethylmercapto-4-thio-3,5-diphenyl-1-thia-γ-pyranon* (IV, R = CH₃), C₁₉H₁₆S₄, aus I



(R = CH₃) durch Kochen mit SOCl₂ u. Umsetzen des rohen Chlorids mit Thioessigsäure in sd. Bzl., aus Xylol violett-grüne Kristalle, F. 252°; Farb.-Rk. mit HgCl₂ in benzol. Lsg. gelb. — *2,6-Bisäthylmercapto-4-thio-3,5-diphenyl-1-thia-γ-pyranon* (IV, R = C₂H₅), C₂₁H₂₀S₄, analog, aus Chlf. grüne Kristalle, F. 206°; Farb.-Rk. mit HgCl₂ orange. — *2,3,5,6-Dithio-*

(R=H)

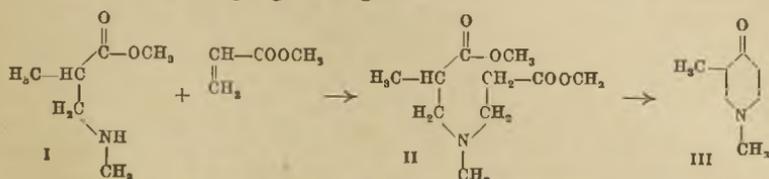


naphtheno-1-thia-γ-pyranon (V), C₁₇H₈OS₃, aus I (R = H) durch Erwärmen auf 250–260° im CO₂-Strom oder in sd. Nitrobenzol, aus Tetralin hellgelbe Kristalle, F. 263°; sublimiert in langen gelben Kristallen, ist in heißem Bzl., Xylol, Aceton, Chlf. u. Nitrobenzol lösl.; Farbe in konz. H₂SO₄ gelb. — VI bzw. VII (R = C₆H₅), (C₁₇H₁₀OS₃)_n,

analog aus I (R = H) bei 200° unter Entw. von H₂S, aus Tetralin u. Nitrobenzol hellgelbe Kristalle, F. >350°; löst sich schlecht in den gebräuchlichen Lösungsmitteln; liefert in sd. alkoh. KOH I (R = H) zurück. — VI bzw. VII (R = CH₃), (C₇H₆OS₃)_n, analog aus VIII bei 200–220° oder in sd. Tetralin, aus Tetralin oder Benzonitril gelbliche Kristalle, F. >310°; liefert in sd. alkoh. KOH VIII zurück. — *4,6-Bismethylmercapto-2-thio-3,5-diphenyl-1-thia-α-pyranon* (IX, R = CH₃), C₁₉H₁₆S₄, aus IV (R = CH₃) bei 240–250° (10 Min.) oder in sd. Phthalsäureäthylester, aus Chlf. + PAe. rote Kristalle, F. 209°; mit HgCl₂ orange Farbreaktion. — *4,6-Bisäthylmercapto-2-thio-3,5-diphenyl-1-thia-α-pyranon* (IX, R = C₂H₅), C₂₁H₂₀S₄, analog aus IV (R = C₂H₅), aus Bzn. (Kp. 100–150°), rotbraune Kristalle, F. 200°; mit HgCl₂ orangefarbene Farbreaktion. — *2,6-Bisäthylmercapto-3,5-diphenyl-1-thia-γ-pyranon* (I, R = C₂H₅), C₂₁H₂₀OS₂, aus IV (R = C₂H₅) mit sd. Oxalylchlorid u. Ausgießen auf Eis, aus Bzn. gelbliche Kristalle, F. 140°. — *2,6-Bismethylmercapto-3,5-diphenyl-1-thia-γ-pyranon* (I, R = CH₃), C₁₉H₁₆OS₂, aus IV (R = CH₃) mit sd. SOCl₂ u. Schütteln der benzol. Lsg. des rohen Chlorids mit W., aus Bzn. Kristalle. Die gleiche Rk. zeigen Xanthion, 4-Thio-1-thiaflavon, Thiobenzophenon u. 4,4'-Dimethoxythiobenzophenon. — *3,5-Diphenyl-1-thia-γ-pyranon* (XI), C₁₇H₁₀OS, aus I (R = H) in sd. Eisessig mit Zn-Staub u. konz. HCl, aus dem Filtrat mit W. als Nd., aus A. Kristalle, F. 137°. *3,5-Diphenyl-1-thia-γ-pyranon* (XII), C₁₇H₁₂OS, aus XI mit PCl₅ in sd. Bzl., aus A. hellgelbe Kristalle, F. 167°. (J. chem. Soc. [London] 1946. 604–08. Juli.) GOLD. 3221

David R. Howton, *1,3-Dimethylpiperidon-(4)*. Durch Addition von Acrylsäuremethyl-ester an Methyl- $[\beta$ -carbomethoxy-*n*-propyl]-amin (I) entsteht Methyl- $[\beta$ -carbomethoxyäthyl]- $[\beta$ -carbomethoxy-*n*-propyl]-amin (II), das durch Ringschluß, Hydrolyse u. Decarboxylierung in *1,3-Dimethylpiperidon-(4)* (III) übergeht. Vergleichende Unters. über die

Additionsfähigkeit prim. u. sek. Amine an Acrylsäureester u. Methacrylsäureester ergeben, daß letztere wesentlich weniger glatt reagieren.



Versuche (FF. korrr., Ausbeuten in Klammern): *Methyl-di-[\beta-carbomethoxyäthyl]-amin* (VI), C₆H₁₇O₄N, aus Methylamin u. Acrylsäuremethylester (IV) nach MOZINGO u. McCracken (C. 1942. II. 998), Fl., Kp.₄ 102—105°; (84%). *Pikrat*, C₁₇H₂₀O₁₁N₄, gelbe Kristalle aus Methanol, F. 113,6—114,1°. — *Methyl-[\beta-carbomethoxyäthyl]-amin*, aus den Vorläufen von vorst. oder durch 8tägiges Stehenlassen von Methylamin u. IV in Methanol, Fl., Kp.₈ 43,3—43,8°; (1 bzw. 8%). *Pikrat*, C₁₁H₁₄O₆N₄, gelbe Nadeln aus Isopropyläther-A., F. 113,1—113,6°. *Saures Oxalat*, C₅H₁₁O₂N·C₂H₂O₄, büschelige Nadeln aus Methanol, F. 135°. — *Methyl-[\beta-carbomethoxy-n-propyl]-amin* (I), aus Methylamin u. Methacrylsäuremethylester (V) in Methanol, 3 Tage bei 20°, Öl, Kp._{3,5} 48,8—49,5°; (77%). 3,5-Dinitrobenzolat, C₁₃H₁₇O₈N₃, Parallelepiped aus Isopropyläther-A., F. 127,0—127,8°. *Neutrales Oxalat*, (C₆H₁₃O₂N)₂·C₂H₂O₄, Nadeln aus Isopropyläther-A., F. 145,2—145,8°. *Diluturat*, Nadeln aus wss. A., F. 215° (Zers.). — *Methyl-di-[\beta-carbomethoxy-n-propyl]-amin*, C₁₁H₂₁O₄N, neben vorst., Öl, Kp.₃ 97—98°; (9%). *Pikrat*, C₁₇H₂₄O₁₁N₄, Kristalle aus Isopropyläther-Methanol, F. 127,1—127,5°. *Oxalat*, Nadeln, F. 149—150°. — *Methyl-[\beta-carbomethoxyäthyl]-[\beta-carbomethoxy-n-propyl]-amin*, C₁₀H₁₉O₄N (II), aus I u. V, 4 Tage bei 20°, Fl., Kp.₄ 105—107°; (77%). *Pikrat*, F. 88,4—88,9°. *Saures Oxalat*, C₁₀H₁₉O₄N·C₂H₂O₄, feine Nadeln, F. 108,0—108,2°. — *1-Methyl-3-carbomethoxy-piperidon*-(4), C₈H₁₃O₃N, aus vorst. nach McELVAIN (J. Amer. chem. Soc. 46. [1924.] 1721), Fl., Kp.₃ 78,0—79,5°; (86%). *Hydrochlorid*, Kristalle aus A.-W., F. 180,5°. *Pikrat*, C₁₄H₁₆O₁₀N₄, orange Nadeln aus wss. A., F. 163,7—164,5°. — *1-Methylpiperidon*-(4), aus vorst. mit 3nHCl, 24 Std. bei 100°, Fl., Kp.₆ 43,5—44,1°; (74%). *Hydrochlorid*, Kristalle aus A., F. 94,7—95,2°. *Di-p-nitrobenzalderiv.*, *Hydrochlorid*, gelbe Nadeln aus A.-W., F. 252,3—252,8° (Zers.). *Dibenzalderiv.*, C₂₀H₁₉ON, gelbe Kristalle aus Isopropyläther-A., F. 117,2—118,2°; *Hydrochlorid*, Kristalle aus A.-W., F. 240—241° (Zers.). — *Verb. C₈H₁₃O₂NJ* (Hemiketal?), aus vorst. mit CH₃J in Isopropyläther, Kristalle aus Methanol, F. 187,6—188,0°. — *1,3-Dimethyl-5-carbomethoxy-piperidon*-(4), C₉H₁₅O₃N, aus II durch Kochen mit Na in Xylol, Öl, Kp.₃ 89,0 bis 89,5°; (44%). *Hydrochlorid*, C₉H₁₆O₃NCl, Balken aus Methanol, F. 188—191° (Zers.). *Saures Oxalat*, C₉H₁₅O₃N·C₂H₂O₄, Nadeln, F. 160,7—161,2°. (Zers.). — *1,3-Dimethylpiperidon*-(4) (III), C₇H₉ON, aus vorst. mit 6nHCl 6 Std. bei 100°, Öl, Kp._{5,5} 43,0—43,5°; (89%). *Hydrochlorid*, C₇H₁₀ONCl, Nadeln aus A.-Ae., F. 194,9—195,3°. *Pikrat*, C₁₃H₁₆O₈N₄, orange Nadeln aus A.-W., F. 191,9—192,2°. 3,5-Dinitrophenylhydrazon, C₁₃H₁₇O₄N₃, orange Körner aus Acetonitril, F. 151,4—151,7°. *Hydrochlorid*, C₁₃H₁₈O₄N₃Cl, orange Nadeln aus wss. Methanol, F. 230—232° (Zers.). — *N-[\beta-Carbomethoxyäthyl]-anilin*, C₁₀H₁₃O₂N, aus Anilin u. IV in Methanol, 10 Tage bei 20°, Kristalle aus Methanol-W., F. 37,6—38,3°, Kp.₅ 125—126°; (14%). *Saures Oxalat*, C₁₀H₁₃O₂N·C₂H₂O₄, Kristalle aus Isopropyläther-Methanol, F. 143,1—143,9°. — β -[Di-n-butylaminol]-propionsäureäthylester, C₁₃H₂₇O₂N, aus Di-n-butylamin u. Acrylsäureäthylester, 11 Tage bei 20°, Fl., Kp.₁ 90 bis 94°; (93%). *Diluturat*, C₁₇H₂₀O₇N₄, hellgelbe Nadeln aus A., F. 167,0—167,3°. Methacrylsäureäthylester reagiert unter denselben Bedingungen nicht mit Anilin u. Di-n-butylamin. (J. org. Chemistry 10. 277—82. Juli 1945. Pasadena, Calif.) K. FABER. 3231

Felix Bergmann und David Shapiro, *Weitere Acylierungsversuche mit Sulfanilamid und heterocyclischen Aminen*. Im Anschluß an die früher (C. 1942. I. 3205) beschriebene Kondensation von aromat. Aminen mit Bernstein- u. Phthalsäureanhydrid, bei der außerordentlich leicht Säureimide auftreten, wurde der Einfl. von ungesätt. aliph. Dicarbonsäuren auf Sulfanilamid (I) u. 6-Methoxy-8-aminochinolin (II) untersucht. Bei der Einw. von Maleinsäureanhydrid (III) entstehen die entsprechenden Säuremonamide in cis-Form, die sich verestern lassen, aber sehr wenig Neigung zum Übergang in die Säureimide zeigen. Mit Fumaroylchloridäthylester (IV) erhält man die entsprechenden Ester der Säureimide in trans-Form, die keine Imide liefern. Bei Verwendung von Citraconsäureanhydrid (V) bilden sich nur bei niedriger Temp. die Säureamide; diese gehen beim Erwärmen, sogar schon beim Umkristallisieren, in die Säureimide über. Dieses verschied. Verh. zwischen III u. V, das dem Einfl. der Methylgruppe von V zugeschrieben werden muß, läßt sich durch den Unterschied der Dissoziationskonstanten von Malein- u. Citraconsäure

nur in unbefriedigender Weise erklären. — Die Toxizität der Na-Salze von N⁴-Sulfanilamidomalein- u. -fumarsäure sind nahezu gleich groß. Die letale Dosis für Mäuse beträgt bei der cis-Form 4,5 g/kg u. bei der trans-Form 4,0 g/kg. — Mit β-Chlorpropionylchlorid läßt sich II acylieren. Das erhaltene Prod. bleibt bei 10std. Erhitzen mit A. unverändert. Kocht man es aber mit Diäthylamin, so erfolgt nicht etwa Ersatz des β-Chloratoms durch die Diäthylaminogruppe, sondern es wird überraschenderweise HCl abgespalten. An die entstehende Doppelbindung kann leicht Br₂ angelagert werden.

Versuche: N⁴-Sulfanilamidomaleinsäure, aus Sulfanilamid (I) u. Maleinsäureanhydrid (III) in Ggw. von Aceton, F. 209—210°. Daraus der Äthylester, C₁₂H₁₄O₅N₂S, gelbliche Blättchen aus Butanol, F. 204—205°; daneben eine geringe Menge von N-[p-Sulfamidophenyl]-maleinsäureimid, C₁₀H₈O₄N₂S, prismat. Stäbchen aus Butanol-Pyridin, Sinterung bei 220°. Zers. bei 285°. — N⁴-Sulfanilamidofumarsäureäthylester, C₁₂H₁₄O₅N₂S, aus I u. Fumaroylchloridäthylester (IV) in Ggw. von Aceton, mikrokristallines Pulver aus Äthylbenzoat + wenig Pyridin, F. 219°. Daraus durch Verseifung mit NaOH N⁴-Sulfanilamidofumarsäure, C₁₀H₁₀O₅N₂S, Kristalle aus Eisessig, F. 295°. — N⁴-Sulfanilamidocitraconsäure, C₁₁H₁₂O₅N₂S, aus I u. Citraconsäureanhydrid (V) in Ggw. von Dioxan, F. 175°. Daraus beim Erwärmen N-[p-Sulfamidophenyl]-citraconsäureimid, Nadeln aus 50%ig. Essigsäure, F. 217—218°. — 6-Methoxychinolin-8-amidomaleinsäure, aus 6-Methoxy-8-aminochinolin (II) u. III in Ggw. von Aceton, F. 225°. Daraus der Äthylester, C₁₆H₁₆O₄N₂, Nadeln aus Nitrobenzol, F. 177°; Hydrochloridhalbhydrat, gelbe Stäbchen aus Butanol, F. 212° (Zers.). — 6-Methoxychinolin-8-amidofumarsäureäthylester, C₁₅H₁₆O₄N₂, aus II u. IV in Ggw. von Aceton, Stäbchen aus Isopropanol, F. 105°; Hydrochlorid, spitze Stäbchen aus Butanol, F. 195° (Zers.). Mit NaOH erfolgt keine Verseifung, sondern (bei 100°) Bldg. von freiem Aminoquinolin. — 6-Methoxychinolin-8-amidocitraconsäure, aus II u. V in Ggw. von Aceton, F. 131°. Daraus beim Erwärmen 6-Methoxychinolin-8-citraconsäureimid, C₁₁H₁₂O₅N₂, Prismen aus Methyläthylketon, F. 179°. — 6-Methoxy-8-[β-chlorpropionylamido]-chinolin, C₁₃H₁₃O₂N₂Cl, aus II u. β-Chlorpropionylchlorid in Ggw. von Bzl. bei 0°, Nadeln aus A., F. 104°; Hydrochlorid, F. 185—190° (unrein). — 6-Methoxy-8-acroylamidochinolin, C₁₂H₁₂O₂N₂, durch 3std. Kochen des vorigen mit Diäthylamin in Methanol, prismat. Stäbchen aus A., F. 119—120°; Hydrochlorid, prismat. Platten aus A., F. 208°. — 6-Methoxy-8-[α,β-dibrompropionylamido]-chinolin, C₁₃H₁₂O₂N₂Br₂, aus dem vorigen u. Br₂ in Ggw. von Chlf., gelbliche Nadeln aus Butylacetat, F. 171 bis 172°. (J. org. Chemistry 7. 419—23. Sept. 1942. Rehovoth, Palästina, Daniel Sieff Res. Inst.)

NOUVEL. 3231

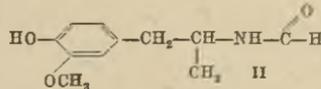
G. R. Cleme und J. H. Turnbull, Die Synthese von 3-Methylisochinolinen. I. Mitt. Durch Anlagerung von HBr an Eugenol (I) entsteht β-Bromdihydroeugenol (II), das sich mit alkoh. NH₃ unter Druck zu β-[4-Oxy-3-methoxyphenyl]-isopropylamin (III) umsetzt. Mit CH₃NH₂ bildet sich β-[4-Oxy-3-methoxyphenyl]-N-methylisopropylamin (IV). Das Diacetylderiv. von III (V) läßt sich mit POCl₃ in Toluol zu 7-Acetoxy-6-methoxy-1,3-dimethyl-3,4-dihydroisochinolin (VI) cyclisieren.

Versuche: β-Bromdihydroeugenol (II): I wurde bei 0° mit HBr gesätt., unter Eiskühlung mit bei 0° gesätt. wss. HBr versetzt u. nach 3—4 Tagen (Zimmertemp.) in Chlf. gelöst; blaßrotes viscoses Öl, Kp.₂ 130—134°. Benzoylderiv., C₁₇H₁₇O₃Br, aus II u. Benzoylchlorid in Pyridin, Blättchen aus verd. A., F. 80—81°. — β-Chlordihydroeugenol (VII), analog II, viscoses Öl, Kp.₂ 112—115°. Benzoylderiv., C₁₇H₁₇O₂Cl, Blättchen aus verd. A., F. 79—80,5°. — β-[4-Oxy-3-methoxyphenyl]-isopropylamin (III), C₁₀H₁₅O₂N, aus II in A. bei 0° mit NH₃ gesätt., 15 Std. im Wasserbad (Druckrohr) erhitzt u. eingedampft. Die Lsg. des Rückstandes in 2nHCl wurde nach Ausziehen mit Chlf. mit Na₂CO₃ gesätt. u. mit heißem Chlf. extrahiert. Der Destillationsrückstand krist. beim Anreiben mit Ae. u. wurde bei 2 mm sublimiert; gelbliche Prismen aus A., F. 156—157,5°; Hydrochlorid, C₁₀H₁₅O₂N·HCl, Tafeln, F. 251° (Zers.); Pikrat, C₁₀H₁₆O₂N·C₆H₃O₇N₃, hellrote Prismen aus verd. Methanol (VIII), F. 162—163°. N-Methylderiv. (IV), C₁₁H₁₇O₂N. Unter Eiskühlung wurde die Lsg. von CH₃NH₂·HCl in VIII mit KOH in wss. VIII vermischt, dann mit II in VIII versetzt u. wie bei III weiter behandelt. Das rohe IV (Kp.₂ 138—140°) wurde mit Bzn. verrieben u. aus Essigester u. aus Bzn. umgelöst, Tafeln, F. 114—115°; Hydrochlorid, C₁₁H₁₇O₂N·HCl, Tafeln aus Aceton (IX) + VIII, F. 206—208°; Pikrat, C₁₁H₁₈O₂N·C₆H₃O₇N₃, goldgelbe Nadeln aus VIII, F. 145—147,5°. Diacetylderiv. (V), C₁₄H₁₈O₄N, aus Gemisch von III, Pyridin u. Acetanhydrid mit Acetylchlorid (2 Std., Zimmertemp.), Rosetten aus Bzl.-Bzn., F. 112—113,5°. — 7-Acetoxy-6-methoxy-1,3-dimethyl-3,4-dihydroisochinolin (VI), Hydrochlorid, C₁₄H₁₇O₂N·HCl, durch 1std. Kochen von V mit POCl₃ in Toluol u. Verdünnen mit Bzn., Prismen aus IX + VIII, F. 198—199° (Zers.); VI, blaßgelbes Glas, Kp.₂ 155—160°; Pikrat, C₁₄H₁₇O₂N·C₆H₃O₇N₃, aus VIII blaßgelbe Prismen, F. 181—182,5°; Jodmethylat, C₁₄H₁₇O₂N·CH₃J, durch 1std. Kochen von VI mit CH₃J in IX, blaßgelbe Tafeln aus A., F. 201—202° (Zers.). — 7-Oxy-6-methoxy-1,3-dimethyl-3,4-dihydroisochinolin

chinolin, Hydrochlorid, C₁₂H₁₅O₂N·HCl, durch 2std. Wasserbaderhitzen von VI in verd. HCl (1 : 1), Vakuumverdampfen u. Anreiben mit IX, grünlichweiße Prismen aus IX + VIII, F. 223—224⁰ (Zers.); freie Base, C₁₂H₁₅O₂N, gelbliche Blättchen oder Prismen aus IX, F. 141—142⁰, in W. leicht lösl.; Pikrat, C₁₂H₁₅O₂N·C₆H₃O₇N₃, goldgelbe Nadeln aus VIII, F. 208—209⁰. (J. chem. Soc. [London] 1945. 533—35. Aug. Newcastle upon Tyne, Univ. of Durham.)

LEHMSTEDT. 3231

G. R. Clemo und J. H. Turnbull, *Die Synthese von 3-Methylisochinolin*. 2. Mitt. (I. vgl. vorst. Ref.) Es wird eine Synth. verschied. 3-Methylisochinoline beschrieben, die in Abwandlungen zu dem Papaverin nahe verwandten Körpern führen. Als Ausgangsmaterial für den mit POCl₃ durchgeführten Ringschluß dienen geeignete Amide, z. B. N-[β-(4-Oxy-3-methoxyphenyl)-isopropyl]-formamid (II), dessen OH-Gruppe durch den leicht wieder abspaltbaren Benzoylrest geschützt werden muß. Das nach der Verseifung erhaltene 7-Oxy-6-methoxy-3-methyl-3.4-dihydroisochinolin (IV) läßt sich durch Dehydrierung mit Pd-Schwarz in das 7-Oxy-6-methoxy-3-methylisochinolin, durch Hydrierung mit PtO₂ in das 7-Oxy-6-methoxy-3-methyl-1.2.3.4-tetrahydroisochinolin überführen. Besonderes Interesse beanspruchen die zum Papaverin überleitenden, in 1-Stellung durch den Benzyl- oder Homoveratrylrest substituierten 3-Methyl-dihydroisochinoline (IX u. XI), die aus den entsprechenden Phenacet- bzw. Homoveratroylamiden (VII bzw. X) entstehen. Die direkte Dehydrierung des empfindlichen XI zum 7-Oxy-6-methoxy-1-veratryl-3-methylisochinolin, einem Isomeren des Papaverins, gelingt nicht. Der Umweg über die Tetrahydroverb. führt jedoch zum Ziel.

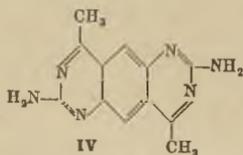


Versuche: β-[4-Oxy-3-methoxyphenyl]-isopropylaminformiat, C₁₀H₁₅O₂N·HCOOH, aus β-[4-Oxy-3-methoxyphenyl]-isopropylamin (I) mit 50% ig. HCOOH, aus Aceton + Methanol, F. 152—154⁰. — N-[β-(4-Oxy-3-methoxyphenyl)-isopropyl]-formamid (II), C₁₁H₁₅O₃N, durch 4std. Erhitzen des rohen Formiats auf 145⁰, seidenfarbene Nadeln aus Bzl., F. 96 bis 98⁰; blaue Farb.-Rk. mit FeCl₃. — N-[β-(4-Oxy-3-methoxyphenyl)-isopropyl]-benzamid, C₁₇H₁₉O₃N, aus I u. Benzoylchlorid in Xylol, aus verd. A., F. 136—137⁰. — N-[β-(4-Benzoxy-3-methoxyphenyl)-isopropyl]-benzamid (III), C₂₄H₂₅O₄N, aus I oder aus vorst. Verb. durch Benzoylierung nach SCHOTTEN-BAUMANN, aus verd. A., F. 165—166,5⁰. — N-[β-(4-Benzoxy-3-methoxyphenyl)-isopropyl]-formamid, C₁₃H₁₉O₄N, aus II mit Benzoylchlorid nach SCHOTTEN-BAUMANN, aus Bzl. + PAe. u. verd. A., F. 95—99⁰. — 7-Benzoxy-6-methoxy-3-methyl-3.4-dihydroisochinolin, C₁₈H₁₇O₃N, aus vorst. durch Ringschluß beim Erhitzen mit POCl₃ in Chlf. am Rückfluß, Extraktion mit verd. Essigsäure, Nadeln aus PAe., F. 125 bis 126⁰; Pikrat, hellgelbe Nadeln aus Methanol, F. 202—203⁰. — 7-Oxy-6-methoxy-3-methyl-3.4-dihydroisochinolin (IV), C₁₁H₁₃O₂N, durch Verseifung des vorst. Hydrochlorids mit 10% ig. NaOH unter Zusatz von A., F. 141—143⁰ (aus Chlf. + PAe.); wenig lösl. in W. unter Gelbfärbung. — 7-Benzoxy-6-methoxy-1-phenyl-3-methyl-3.4-dihydroisochinolin (V), C₂₉H₂₁O₃N, durch Erhitzen von III mit POCl₃ in Toluol, F. 157—185,5⁰ (aus verd. A.); Pikrat, gelbe Nadeln aus A., F. 181—182,5⁰; Jodmethylat, gelbe Prismen aus Aceton, F. 215⁰ (Zers.). Hydrochlorid, F. 174—175⁰ (Zers.) (aus Aceton + Methanol). — 7-Oxy-6-methoxy-1-phenyl-3-methyl-3.4-dihydroisochinolinhydrochlorid, C₁₇H₁₇O₂N·HCl, durch Erhitzen von V in verd. HCl (1 : 1), goldgelbe Prismen aus Aceton + Methanol, F. 206 bis 207⁰ (Zers.); freie Base (VI), cremeweiße Nadeln aus Essigester, F. 103—105⁰; Pikrat, hellgelbe Prismen aus A., F. 223—225⁰ (Zers.). — N-[β-(4-Phenacetoxy-3-methoxyphenyl)-isopropyl]-phenacetamid (VII), C₂₆H₂₇O₄N, aus I nach SCHOTTEN-BAUMANN unter Verwendung von Bzl. als Verdünnungsmittel für das Phenylacetylchlorid, Nadeln aus verd. A., F. 116—117⁰. — 7-Phenacetoxy-6-methoxy-1-benzyl-3-methyl-3.4-dihydroisochinolinhydrochlorid, C₂₈H₂₅O₃N·HCl, aus VII mit POCl₃ in Chlf. am Rückfluß, aus Aceton + Methanol Nadeln, F. 207—208⁰ (Zers.); freie Base (VIII), C₂₆H₂₅O₃N·H₂O, F. 60—70⁰ (aus verd. A.); an der Luft unbeständig; Pikrat, gelbe Nadeln aus A., F. 165,5—166,5⁰. — 7-Phenacetoxy-6-methoxy-1-benzoyl-3-methyl-3.4-dihydroisochinolin, C₂₆H₂₃O₃N, bei langem Stehen von VIII in Methanol an der Luft, Blättchen aus verd. Methanol, F. 144—145⁰; beim Erhitzen in Acetanhydrid blaue Farbreaktion. — 7-Oxy-6-methoxy-1-benzyl-3-methyl-3.4-dihydroisochinolinhydrochlorid, C₁₅H₁₉O₂N·HCl, durch Erhitzen des Hydrochlorids von VIII mit verd. HCl (1 : 1), grünliche Prismen aus Aceton + Methanol, F. 219—221⁰ (Zers.); Pikrolonat, rötlichgelbe Nadeln aus A., F. 233—234⁰; freie Base (IX), aus verd. Methanol fahlgelbe Nadeln, F. 98—107⁰. — 7-Oxy-6-methoxy-1-benzoyl-3-methyl-3.4-dihydroisochinolin, C₁₈H₁₇O₃N, beim Stehen von IX in Methanol an der Luft, aus Bzl. + PAe. u. verd. Methanol blaßgelbe Nadeln, F. 164—165⁰; mit Acetanhydrid beim Erhitzen Blaufärbung; Hydrochlorid, aus Aceton + Methanol blaßgelbe Nadeln, F. 200—201⁰. — N-[β-(4-Homoveratroxyloxy-3-methoxyphenyl)-isopropyl]-homoveratroylamid (X), aus I u. Homoveratroylechlorid in Bzl. nach SCHOTTEN-BAUMANN, Harz. — 7-Homoveratroxyloxy-6-meth-

oxy-1-homoveratryl-3-methyl-3,4-dihydroisochinolinperchlorat, $C_{30}H_{29}O_7N \cdot HClO_4$, aus X in Chf. mit $POCl_3$ unter H_2 am Rückfluß über das Acetat, cremefarbene Nadeln aus Eisessig, F. 209—210°; Hydrochlorid, $C_{30}H_{29}O_7N \cdot HCl$, aus dem Perchlorat mit NH_3 in Bzl., nach Lsg. der freien Base Abscheidung des Hydrochlorids beim Einleiten von HCl , F. 201° (Zers.; aus Aceton + Methanol). — 7-Oxy-6-methoxy-1-homoveratryl-3-methyl-3,4-dihydroisochinolinhydrochlorid (XI), $C_{20}H_{23}O_4N \cdot HCl$, durch Erhitzen vorst. Hydrochlorids in verd. HCl (1 : 1), aus Aceton + Methanol blaßgelbe Nadeln, F. 210—211° (Zers.); Pikrotonat, aus A. orangefelbe Prismen, F. 178—179°. — 7-Oxy-6-methoxy-1,3-dimethylisochinolin, $C_{12}H_{13}O_2N$, aus 7-Acetoxy-6-methoxy-1,3-dimethyl-3,4-dihydroisochinolin (vgl. WILLSTÄTTER, Ber. dtsh. chem. Ges. 54. [1921.] 123) beim Erhitzen mit Pd-Schwarz auf 173—175°, Dest. bei 2 mm u. Hydrolyse mit verd. HCl ; freie Base, F. 181—182° (aus Aceton); etwas lösl. in W.; grüne Fluorescenz bei hohen Verdünnungen; Pikrat, aus A. gelbe Blättchen, F. 243° (Zers.). — 7-Benzoyloxy-6-methoxy-1-phenyl-3-methylisochinolin, $C_{23}H_{19}O_3N$, aus V beim Erhitzen mit Pd-Schwarz wie oben, F. 140—141° (aus verd. A.); Pikrat, aus A. gelbe Nadeln, F. 210—211°. — 7-Oxy-6-methoxy-1-phenyl-3-methylisochinolin, $C_{17}H_{15}O_2N$, aus dem Hydrochlorid vorst. Base beim Erhitzen in 10% ig. $NaOH$, F. 206—207° (aus Toluol); Pikrat, zitronengelbe Prismen aus A., F. 227°. — 7-Oxy-6-methoxy-1-benzyl-3-methylisochinolin, $C_{18}H_{17}O_2N$, aus VIII mit Pd-Schwarz bei 2 mm u. 163—165°, anschließend Verseifung mit 10% ig. $NaOH$, F. 157—158° (aus verd. Methanol); in W. grüne Fluorescenz; Pikrat, gelbe Prismen aus verd. Methanol, F. 199—200°. — 7-Oxy-6-methoxy-1,3-dimethyl-1,2,3,4-tetrahydroisochinolin, $C_{12}H_{17}O_2N$, aus 7-Oxy-6-methoxy-1,3-dimethyl-3,4-dihydroisochinolin durch Hydrierung mit Pd-Tierkohle in verd. HCl , F. 169—170° (aus Aceton); Pikrat, gelbe Prismen aus Essigester + Methanol, F. 200 bis 201° (Zers.). — 7-Oxy-6-methoxy-1-phenyl-3-methyl-1,2,3,4-tetrahydroisochinolinhydrochlorid, $C_{17}H_{15}O_2N \cdot HCl$, durch Hydrierung von VI mit Pd-Tierkohle in verd. HCl , F. 320° Zers. (aus Methanol + Aceton); freie Base, F. 142—143,5° (aus verd. Methanol). — 7-Oxy-6-methoxy-1-benzyl-3-methyl-1,2,3,4-tetrahydroisochinolinhydrochlorid, $C_{18}H_{21}O_2N \cdot HCl$, durch Hydrierung von IX mit PtO_2 in W., F. 243° Zers. (aus Aceton + Methanol); freie Base, aus PAe., F. 118—119°; Pikrat, hellgelbe Prismen aus Methanol, F. 230 bis 231° (Zers.). — 7-Oxy-6-methoxy-3-methyl-1,2,3,4-tetrahydroisochinolinhydrochlorid, $C_{11}H_{15}O_2N \cdot HCl$, durch Hydrierung von IV mit PtO_2 in 0,5n HCl , F. 285°; freie Base, aus Bzl., F. 151—152°. — 7-Oxy-6-methoxy-1-homoveratryl-3-methyl-1,2,3,4-tetrahydroisochinolinhydrochlorid, $C_{20}H_{25}O_4N \cdot HCl$, durch Hydrierung von XI mit PtO_2 in W.; freie Base, aus verd. Methanol, F. 120—121°. — 7-Oxy-6-methoxy-1-homoveratryl-3-methylisochinolin, $C_{20}H_{21}O_4N$, durch Dehydrierung vorst. Base mit Pd-Schwarz, F. 173—174° (aus Bzl.). (J. chem. Soc. [London] 1946. 701—05. Aug.) ZOPFF. 3231

Charles C. Priece, Nelson J. Leonard und David Y. Curtin, 2-Amino-4-methyl-6-methoxymethylpyrimidin, einige Derivate und verwandte Verbindungen. Durch Kondensation von Methoxyacetylaceton mit Guanidincarbonat entsteht 2-Amino-4-methyl-6-methoxymethylpyrimidin (I), das in 2-[N⁴-Acetylsulfanilamido]-4-methyl-6-methoxymethylpyrimidin (II) u. verschied. andere Sulfonamide übergeführt wird. Die durch Bromierung von II in 5-Stellung entstehende Verb. hat fast dieselbe antibakterielle Wrkg. wie Sulfanilamid u. ist ein Antagonist von p-Aminobenzoesäure. I konnte im Gegensatz zu seinen Stellungsisomeren nicht durch Spaltung der Ätherbindung in 2-Amino-4-methyl-6-halogenmethylpyrimidin übergeführt werden. Bei diesen Verss. entstand meist 2,7-Diamino-4,9-dimethylpyrimido-[4,5:g]-chinazolin (IV).

Versuche (Ausbeuten in Klammern): 2-Amino-4-methyl-6-methoxymethylpyrimidin (I), $C_7H_{11}ON_3$, aus Methoxyacetylaceton u. Guanidincarbonat durch Erhitzen bis zum Ende der CO_2 -Entw., Kristalle aus W., F. 114—115°; (93%). Pikrat, $C_8H_{11}ON_3 \cdot C_6H_5O_2N_3$, Kristalle aus A., F. 158—159,5° (Zers.). — 2-[N⁴-Acetylsulfanilamido]-4-methyl-6-methoxymethylpyrimidin (II), $C_{15}H_{18}O_4N_4S$, aus vorst. mit p-Acetamidobenzolsulfchlorid in Pyridin, Kristalle aus A.-W., F. 191,5—193,5°; (77%). — 2-Sulfanilamido-4-methyl-6-methoxymethylpyrimidin, $C_{15}H_{16}O_3N_4S$, aus vorst. mit sd. 20% ig. $NaOH$, Kristalle aus A., F. 170 bis 171°. — 2-[p-Nitrobenzolsulfonamido]-4-methyl-6-methoxymethylpyrimidin, aus I u. p-Nitrobenzolsulfchlorid, Kristalle aus A.-W., F. 118—119,5°. Geht bei der Red. mit $Fe-HCl$ in vorst. Verb. über. — 2-Benzolsulfonamido-4-methyl-6-methoxymethylpyrimidin, $C_{13}H_{16}O_3N_4S$, Kristalle aus A.-W., F. 130—131°. — 2-Benzolsulfonamido-4,6-dimethylpyrimidin, $C_{12}H_{13}O_2N_4S$, Kristalle aus A.-W., F. 150—152°. — 2-Amino-5-brom-4-methyl-6-methoxymethylpyrimidin, $C_7H_{10}ON_3Br$, aus I mit Brom in A., Kristalle aus A., F. 114,5 bis 115,5°; (85%). Pikrat, $C_7H_{10}ON_3Br \cdot C_6H_5O_2N_3$, gelbe Kristalle aus A., F. 132—133°. — 2-[N⁴-Acetylsulfanilamido]-5-brom-4-methyl-6-methoxymethylpyrimidin, $C_{15}H_{17}O_4N_4BrS$, aus



II mit Brom in wss. 20% ig. NaOH, Kristalle aus A., F. 192,5—193,5°; (80%). Diese Verb. läßt sich nicht aus I u. p-Acetamidobenzolsulfochlorid darstellen. — *2-Sulfanilamido-5-brom-4-methyl-6-methoxymethylpyrimidin*, C₁₃H₁₅O₃N₄BrS. aus vorst. mit sd. alkoh. KOH, Kristalle aus A.-W., F. 168—171°; (68,5%). — *Diurimidomethoxyacetylaceton*, C₈H₁₄O₃N₄, aus Methoxyacetylaceton u. Harnstoff durch 5tägiges Stehenlassen in alkoh. HCl, gelbliche Kristalle aus A., F. 194—198° (Zers.); (70%). Beim Behandeln mit POCl₃ entsteht III, mit Pikrinsäure das Pikrat von nachst. Verbindung. — *2-Oxy-4-methyl-6-methoxymethylpyrimidinhydrochlorid*, aus Methoxyacetylaceton u. Harnstoff in alkoh. HCl durch 15tägiges Stehenlassen, Kristalle, F. 162—172°; (66%). *Pikrat*, C₇H₁₀O₆N₂·C₆H₃O₇N₃, gelbe Kristalle aus A., F. 154—154,5°. — *2-Chlor-4-methyl-6-methoxymethylpyrimidin* (III), C₇H₉ON₂Cl, aus vorst. mit POCl₃ (1 Std. Rückfluß), Kp.₁₅ 125°, n_D²⁰ 1,5110, F. 19—20°. — *2,7-Diamino-4,9-dimethylpyrimido-[4.5:g]-chinazolin* (IV), C₁₂H₁₂N₆·H₂O, aus I durch längeres Rühren mit 48% ig. wss. HBr, Kristalle aus Eisessig, nach Vakuumtrocknung bei 100° F. 285° (Zers.). *Diacetat*, C₁₂H₁₂N₆·2 C₂H₄O₂·H₂O, Kristalle aus Eisessig, F. 285—286° (Zers.). Diese Verb. entstand auch bei vergeblichen Verss., aus I oder II durch Spaltung mit HJ, HBr, Pyridinhydrochlorid, HCl oder ZnCl₂. *2-Amino-4-methyl-6-halogenmethylpyrimidin* zu erhalten. — I reagiert nicht mit SO₂Cl₂ in Chlf., Pb-Tetraacetat oder methanol. NH₃ bei 140°. (J. org. Chemistry 10. 318—26. Juli 1945. Urbana, Ill.) K. FABER. 3272

Charles C. Price, Nelson J. Leonard und Robert L. Whittle, *Die Bromierung von 2-Amino-4,6-dimethylpyrimidin*. Bei der Bromierung von *2-Amino-4,6-dimethylpyrimidin* (Ia) in sd. Eisessig in Ggw. von Benzoylperoxyd entsteht hauptsächlich *2-Amino-5-brom-4,6-dimethylpyrimidin* (I) neben wenig *2-Amino-5-brom-6-brommethyl-4-methyl-2-pyrimidin* (II). Weitere Bromierung von I in heißem W. führt zu einer Mischung von II u. *2-Amino-5-brom-4,6-di-[brommethyl]-pyrimidin*.

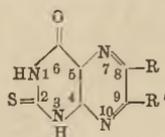
Versuche (FF. korr., Ausbeuten in Klammern): *2-Amino-4,6-dimethylpyrimidin* (Ia), aus Guanidincarbonat u. Acetylaceton, F. 153—154°; (53%). — *2-Amino-5-brom-4,6-dimethylpyrimidin* (I), aus vorst. mit Brom in sd. Eisessig-Acetanhydrid in Ggw. von Benzoylperoxyd, nach Sublimation bei 90°/1 mm F. u. Misch.-F. 180—182°; (50%). — *2-Amino-5-brom-4-methyl-6-morpholinomethylpyrimidin* (III), C₁₀H₁₅ON₃Br, aus dem neben I gebildeten *2-Amino-5-brom-4-methyl-6-brommethylpyrimidin* mit Morpholin bei 90°, Prismen aus Bzl., F. 180—181°. Bildet mit I ein eutekt. Gemisch (F. 147—148°) mit 58,5 Gew.-% I. — *2-Amino-5-brom-4,6-di-[brommethyl]-pyrimidin*, C₆H₅N₂Br₃, aus I mit Brom in heißem W. nach HUBER u. HÖLSCHER (C. 1938. I. 1783), nach Methanolextraktion Nadeln aus Chlf., F. 182—184°. Aus den Methanolextrakten entsteht nach Umsetzen mit Morpholin III. — *2-Amino-5-brom-4,6-di-[morpholinomethyl]-pyrimidin*, C₁₄H₂₀O₂N₅Br, aus vorst. mit Morpholin, Nadeln aus A., F. 199—200°. — *2-Amino-5-brom-4,6-di-[piperidinomethyl]-pyrimidin*, C₁₆H₂₆N₃Br, analog, Nadeln, F. 204—205°. — *2-p-Nitrobenzolsulfonamido-4,6-dimethylpyrimidin*, aus Ia u. p-Nitrobenzolsulfochlorid in Pyridin bei 25°, Kristalle, F. 220—221°. — *2-Sulfanilamido-4,6-dimethylpyrimidin*, aus vorst. mit Fe u. alkoh. HCl, F. u. Misch.-F. 174—175°. — *2-p-Nitrobenzolsulfonamido-5-brom-4,6-dimethylpyrimidin*, C₁₂H₁₁O₄N₂BrS·C₂H₄O₂, aus vervorst. mit Brom in sd. Eisessig, Kristalle aus Eisessig, F. 132,5°; (85%). — *p-Nitrobenzolsulfonylguanidin*, C₇H₈O₄N₄S·0,5 H₂O·0,5 C₂H₅OH, aus Guanidinnitrat u. p-Nitrobenzolsulfochlorid, Kristalle aus wss. A., F. 248—249°; (92%). (J. org. Chemistry 10. 327—32. Juli 1945. Urbana, Ill.) K. FABER. 3272

Leland J. Kitchen und C. B. Pollard, *Abkömmlinge des Piperazins*. 20. Mitt. *Monosubstitution von Piperazin mit Alkenoxyden*. (19. vgl. C. 1941. II. 2441.) Bei der Zugabe von Alkenoxyden zu einer methylalkoh. Lsg. von Piperazin (I) u. Erwärmen der Mischung auf 80° findet unter lebhafter Rk. Oxyalkylierung statt. Durch Verwendung eines Überschusses von I wird die Entstehung von Disubstitutionsprodd. zugunsten derjenigen von Monosubstitutionsprodd. zurückgedrängt. Die Ausbeute an beiden zusammen beträgt ca. 100%. Dargestellt wurden folgende Verbb. (alle FF. korr.): *1-[β-Oxyäthyl]-piperazin*, C₆H₁₀ON₂, aus I u. Äthylenoxyd, hellgelbe viscosc Fl., Kp.₁₀ 119,2°, D.₄²⁰ 1,0595, D.₄²⁴ 1,0541, n_D²² 1,5069, n_D²⁶ 1,5052, n_D^{29,5} 1,5028. *Dihydrochlorid*, C₆H₁₀ON₂Cl₂, F. ~188,6 bis 189,6°. *Pikrat*, F. 245° (Zers.). *Phenylthioharnstoffverb.*, F. 114,9—115,3°. — *1,4-Bis-[β-oxyläthyl]-piperazin*, F. 134,3—135°. — *1-[β-Oxypropyl]-piperazin*, C₇H₁₂ON₂, aus I u. Propenoxoyd, hellgelbe viscosc Fl., Kp.₁₀ 108,5°, D.₄²⁰ 1,0103, n_D²² 1,4911, n_D²⁹ 1,4877. *Dihydrochlorid*, C₇H₁₂ON₂Cl₂, F. ~237,3° (Zers.); *Pikrat*, F. 174,5—177,5°; *Phenylthioharnstoffverb.*, F. 144—144,5°. — *1,4-Bis-[β-oxylpropyl]-piperazin*, F. 116,7—117,9°; *Dihydrochlorid*, F. 223,7—224,7° (Zers.). — *1-[β-Oxy-β-methylpropyl]-piperazin*, C₈H₁₆ON₂, aus I u. 2-Methylpropenoxoyd, hygroskop. Nadeln oder Prismen aus Hexan, F. 80,2—80,5° Kp.₃ 89,3°, Kp.₁₀ 106°; *Dihydrochlorid*, Zers. bei 215°; *Pikrat*, F. 257° (Zers.); *Phenyl-*

thioharnstoffverb., F. 129,3—129,5°. — 1.4-Bis-[β -oxy- β -methylpropyl]-piperazin, F. 101,5 bis 102,5°. (J. org. Chemistry 8. 338—41. Juli 1943. Gainesville, Fla., Univ. of Florida.)

NOUVEL. 3272

Michel Polonovski, Roger Vieillefosse und Marcel Pesson, *Studie über synthetische Pteridine*. 1. Mitt. *Thiopterine*. Es werden einige *S*-haltige Pteridine dargestellt. 2-Mercapto-6-oxy-4.5-diaminopyrimidin (I) läßt sich mit Glyoxal, Mesoxal-säureester bzw. Benzil zu 2-Thio-6-oxo-1.6.2.3-tetrahydropteridinen



nebenst. Konst. kondensieren, die im Gegensatz zu den entsprechenden Dioxoverbb. ohne weiteres bei verschied. p_H -Werten keine UV-Fluoreszenz zeigen, vielmehr erst nach Behandlung mit H_2O_2 in Alkali, wobei aus den Verb. der S als H_2SO_4 entfernt wird unter Bldg. von 2.6-Dioxypteridinen. Vf. erklären die Tatsache, daß die 2-Thioverb. nicht fluorescieren, dadurch, daß die Fluoreszenz an die Anwesenheit von 3 konjugierten Doppelbindungen im Pyrimidinring gebunden sein soll, die nur bei den 2.6-Dioxypteridinen, nicht bei den 2-Thioverb. vorliegen, welche höchstens 2 Doppelbindungen im Pyrimidinring enthalten, wenn die tautomere Formel der 6-Oxyverb. vorliegt. Die Hypothese wird erhärtet durch die Tatsache, daß 2-Alkylmercapto-6-oxypteridine wieder die Fluoreszenz aufweisen. 2-Äthylmercapto-6-oxypteridin u. die 8.9-Diphenylverb. konnten sowohl aus den entsprechenden Pyrimidinen als auch durch Äthylierung der entsprechenden Thiopteridine erhalten werden.

Versuche: 2-Thio-6-oxo-1.6.2.3-tetrahydropteridin (III), $C_6H_4ON_4S$, aus 1 g 2-Mercapto-6-oxy-4.5-diaminopyrimidin (I) in nH_2SO_4 u. 0,5 g Glyoxal; Reinigung durch Lösen in 2n NaOH u. Fällen mit HCl; 0,8 g zitronengelbe Kristalle, unlösl. in W. u. organ. Lösungsmitteln, keine Fluoreszenz. — Nach Lösen von 0,81 g der vorst. Verb. in NH_4OH , mehrstd. Rk. mit 30%ig. H_2O_2 u. Eindampfen werden 0,25 g Lumazin = 2.6-Dioxypteridin, $C_8H_8O_2N_4$, erhalten, das im UV blau fluoresciert. — 2-Thio-6-oxo-9-oxy-1.6.2.3-tetrahydropteridin-8-carbonsäure (II), $C_7H_4O_4N_4S$, aus 0,9 g I in n Essigsäure u. 2,2 g Mesoxalsterhydrat nach $\frac{1}{2}$ std. Erhitzen; Reinigung durch Lösen in 2n NaOH u. Fällen mit sd. 2n HCl. Decarboxylierung im N_2 -Strom durch langsames Erhitzen auf 240° gibt 2-Thio-6-oxo-9-oxy-1.6.2.3-tetrahydropteridin, $C_6H_4O_2N_4S$, das nicht fluoresciert. — II führt bei der Desulfurierung zu 2.6.9-Trioxypteridin-8-carbonsäure, $C_7H_4O_5N_4$, die im UV intensiv blau fluoresciert. — 2-Thio-6-oxo-8.9-diphenyl-1.6.2.3-tetrahydropteridin (V), $C_{18}H_{12}ON_4S$, aus 4,4 g I u. 10 g Benzil durch 5std. Erhitzen im N_2 -Strom auf 200°, Aufnehmen in 2n NaOH, Filtrieren vom nicht umgesetzten Benzil bei 60°, Einleiten von CO_2 , Lösen in sd. W. u. Eingießen in 2n Essigsäure; Reinigen durch Lösen in A. u. Fällen mit W.; orangegelbe Kristalle, F. 195—196°; Ausbeute 1,5 g; etwas lösl. in Ae., lösl. in A., unlösl. in W.; keine Fluoreszenz. — 1,1 g der vorst. Verb. gibt bei der Desulfurierung in 2n NaOH mit 30%ig. H_2O_2 nach Eingießen in 2n H_2SO_4 u. Umfällen 0,35 g gelbliches 6.7-Diphenylumazin = 2.6-Dioxy-8.9-diphenylpteridin, $C_{18}H_{12}O_2N_4$, gelbliche mkr. Kristalle, F. 319°; blaue Fluoreszenz. Die Verb. entsteht auch aus 2.6-Dioxy-4.5-diaminopyrimidin u. Benzil durch 5std. Erhitzen unter N_2 auf 200°, Aufnehmen in sd. 2n NaOH, Entfernen vom Benzil bei 60° u. Eingießen in 5n CH_3COOH ; sie ist unlösl. in W., wenig lösl. in A. u. Äther. — 2-Äthylmercapto-6-oxy-4.5-diaminopyrimidin (IV), $C_6H_{10}ON_4S$, aus 2-Äthylmercapto-6-oxy-4-aminopyrimidin (F. 218—219°) in verd. NaOH durch Zugabe von $NaNO_2$ u. dann von Essigsäure u. Behandeln der Nitroverb. mit 10%ig. $(NH_4)_2S$ auf dem Wasserbad; F. 194—195° (A.). — Aus 2 g der Verb. werden in W. mit 1 g Glyoxal 0,75 g 2-Äthylmercapto-6-oxypteridin, $C_8H_8ON_4S$, erhalten; aus A. lange Nadeln, F. 233—234°; lösl. in W. u. heißem A., blaue Fluoreszenz. Die Verb. entsteht auch aus III in A. mit Na u. überschüssigem C_2H_5Br nach 2std. Kochen u. Einengen des Filtrats. — 2-Äthylmercapto-6-oxy-8.9-diphenylpteridin, $C_{20}H_{16}ON_4S$, a) aus 1 g IV in A. u. Benzil durch Kochen; aus A. gelbe Nadeln, F. 261—262°; Ausbeute 0,56 g; blaue Fluoreszenz in Alkali; b) aus V, Na, A. u. C_2H_5Br . (Bull. Soc. chim. France, Mém. [5] 12. 78—83. Jan./März 1945.)

NITZSCHKE. 3272

V. Cuculescu, *Verfahren der Kondensation von β -Naphthylamin mit Pentosen*. Bei der Einw. von β -Naphthylamin (I) auf *l*-Arabinose, *d*-Xylose u. *l*-Rhamnose wurden die entsprechenden Naphthylaminoverbb. erhalten, denen in Analogie zu den bei Einw. von I auf Galaktose erhaltenen Verb. glucosid. Struktur mit Bindung des Naphthylaminrestes an einem endständigen C-Atom zuerteilt wird. Bei Einw. von Essigsäure in Pyridin wurden die Triacetylderiv. erhalten.

Versuche: α -Naphthylamino-*l*-arabinosid, $C_{15}H_{17}O_4N$, F. $\sim 166^\circ$ (nach Verfarbung bei 157°). $[\alpha]_D^{25} -119,5^\circ \pm 3^\circ$. Triacetylverb., $C_{21}H_{23}O_7N$, Kristalle aus A., F. 162—164°, $[\alpha]_D^{25} 183 \pm 3^\circ$. β -Naphthylamino-*l*-rhamnosid, $C_{16}H_{19}O_4N$, F. 168—172°, $[\alpha]_D^{24} +235,5^\circ \pm 3^\circ$. Triacetylverb., $C_{22}H_{25}O_7N$, F. 210°, $[\alpha]_D^{21} +145,5^\circ \pm 3^\circ$. — β -Naphthylamino-*d*-xylosid, $C_{15}H_{17}O_4N$, verfärbt sich bei 134—137°, F. 145° (Zers.), $[\alpha]_D^{25} +156,17 \pm 3^\circ$

Triacetylverb., C₂₁H₂₃O₇N, F. 202—203°, [α]_D²⁵—4,5±2°. (Rev. științifică „V. Adamachi“ 29. 173—74. April/Juni 1943. [Orig. rumän.] Jassy, Univ., Labor. für organ. Chemie.)

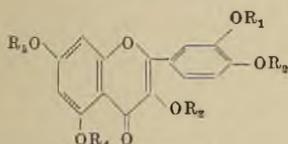
FÖRSTER. 3400

Harry Willstaedt und Marthe Borggard, *Über zwei Stearinsäureester der Trehalose* 2.3.4.6.2'.3'.4'.6'-Oktastearyltrehalose, C₁₅₆H₂₉₄O₁₉, wurde durch Einw. von Stearylchlorid auf eine Suspension von Trehalose in Pyridin-Chlf. unterhalb 0° erhalten; Reinigung durch Fällen der Chloroformlsg. mit A., F. 65°, [α]_D²⁰+81,8° (Chlf.). — 2.3.4.2'.3'.4'.6'-Hexastearyltrehalose-6.6'-ditriphenylmethyläther, C₁₅₈H₂₅₄O₁₇, wurde analog der vorst. Verb. aus Trehalose-6.6'-ditriphenylmethyläther dargestellt; [α]_D²⁰ des Rohprod. +71,6°. — 2.3.4.2'.3'.4'.6'-Hexastearyltrehalose, C₁₂₀H₂₂₆O₁₇, entsteht aus der Lsg. der vorst. Verb. in Essigsäureanhydrid + Chlf. mit HBr (gelöst in Essigsäureanhydrid); Reinigung durch Fällen der Chloroformlsg. mit A., F. 61°, [α]_D²⁰+82,2° (Chlf.). (Bull. Soc. Chim. biol. 28. 733—35. Okt./Dez. 1946. Stockholm, Univ.)

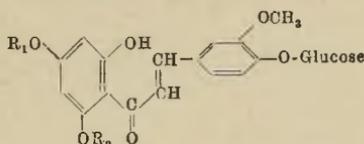
CORTE. 3400

P. Casparis, P. Sprecher und H. J. Müller, *Untersuchungen über natürliche Flavonolglykoside*. Vff. berichten über die Konst. eines Flavonolglucosids, des Spiraeosids u. über das noch nicht bekannte Vork. des Flavonolglucosids *Hyperosid* in Birkenblättern.

1. *Konst. des Spiraeosids*. Nach STEINEGGER u. CASPARIS (Pharmac. Acta Helveticae 20. [1945.] 174) ist Spiraeosid aus *Flos Spiraeae* ein Mono-*d*-glucosid von Quercetin u. kann von den 5 möglichen Formeln nur I oder II entsprechen. Zur weiteren Klärung wurden die Tetramethylquercetine III u. IV hergestellt u. mit Tetramethylquercetin, das aus natürlichem Spiraeosid durch Methylierung u. nachfolgende Verseifung erhalten wurde, verglichen. Durch Kondensation von Phloracetophenon mit Vanillin-β-*d*-glucosid wurde V erhalten. Alle Verss., V zum Flavonol VI zu oxydieren, scheiterten, wahrscheinlich infolge Ggw. von freien OH-Gruppen in 4'- u. 6'-Stellung. Es wurde daher Phloracetophenon-2.4-dimethyläther mit Vanillinglucosid zu VII kondensiert. VII ergab bei Behandlung mit NaOH u. H₂O₂ VIII. Ähnlich konnten die beiden entsprechenden Isomeren, bei denen der Glucoserest mit der benachbarten CH₃O-Gruppe vertauscht ist, hergestellt werden. Aus Phloracetophenondimethyläther u. *Isovanillinglucosid* wurde das VII isomere IX erhalten, das sich mit NaOH u. H₂O₂ zum VIII isomeren X oxydieren ließ. VIII u. X zeigten die Fluorescenz-Rk. der Flavone nach TAUBÖCK. V, VII, VIII, IX u. X wurden bisher noch nicht beschrieben. Die freie OH-Gruppe in 3-Stellung sollte bei beiden Flavonolglucosiden methyliert werden, um nach Abspaltung der Glucosereste zu III u. IV zu gelangen. Methylierungsverss. mit Diazomethan in Lsgg. von Dioxan, CH₃OH u. Tetrachloräthylen bei 0° u. Zimmertemp. waren erfolglos, ebenso der Verss., die Glucoside in NaOH mit Dimethylsulfat in der Kälte zu methylieren.



- I R₁=R₂=R₃=R₄=R₅=H; R₆=Glucose
 II R₂=R₃=R₄=R₅=H; R₁=Glucose
 III R₁=R₂=R₃=R₄=R₅=CH₃; R₆=H
 IV R₁=H; R₂=R₃=R₄=R₅=CH₃
 VI R₁=CH₃; R₂=Glucose; R₃=R₄=R₅=H
 VIII R₁=R₂=R₃=CH₃; R₄=Glucose; R₅=H

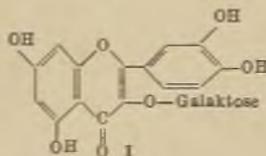


- V R₁=R₂=H
 VII R₁=R₂=CH₃

Versuche (bearbeitet von P. Sprecher): *Phloracetophenon* nach der HOESCH-Synth. aus Phloroglucin u. Acetonitril. — *Vanillin-β-d-glucosid*, aus Vanillin in Pyridin mit Ag₂O u. Acetobromglucose, aus A. *Tetraacetylglucosid* (lange Nadeln, F. 140—140,5°; [Ausbeute] 79%), Abspaltung der Acetylgruppen nach REICHEL u. SCHICKLE (vgl. C. 1944. I. 1285), aus CH₃OH F. 185°; 78,2%. — *Isovanillin-β-d-glucosid*, analog über die *Tetraacetylverb.* (F. 136—139°; 72%) u. deren Verseifung mit Na in absol. CH₃OH. F. 175 bis 177°; 82%. — [4.2'.4'.6'-Tetraoxy-3-methoxychalkon]-β-*d*-glucosid-(4) (V), aus Phloracetophenon u. Vanillinglucosid in 4n NaOH, aus W. blaßgelbe Verb., F. 201—206°. — *Phloracetophenon-2.4-dimethyläther*. Phloroglucintrimethyläther (nach FREUDENBERG aus Phloroglucin, CH₃OH u. HCl) wurde nach KOSTANBEKI u. TAMBOR (Ber. dtsch. chem. Ges. 32. [1899.] 2261) mit Acetylchlorid u. sublimiertem FeCl₃ zum *Phloracetophenontrimethyläther* kondensiert, der beim Erhitzen mit AlCl₃ eine CH₃-Gruppe abspaltete. — [4.2'-Dioxy-3.4'.6'-trimethoxychalkon]-β-*d*-glucosid-(4) (VII), aus dem 2.4-Dimethyläther u. Vanillinglucosid in 4n NaOH u. Alkohol, aus Aceton gelbe feine Nadeln, F. 222°. — [3.4'-Dioxy-5.7.3'-trimethoxyflavon]-β-*d*-glucosid-(4') (VIII), aus VII mit 16%ig. NaOH u. H₂O, aus

absol. A. feine Nadeln, F. 229,5—231°. — [3,2'-Dioxy-4,4',6'-trimethoxychalkon]- β -*d*-glucosid-(3') (IX), analog VII, aus Aceton gelbe feine Nadeln, F. 190°. Die Löslichkeit in NaOH ist bedeutend geringer als die von VII. — [3,3'-Dioxy-5,7,4'-trimethoxyflavon]- β -*d*-glucosid-(3') (X), aus IX mit NaOH u. H₂O₂ in A., aus CH₃OH feines gelbes Pulver, F. 227—231°.

2. *Hyperosid als Bestandteil der Birkenblätter.* Aus den Blättern von *Betula verrucosa* EHRHART wurde das krist. Glykosid Hyperosid isoliert. Es zerfällt bei der Hydrolyse in 1 Mol. Quercetin u. *d*-Galaktose. Zunächst wurde im Hydrolysengemisch eine Ketose, Sorbose, nachgewiesen, die im bas. Milieu (H₂SO₄ u. BaCO₂) aus Galaktose entstanden war. Bei Hydrolyse mit HCl u. Entfernung der HCl mittels Ag₂CO₃ wurde nur Galaktose erhalten. Totalmethylierung mit Diazomethan u. anschließende Hydrolyse ergab ein Tetramethylquercetin, das mit einem auf gleichem Wege aus Quercitrin (Quercetin-3-glucosid) gewonnenen 5,7,3',4'-Tetramethylquercetin keine F.-Depression gab, während eine Mischung mit aus Spiraeosid erhaltenem Tetramethylquercetin, das nicht am C₃, sondern in Stellung 3' oder 4' ein freies OH trägt, eine beträchtliche F.-Erniedrigung zeigte. Das aus Birkenblättern isolierte Glykosid ist daher das bereits bekannte Quercetin-3-*d*-galaktosid (I) (JERZMANOWSKA, C. 1938. I. 333). Vff. wiesen die Identität des Glykosids mit dem bekannten Hyperin aus



Herba Hyperici nach u. schlagen den Namen Hyperosid vor.

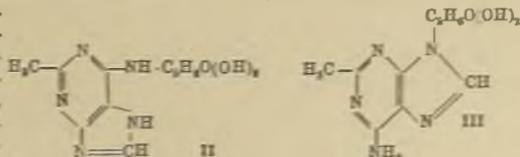
Versuche (bearbeitet von H. J. Müller): Zum Nachw. eines Flavonols in Birkenblättern wurde der Äthylätherextrakt frischer Birkenblätter nach Abdampfen des Ae. zur Hälfte in A. aufgenommen u. mit einigen Tropfen HCl u. einigen Mg-Schnitteln erwärmt; intensiv rote Färbung. Die andere Hälfte wurde in Aceton gelöst u. nach Boru. Oxal säurezusatz zur Trockne verdampft; mit Ae. intensiv gelbe Lsg. von stark gelbgrüner Fluorescenz. — Zwecks Isolierung des Flavonolglykosids, C₂₁H₂₀O₁₂·2½H₂O, wurden die Birkenblätter mit 99%ig. CH₃OH extrahiert u. aus Essigester 10 Fraktionen erhalten. Misch-FF. der einzelnen Fraktionen zeigten keine Depression. Nach Vereinigung aller Fraktionen aus Aceton-W. u. A. primelgelbe Nadeln, F. 234—236° (korr.), F. 226 bis 228° (Pregl-Block), [α]_D¹⁶ — 78,81° (Pyridin); gibt mit FeCl₃ dunkelgrüne Färbung, mit Bleiacetat gelben Nd.; Hydrolyse des Glykosids mit 5%ig. H₂SO₄ gab gelben Nd. von Quercetin, C₁₅H₁₀O₇, aus A. orangegelbe feine Nadeln, F. 300—310° (Erweichen bei 294°). Bromquercetin, mit Br₂ u. Eisessig, aus A. u. Eisessig F. u. Misch-F. 236—237°. Pentacetylquercetin, mit Essigsäureanhydrid u. Na-Acetat, aus A. F. u. Misch-F. 187—188,5°. Wiederholung der Hydrolyse des Glykosids mit 1 g Substanz in 50 cm³ Aceton + 1 cm³ HCl, Ausfällen des Aglykons mit W. u. Neutralisieren des Filtrats mit Ag₂CO₃ ergab *d*-Galaktose, aus A. F. 153—156°, Misch-F. mit *d*-Galaktose vom F. 153—159° 154—156°; [α]_D¹⁷ + 78,4° (W.). *p*-Nitrophenylhydrazon, aus A. gelbbraune Täfelchen, F. u. Misch-F. 188—189° (korr.). Die Methylierung des Glykosids mit äther. Diazomethanlsg. in CH₃OH ergab ein farbloses Reaktionsprodukt. — 5,7,3',4'-Tetramethylquercetin, durch Hydrolyse des methylierten Glykosids mit 1%ig. H₂SO₄, F. u. Misch-F. 189—190° (Pregl-Block), Mischung mit dem aus Spiraeosid gewonnenen Tetramethylquercetin vom F. 195—200° ergab eine Depression von ca. 25°. Methoxy-Best. nach ZEISEL, modifiziert nach VIREBÖCK u. SCHWAPPACH (Ber. dtsh. chem. Ges. 63. [1930.] 2818). Hyperosid aus Hyperium perforatum, C₂₁H₂₀O₁₂·2½H₂O, aus CH₃OH, W., Essigester, F. 226—228°, [α]_D¹⁶ — 79,55 (Pyridin). Prüfungen u. Abbau-Rkk. wie bei dem Betulaglykosid. Die Hydrolyse lieferte das Aglykon C₂₁H₂₀O₁₂. (Pharmac. Acta Helvetica 21. 341—50. 28/12. 1946. Bern, Univ., Pharmazent. Inst.)

B. Lythgoe, A. R. Todd und A. Topham, Versuche zur Synthese von Purinnucleosiden. 5. Mitt. Die Kupplung von Pyrimidinderivaten mit Diazoniumsalzen. Eine Methode zur Darstellung von 5-Aminopyrimidinen. (4. vgl. C. 1945. I. 658.) Zur Einführung einer 5ständigen Aminogruppe in 6-Amino-4-glykosidaminopyrimidine sollte eine Meth. gefunden werden, die eine gleichzeitige Abspaltung des Zuckerrestes vermeidet. Vff. versuchten daher die Einführung einer Aminogruppe zunächst in zuckertreie 4,6-Diaminopyrimidine, wobei direktes Kuppeln mit Diazoniumsalzen u. anschließende Red. sich als durchführbar erwies. Diazotiertes Anilin reagiert zwar nicht, wohl ließen sich jedoch in Ggw. von NaHCO₃ diazotiertes *p*-Nitro-(I) u. *p*-Chloranilin kuppeln unter Bldg. von entsprechenden Azoverbb. mit der Azogruppe in 5-Stellung des Pyrimidinkerns; katalyt. Hydrierung der Verbh. liefert 4,5,6-Triaminopyrimidine. — Nitrosierung der Pyrimidine führt nur dann zum Ziel, wenn in 4- u. 6-Stellung OH-, NH₂- oder ähnliche Gruppen vorhanden sind; kuppeln lassen sich dagegen grundsätzlich solche Pyrimidine, die in 2,4- oder 4,6-Stellung derartige Gruppen tragen. — Die Beobachtung von EVANS (1893), daß sich 2-Oxy-4,6-dimethylpyrimidin mit diazotiertem I kuppeln läßt, konnte nicht bestätigt

werden, wohl jedoch der Befund von JOHNSON u. CLAPP (1908), daß *Thymin* (2.6-Dioxy-5-methylpyrimidin) mit besetzter 5-Stellung Kupplungs-Rkk. eingeht; Vff. finden das gleiche bei 2.6-Dioxy-4-methyl-5-[n-butyl]-pyrimidin, ohne daß diese Rk. bisher aufgeklärt werden konnte. Die chromatograph. Adsorption der Reaktionsprodd. läßt darauf schließen, daß mindestens 2 farbige Verb. gebildet werden; ferner verläuft die Rk. wesentlich langsamer als die Kupplung bei freier 5-Stellung.

Versuche: *p*-Nitrobenzozomalonitril, C₈H₅O₂N₂, durch Zusammengenben der Diazoniumsalzlg. aus 20,9 g *p*-Nitranilin (I) mit einer Lsg. aus 10 g Malonitril in A. u. CH₃COONa in W. in der Kälte; aus A. 24,5 g orangefgelbe Nadeln, F. 222° (Zers.). — Ebenso *p*-Chlorbenzozomalonitril (VI), C₇H₄N₂Cl, gelbe Nadeln, F. 188—190°. — 4.6-Diamino-5-[*p*-nitrobenzozolazo]-2-methylpyrimidin (II), C₁₁H₁₁O₂N₇, durch Rk. von 6,9 g diazotiertem I mit 6,2 g 4.6-Diamino-2-methylpyrimidin (IV) in W. u. Zugabe von NaHCO₃-Lsg.; Ausbeute 11,2 g; schm. nach Umkristallisation aus Pyridin nicht bis 360°. — 4.6-Diamino-5-benzozolazo-2-methylpyrimidin (III), C₁₁H₁₂N₆, aus 4,8 g Acetamidinhydrochlorid (V) durch Zugabe zu 8,5 g Benzozomalonitril in alkoh. C₂H₅ONa u. 1½std. Kochen; aus Pyridin 3,8 g braungelbe Prismen, F. 311° (Zers.). — 4.5.6-Triamino-2-methylpyrimidin, C₈H₈N₆, durch Hydrierung von II oder III in A. bei 100° u. 60 at in Ggw. von RANBY-Ni; aus A. durch Zusatz von Bzl., dann aus *n*-Butanol, schließlich Sublimation bei 120°, 0,01 mm; Nadeln, F. 252—254°. — 4.6-Diamino-5-[*p*-chlorbenzozolazo]-2-methylpyrimidin, C₁₁H₁₁N₆Cl, wird aus 2 g IV in W. u. der Diazoniumsalzlg. aus 2,55 g *p*-Chloranilin bei nachherigem Zusatz von NaHCO₃-Lsg. erhalten; aus Pyridin 3,1 g goldgelbe Platten, F. 340—342° (Zers.). Die Verb. entsteht auch aus 2,9 g V in alkoh. C₂H₅ONa mit 4,1 g VI nach 6std. Kochen u. Versetzen mit W.; Ausbeute 1 g. — 4.6-Diamino-5-[*p*-chlorbenzozolazo]-pyrimidin, C₉H₈N₆Cl, entsteht durch Kupplungs-Rk. oder zu 0,6 g aus 2,4 g Formamidinhydrochlorid, alkoh. C₂H₅ONa u. 4,1 g VI nach 3std. Kochen, mehrtägigem Stehen u. Zugabe von W.; aus Pyridin gelbe Prismen, F. 301—302° (Zers.). — RANBY-Ni-Hydrierung vorst. Verb. gibt wie oben 4.5.6-Triaminopyrimidin; Nadeln, F. 255—257°. — 4.6-Diamino-5-[*p*-nitrobenzozolazo]-pyrimidin, C₉H₇O₂N₇, wurde wie II gewonnen; aus Nitrobenzol leuchtend rote Platten, die bis 360° nicht schmelzen. — 2.6-Dioxy-5-[*p*-chlorbenzozolazo]-4-methylpyrimidin, C₁₁H₉O₂N₄Cl, aus 10 g diazotiertem *p*-Chloranilin durch Zugabe von NaHCO₃-Lsg. u. dann von einer wss. Lsg. aus 10 g 4-Methyluracil, Addition von 15% ig. Sodalg. u. Ansäuern; Ausbeute 4 g; aus Pyridin orangefgelbe Prismen, F. 235° (Zers.). Hydrierung führt zu 50% 5-Amino-2.6-dioxy-4-methylpyrimidin, F. 270° (Zers.). (J. chem. Soc. [London] 1944. 315—17. Juli. Manchester, Univ.) NITZSCHKE. 3450

J. Baddiley, B. Lythgoe und A. R. Todd, *Versuche zur Synthese von Purinnucleosiden*. 6. Mitt. Die Synthese von 9-[*d*-Xylosido]-2-methyladenin und von 6-[*d*-Xylosidamino]-2-methylpurin. (5. vgl. vorst. Ref.) Die Kondensation von 4.6-Diamino-2-methylpyrimidin mit *d*-Xylose führt unter den in der 3. Mitt. (C. 1945. I. 657) angegebenen Bedingungen zu 6-Amino-4-[*d*-xylosidamino]-2-methylpyrimidin (I), das nicht über die Nitrosoverb. in 5-Stellung aminiert werden kann, weil die Nitrosierung nur in Ggw. von Mineralsäure erfolgreich ist, wobei der Zuckerrest leicht abgespalten wird. Die Kupplung von I mit Diazoniumsalzen (vgl. vorst. Mitt.) führt jedoch zum Ziel, wobei sich allerdings diazotiertes *p*-Nitranilin als ungeeignet erweist, weil die damit gewonnene Azoverb. bei der katalyt. Hydrierung zu *p*-Phenylendiamin führt, das sich von der 5-Aminopyrimidinverb. nicht trennen läßt. Vff. kuppeln daher I mit 2.4-Dichloranilin u. erhalten nach Red. das in 5-Stellung aminierte I, das sie ohne Isolierung in die Thioformamidverb. überführen. Deren Umwandlung in ein Xylosidopurin gelang nicht in befriedigendem Maße, führte vielmehr erst nach Acetylierung der Zucker-OH-Gruppen zum Ziel, die bei der Azoverb. vorgenommen wurde, weil sie bei der 5-Thioformamidverb. selbst zu keinem homogenen Prod. führte. Die acetylierte Azoverb. wurde red. u. thioformyliert zu 6-Amino-5-thioformamido-4-[triacetyl-*d*-xylosidamino]-2-methylpyrimidin, welches in Pyridin zu einem Gemisch von 6-[*d*-Xylosidamino]-2-methylpurin (II) u. 9-[*d*-Xylosido]-2-methyladenin (III) bzw. zunächst zu deren Acetylderiv. cyclisiert wurde, die mit Essigester getrennt werden konnten. II läßt sich wie alle 4- oder 6-Glykosidaminopyrimidine schon durch 0,1 n Mineralsäuren zu 2-Methyladenin (V) u. *d*-Xylose (IV) hydrolysieren, während die Hydrolyse von III schwieriger ist. Auch die gute Alkalilöslichkeit von II spricht für die Richtigkeit der Konst., da sie typ. ist für Adeninderiv. ohne Substituenten am Imidazol-N. Die Stellung des IV-Restes wird dadurch sichergestellt, daß II mit HNO₂ im Gegensatz zu V nicht desaminiert werden



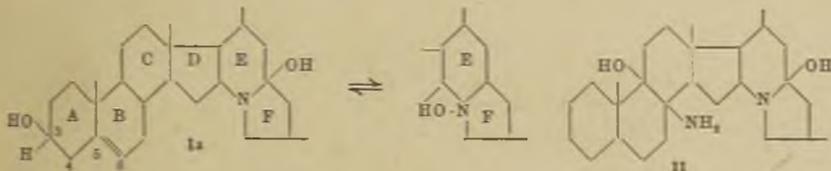
kann. — Mit CH_3J in methanol. CH_3ONa wird V im Gegensatz zur Annahme von KRÜGER (1894) nicht nur in 9-, sondern auch in 7-Stellung methyliert; es entstehen also 2.7- (VII) u. 2.9-Dimethyladenin (VI) nebeneinander; damit, daß VI durch direkte Synth. aus 6-Amino-4-methylamino-2-methylpyrimidin über die 5-Chlorbenzolazo-, 5-Amino-u. 5-Thioformamidoverb. dargestellt u. auch zu 2.9-Dimethylhypoxanthin desaminiert wurde, ist auch die Konst. von VII bewiesen. — III läßt sich erst mit nH_2SO_4 zu IV u. V hydrolysieren, ist desaminierbar u. unlösl. in Alkali. — Es wird auseinandergesetzt, daß die beschriebenen Xyloside Pyranoside sind. — Die UV-Absorptionsspektren der synthet. Xyloside u. der zuckerfreien V-Derivv. werden verglichen.

Versuche: 6-Amino-4-[d-xylosidamino]-5-[p-nitrobenzolazo]-2-methylpyrimidin, $\text{C}_{16}\text{H}_{19}\text{O}_6\text{N}_5$, durch Kuppeln von 6-Amino-4-[d-xylosidamino]-2-methylpyrimidin (I) mit diazotiertem p-Nitranilin u. Eingießen in NaHCO_3 -Lsg.; aus Pyridin-wss. A. kleine rote Platten, F. 230° (Zers.); wird durch 2std. Erhitzen mit Tritylchlorid in Pyridin nicht verändert. — Analog 6-Amino-4-[d-xylosidamino]-5-[2'.4'-dichlorbenzolazo]-2-methylpyrimidin (VIII), $\text{C}_{16}\text{H}_{17}\text{O}_6\text{N}_5\text{Cl}_2 \cdot 2\frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$; aus Pyridin durch Zusatz von A. kleine gelbe Platten, F. 218—219° (Zers.); Ausbeute fast quantitativ. — Daraus durch 7std. Hydrierung in A. bei 70° u. 120 at in Ggw. von RANEY-Ni, Eindampfen im Vakuum, Ausziehen des 2.4-Dichloranilins mit Ae., mehrtägiges Stehen mit Na-Dithioformiat unter N_2 u. Einengen 6-Amino-5-thioformamido-4-[d-xylosidamino]-2-methylpyrimidin, $\text{C}_{11}\text{H}_{17}\text{O}_4\text{N}_5\text{S} \cdot \text{H}_2\text{O}$, in höchstens 50%ig. Ausbeute; aus wss. A. Nadeln, F. 232° (Zers.). Die Ausbeute wird verbessert, wenn nach der Hydrierung eingeengt, mit Ae. das Glykosid gefällt, dieses in W. mit Dithioameisensäure geschüttelt, auf 50° erwärmt u. das Filtrat eingeengt wird. — 6-Amino-4-[triacetyl-d-xylosidamino]-5-[2'.4'-dichlorbenzolazo]-2-methylpyrimidin, $\text{C}_{22}\text{H}_{27}\text{O}_7\text{N}_5\text{Cl}_2$, zu 90% aus VIII u. Acetanhydrid in Pyridin; aus Bzl. oder Pyridin-A. kleine gelbe Platten, Zers. bei ca. 230°. — Daraus 6-Amino-5-thioformamido-4-[triacetyl-d-xylosidamino]-2-methylpyrimidin, $\text{C}_{17}\text{H}_{22}\text{O}_7\text{N}_5\text{S}$, durch 8std. Hydrierung mit RANEY-Ni bei Zugabe von Leichtbenzin, Lösen des Nd. in Bzl. u. 48std. Schütteln mit Dithioameisensäure; aus A. + Essigester + Leichtbenzin Nadeln, F. 148° unter Gasentw.; Ausbeute 75%. — Nach 15std. Kochen vorst. Verb. in absol. Pyridin im N_2 -Strom, Eindampfen u. Digerieren mit Essigester bleibt 6-[Triacetyl-d-xylosidamino]-2-methylpurin (IX), $\text{C}_{17}\text{H}_{21}\text{O}_7\text{N}_5 \cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{N}$ in 15%ig. Ausbeute zurück; aus A. Rosetten von Nadeln, F. 204—205°. Der Essigester-rückstand liefert nach Eintrocknen, Desacetylieren durch 4tägiges Stehen mit methanol. NH_3 u. Eindampfen 9-[d-Xylosido]-2-methyladenin (III), $\text{C}_{11}\text{H}_{15}\text{O}_5\text{N}_5$; aus W. seidige Nadeln, F. 283° (Zers.); Ausbeute 30%; wenig lösl. in kaltem W. u. NaOH; $[\alpha]_{\text{D}}^{19,5} = -26^\circ$ ($c = 0,3$, W.); $1\frac{1}{2}$ std. Kochen mit 0,1n H_2SO_4 verändert die Substanz nicht; nach 6std. Kochen mit nH_2SO_4 , Neutralisieren u. Einengen werden 2-Methyladenin (V), $\text{C}_6\text{H}_7\text{N}_5$, u. aus dem Filtrat nach Ausziehen mit sd. A., Eindampfen u. Acetylieren des Rohprod. bei 100° mit Acetanhydrid + CH_3COONa β -Tetraacetyl-d-xylose, F. 126°, erhalten. — 6-[d-Xylosidamino]-2-methylpurin (II), $\text{C}_{11}\text{H}_{15}\text{O}_5\text{N}_5$, aus IX in Chlf. mit methanol. CH_3ONa nach 3std. Rk., Ausziehen mit W., Neutralisation mit 10%ig. Essigsäure, Eintrocknen u. Zugabe von A.; aus W. lange Nadeln, F. 218° (Zers.); Ausbeute 65%; $[\alpha]_{\text{D}}^{19} = -32^\circ$ ($c = 0,3$, W.); wenig lösl. in kaltem W., gut in verd. NaOH; II läßt sich mit HNO_2 in verd. Essigsäure bei n. Temp. u. bei 60° nicht desaminieren. Die Hydrolyse von II führt zu denselben Prodd. wie bei III, ist jedoch schon durch $1\frac{1}{2}$ std. Kochen mit 0,1n H_2SO_4 zu erreichen. — Desaminierung von III in W. bei 70° durch Zugabe von $\text{Ba}(\text{NO}_2)_2$, dann von Essigsäure bei 20°, 3tägige Rk., Eindampfen u. Ansäuern des Filtrats zu 9-[d-Xylosido]-2-methylhypoxanthin, $\text{C}_{11}\text{H}_{15}\text{O}_5\text{N}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, kleine, in verd. NaOH gut lösl. Platten, F. 203°. Mit 60%ig. Ausbeute wird die Desaminierung auch mit NaNO_2 + Essigsäure bei 60° u. nachheriger Zugabe von NaOH erreicht. — Ähnlich 2-Methylhypoxanthin, $\text{C}_8\text{H}_9\text{ON}_4$, aus V u. $\text{Ba}(\text{NO}_2)_2$ + Essigsäure bei 60—65°; aus W. feine Nadeln, die bis 360° nicht schmelzen. — Nach 6tägiger Rk. von 1 g V in methanol. CH_3ONa mit CH_3J haben sich 0,3 g 2.7-Dimethyladenin (VII), $\text{C}_8\text{H}_9\text{N}_5$, abgeschieden; aus W. Nadeln, F. 338° (Zers.); wenig lösl. in kaltem W. u. in NaOH. Aus den Mutterlaugen 0,2 g 2.9-Dimethyladenin (VI), $\text{C}_8\text{H}_9\text{N}_5$, F. 238°; lösl. in NaOH. — 6-Amino-4-methylamino-2-methylpyrimidin, $\text{C}_6\text{H}_9\text{N}_5$, in quantitativer Ausbeute aus 4-Chlor-6-amino-2-methylpyrimidin durch 4std. Erhitzen mit 33%ig. wss. CH_3NH_2 auf 150° im Autoklaven; aus W. Nadeln, F. 239—240°. — Daraus mit diazotiertem p-Chloranilin u. Eingießen in 10%ig. NaOH 75% 6-Amino-4-methylamino-5-[p-chlorbenzolazo]-2-methylpyrimidin, $\text{C}_{12}\text{H}_{13}\text{N}_5\text{Cl}$, aus Pyridin gelbe Platten, F. 207° (Zers.). — Daraus in quantitativer Ausbeute 6-Amino-5-thioformamido-4-methylamino-2-methylpyrimidin, $\text{C}_7\text{H}_{11}\text{N}_5\text{S}$, nach 4std. Hydrierung in A. mit RANEY-Ni bei 110° u. 100 at, Eindampfen, Zugabe von W., Ausziehen mit Ae. u. Zugabe von Na-Dithioformiat zur wss. Lsg.; aus W. Platten, F. 189° unter Gasentwicklung. — Die Verb. diente zur Synth. von VI durch kurzes Kochen in Chinolin u. Verdünnen mit Ae.; Ausbeute 92%. — Desaminierung mit NaNO_2 + Essigsäure bei 60—65° führt zu 2.9-Di-

methylhyposanzhin, C₇H₈ON₄, aus W. Nadeln, Zers. bei 330°; Ausbeute 90%. (J. chem. Soc. [London] 1944. 318—22. Juli.) NITZSCHKE. 3450

R. Stuart Tipson und Leonard H. Creteher, *Cinchona-Alkaloide bei Pneumonie*. 10. Mitt. *Einige Äther des 6'-[β-Thioloäthyl]-apocupreins*. (9. vgl. CLAPP, RENFREW u. CRETEHER, C. 1942. I. 755.) Aus 6'-[β-Chloräthyl]-apocuprein (I; Dihydrochlorid, C₂₁H₂₅O₂N₂Cl, F. 168°, Zers.) (vgl. BUTLER u. RENFREW, C. 1938. II. 2270) werden durch Umsetzung mit K-Alkylmercaptiden in sd. absol. A. die folgenden [*Alkymerkaptoäthyl*]-apocupreine (allg. Formel R-S-(CH₂)_n-O-Q-CHOH-Qn-CH-CH₂) dargestellt: R = CH₃; C₂₃H₂₅O₂N₂S, F. 155°, [α]_D -175°; *Dihydrochlorid*, [α]_D -220°; R = C₂H₅; C₂₅H₂₇O₂N₂S, F. 144—145°, [α]_D -172°; *Dihydrochlorid*, [α]_D -213°; R = n-C₃H₇; C₂₇H₃₁O₂N₂S, F. 147 bis 148°, [α]_D -165°; *Dihydrochlorid*, [α]_D -201°; R = n-C₄H₉; C₂₉H₃₃O₂N₂S, F. 141—142°, [α]_D -153°; *Dihydrochlorid*, [α]_D -182°; R = C₆H₅; C₂₇H₃₀O₂N₂S, F. 150—151°, [α]_D -149°; *Dihydrochlorid*, [α]_D -168° (A.); R = C₆H₅CH₂; C₂₈H₃₂O₂N₂S, F. 101—102°, [α]_D -133°; *Dihydrochlorid*, [α]_D -162° (Drehungen der Basen in absol. A., der Dihydrochloride in W.). Die Verb. zeigen bacteriostat. Wrkg. gegen Pneumokokken, sind aber für eine prakt. Anwendung zu toxisch (Tabelle). I-Dihydrochlorid gleicht hinsichtlich seiner pneumococciden Wrkg. u. Toxizität (Maus) in vitro sowie seiner Schutzwirkg. gegen Pneumokokken (Maus) in vivo dem 6'-Äthylapocupreindihydrochlorid. (J. Amer. chem. Soc. 64. 1162—64. Mai 1942. Pittsburgh, Pa., Mellon Inst. of Industrial Res., Dep. of Res. in Pure Chemistry.) BOIT. 3500

H. Rochelmeyer, H. Stützel und H. Chen, *Über das Solasodin*. 4. Mitt. (3. vgl. C. 1940. I. 1354.) Die Red. des durch OPPENAUER-Oxydation von Solasodin (I) erhaltenen α,β-ungesätt. Ketons (F. 185°, vgl. 3. Mitt.) mit Al-Isopropylat führt zu zwei von I verschied. Alkoholen α- u. β-Δ⁴-Solasodin. Das fragliche Keton ist daher Δ⁴-Solasodenon-(3), während I wie Solanidin eine C₁₅-C₍₁₅₎-Doppelbindung enthält. — I liefert bei der Hydrierung mit beschränkter Menge PtO₂ Dihydrosolasodin, mit größerer Katalysatormenge Tetrahydrosolasodin, welches im Gegensatz zu jenem u. zu I ein Diacetat bildet. Diesem



Verh. wird die I-Formel von BRIGGS, NEWBOLD u. STAGE (C. 1943. I. 627) gerecht, die Vff. in Analogie zur Formel des Solanidins entsprechend I a modifizieren. Für Solanocapsin (BARGER u. FRAENKEL-CONRAT, C. 1937. I. 614) wird die Formel II vorgeschlagen.

Versuche: β-Δ⁴-Solasodin, C₂₇H₄₃O₂N, aus Δ⁴-Solasodenon-(3) durch Red. mit Al-Isopropylat in Isopropylalkohol + Bzl., Fällung mit Digitonin u. Zerlegung des Digitonids, F. 170°; gibt Rotfärbung mit Trichloressigsäure; *Acetylderiv.*, F. 175°. — α-Δ⁴-Solasodin, C₂₇H₄₃O₂N, aus dem Filtrat der Digitoninfällung, F. 220°; gibt ebenfalls ROSENHEIM-Rk., ist durch Digitonin nicht fällbar. — *Dihydrosolasodinacetat*, C₂₅H₂₇O₂N, aus I durch Hydrierung mit PtO₂ in Eisessig u. Acetylierung des Hydrierungsprod. mit Acetanhydrid in Pyridin, F. 214°; durch Digitonin nicht fällbar; liefert bei der Verseifung mit methanol. KOH Dihydrosolasodin (F. 209°). — *Tetrahydrosolasodinindiacetat*, C₃₁H₅₁O₄N, F. 165°. (Arch. Pharmaz. Ber. dtsch. pharmaz. Ges. 232. 92—96. März/April 1944. Frankfurt/M., Univ., Pharmazeut. Inst.) BOIT. 3500

H. Rochelmeyer und I. Bötcher, *Über das Solanidin*. 6. vorl. Mitt. (5. vgl. C. 1943. I. 2090.) Solanidinacetat liefert bei der Oxydation mit CrO₃ ein α,β-ungesätt. Keton (F. 235,5°), welches in Analogie zu anderen Steroiden als 7-Ozolanidenolacetat anzusehen ist. Es läßt sich durch Al-Isopropylat zu dem entsprechenden Diol red., dessen *Dibenzoat* (F. 214,5°, [α]_D +112°, blaue Trichloressigsäure-Rk.) durch Erhitzen mit Dimethylanilin oder durch Hochvakuumdest. unter Abspaltung von Benzoesäure in 7-Dehydrosolanidenol-(3)-monobenzoat (F. 190°, [α]_D -48°) umgewandelt wird. Verseifung des letzteren mit KOH liefert 7-Dehydrosolanidin (F. 180°, mit SbCl₅ in Chlf. Rot. → Blauviolett färbung), welches im UV die gleiche Absorption wie Ergosterin zeigt. (Arch. Pharmaz. Ber. dtsch. pharmaz. Ges. 232. 91—92. März/April 1944.) BOIT. 3500

W. Poethke, *Die Alkaloide von Veratrum album*. 4. Mitt. *Die amorphen Alkaloide*. (3. vgl. C. 1938. II. 1781.) Der durch Umlösen mit Säure/NH₃ gereinigte amorphe Alkaloidanteil von Veratrum album jugoslaw. Herkunft (vgl. 1. Mitt., C. 1937. II. 3608) liefert bei der Hydrolyse mit methanol. KOH reichliche Mengen *Germin* (4 g aus 10 g Ausgangsmaterial), eine weitere, dem Germin sehr ähnliche krist. Base u. eine amorphe Base,

ferner Essigsäure, 1-Methyläthyllessigsäure u. wenig Veratrumssäure. Angelicasäure, die bei der Hydrolyse der amorphen Alkaloide von Veratrum album japan. Herkunft isoliert worden ist, wird nicht aufgefunden. (Arch. Pharmaz. Ber. dtsh. pharmaz. Ges. 282. 56—61. März/April 1944. Leipzig, Univ., Pharmazeut. Inst.) BOIT. 3500

J. P. Bain, Nopol. I. Mitt. *Reaktion von β -Pinen mit Formaldehyd.* Vf. gelang es nicht, aus α -Pinen (IIa) mit H₂CO nach der Meth. von KRIEWITZ (Ber. dtsh. chem. Ges. 32. [1899.] 57) einen Alkohol zu isolieren. β -Pinen (Nopinene, IIb) hingegen lieferte 6.6-Dimethylbicyclo-[1.1.3]-hepten-(2)-äthanol-(2) (Nopol I), welches mit dem von KRIEWITZ isolierten Alkohol nicht ident. war. Für I ergaben sich verschied. Darstellungsmöglichkeiten. Wurde die Kondensation in Ggw. von Essigsäure durchgeführt, so fanden verschied. Neben-Rkk. statt: Bldg. von monocycl. Isomeren, Hydratisierung zu Fenchol u. Borneol, Isomerisation zu Ha, Camphen u. 1-Limonen, Hydrierung zu Polyhydroalkoholen u. Weiterkondensation mit überschüssigem H₂CO. Die Verwendung von ZnCl₂ als Katalysator ergab bessere Ausbeuten u. bei Durchführung der Rk. im Autoklaven wurden fast quantitative Ausbeuten erreicht. I weist IIa-Struktur auf u. zeigt auch eine ähnliche Isomerisation z. B. zu Dipentenyl-(7)-carbinol. Die Menthadienyl-(7)-carbinole disproportionieren zu 4-Isopropylcyclohexyläthanol u. p-Isopropylphenäthylalkohol. I konnte mit HCl in 1.8-Dichlor-p-menthyl-(7)-carbinol u. p-Äthylcumol übergeführt werden.

Versuche: Fraktioniert wurde in einer STEDMANN-Kolonne 60·2,5 cm. — Nopol (I). 600 g IIb, 132 g 95%ig. Paraformaldehyd (III) u. 300 g A. wurden nach KRIEWITZ im Autoklaven 12 Std. auf 180—200° erhitzt, das Reaktionsprod. mit W. gewaschen u. fraktioniert; Kp.₁₀ 109,5—112°, n_D²⁵ 1,4915; [α]_D²⁵ —36,1° (l = 10 cm); Ausbeute 50,5%; eine Mischung von 72% IIa u. IIb wurde analog behandelt. 92% IIa wurden zurückgewonnen u. 96,2% (bezogen auf IIb) I, Kp.₁₀ 111°, n_D²⁵ 1,4901—1,4924, [α]_D²⁵ —30,6 bis —33,8°, mit etwas III verunreinigt, erhalten. — Aus einem Gemisch von 9,5 Mol III, 15 Mol IIb u. 20 Mol Eisessig, 24 Std. auf 120° erhitzt, wurde I-Acetat, Kp.₁₀ 115—119°, u. daraus nach Verseifen 37,5% I isoliert. — 12,3 Mol IIb, 9,5 Mol III u. 10 g ZnCl₂, 3½ Std. auf 120—125° erhitzt, lieferten 56,8% I. — Im Autoklaven wurden 3 Mol sehr reines IIb u. 1,9 Mol III 4 Std. auf 180° erhitzt u. 95,1% I, C₁₁H₁₈O, Kp.₁₀ 110,3—111,0° n_D²⁵ 1,492, [α]_D²⁵ —36,5° (l = 10 cm), D.₂₅⁴ 0,9647, erhalten. — Folgende Nopylester wurden nach den üblichen Methoden in 50—85%ig. Ausbeute neben isomeren Menthadienyl-(7)-carbinylestern erhalten: Acetat, Kp.₁₀ 118°; D.₂₅⁴ 0,9775; n_D²⁵ 1,4705; (Mol.-Refr.) [MR]_D 59,49; [α]_D²⁵ —31,5° (l = 10 cm). Propionat, Kp.₁₀ 130,2°; D.₂₅⁴ 0,9675; n_D²⁵ 1,4691; [MR]_D 63,86; [α]_D²⁵ —28,9° (l = 10 cm). Butyrat, Kp.₁₀ 142°; D.₂₅⁴ 0,956; n_D²⁵ 1,469; [MR]_D 68,85; [α]_D²⁵ —18,9° (l = 10 cm). α-Äthylbutyrat, Kp.₅₆ 143°; D.₂₅⁴ 0,9425; n_D²⁵ 1,4684; [MR]_D 78,04; [α]_D²⁵ —21,8° (l = 10 cm). Capronat, Kp.₂₅ 148,5°; D.₂₅⁴ 0,945; n_D²⁵ 1,4685; [MR]_D 77,87; [α]_D²⁵ —23,1°. Carbat, C₁₂H₁₈O₂N, aus 2 Mol I u. 1 Mol Harstoff bei 175—180° in 35%ig. Ausbeute, Kp.₁₀ 172,3°; D.₂₅⁴ 1,047; n_D²⁵ 1,4978; [MR]_D 58,35; [α]_D²⁵ —34,1° (l = 10 cm). — Hydronopol (IV), C₁₁H₂₀O, durch Hydrierung von I unter Druck bei 180—200° in Ggw. von RANEY-Ni; Kp.₁₀ 123—125°; n_D²⁵ 1,488; [α]_D²⁵ —27,5° (l = 10 cm); D.₂₅⁴ 0,961; [MR]_D 50,50; Ausbeute 80,5%. Acetat, durch 2std. Kochen mit Essigsäureanhydrid, Kp.₁₀ 124—127°; n_D²⁵ 1,4688; [α]_D²⁵ —21,9° (l = 10 cm); D.₂₅⁴ 0,9764; [MR]_D 59,98; Ausbeute 83%. — Hydronopsäure, durch Oxydation von IV mit CrO₃ in Eisessig, F. 56—58° (wss. CH₃OH). — Menthadienyl-(7)-carbinol, C₁₁H₁₈O, durch Pyrolyse von I in Dampfphase bei 373—375° u. Fraktionierung des Pyrolysats, Kp.₁₀ 122—126°; D.₂₅⁴ 0,9377—0,9437; n_D²⁵ 1,4973—1,4999. — Die Isomerisation von 1000 g I mit 1000 cm³ 2n HCl bei 85° lieferte 27% p-Äthylcumol, Kp.₁₀ 74—74,5°; n_D²⁵ 1,4901; D.₂₅⁴ 0,8558, welches mit 56%ig. Ausbeute mit CrO₃ in Eisessig zu Terephthalsäure (V) oxydiert wurde, u. ein Gemisch von Menthadienyl-(7)-carbinolen, Kp.₁₀ 127—135°; n_D²⁵ 1,5005; D.₂₅⁴ 0,9666, die nach Disproportionierung über Pd-Kohle bei 175° auch zu V oxydiert wurden. — 1.8-Dichlor-p-menthyl-(7)-carbinol, C₁₁H₂₀OCl₂, aus 100 g I in 300 cm³ konz. HCl, F. 74—75° (Hexan); 19,5% Ausbeute. — 1.8-Dichlor-p-menthan-7-carbonsäure, C₁₁H₁₈O₂Cl₂, aus vorst. Verb. in Eisessig durch Oxydation mit CrO₃, Gießen in W. u. Extraktion mit Bzl., F. 153° (Bzl.); Ausbeute 66%. — Die Disproportionierung von 600 g Menthadienyl-(7)-carbinolen in Ggw. von Pd bei 200—225° lieferte neben 160 g KWstoffen u. 50 g verunreinigtes Menthyl-(7)-carbinol 218 g p-Isopropylphenäthylalkohol, (VI) Kp.₁₀ 127—128°; n_D²⁵ 1,5156; D.₂₅⁴ 0,9605; [MR]_D 51,42. Zu Vergleichszwecken wurde VI auf folgendem Wege synthetisiert: p-Isopropylbenzoylaminid, aus p-Isopropylbenzylchlorid u. NaCN, Kp.₁₀ 134—135°; n_D²⁵ 1,5118; D.₂₅⁴ 0,9699. p-Isopropylphenyllessigsäure, durch Verseifung des Nitrils mit 60%ig. H₂SO₄ u. Extraktion mit Butanol. Butylester, durch 4std. Erhitzen vorst. Lsg. u. Abdest. des azeotropen W. + Butanolgemisches, Kp.₁₀ 156,7°; n_D²⁵ 1,486; D.₂₅⁴ 0,958. VI, durch Red. des Esters in Butanol mit Na, Kp.₁₀ 127,5°; n_D²⁵ 1,5162; D.₂₅⁴ 0,9630; [MR]_D 51,53; Ausbeute 60,9%. α-Naphthylurethan, F. u.

Misch-F. 98,5—99,5. (J. Amer. chem. Soc. 68. 638—41. April 1946. Jacksonville, Fla., Nelio Resin Processing Corp., Res. Labor.)

Harry Sobotka und Edith Bloch, Polyensynthesen. Übersicht, die bis zu Veress. zur Synth. von *Vitamin A* reicht. 109 Zitate. (Chem. Reviews 34. 435—61. Juni 1944. New York City, Mount Sinai Hosp.)

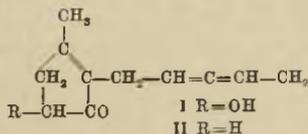
P. Karrer, Neue Daten über die Carotinoide. Angaben über Eigg. u. Rkk. der Carotinoide. (Bull. Soc. Chim. biol. 28. 688—99. Okt./Dez. 1946. Zürich, Univ.)

Howard A. Jones und H. L. Haller, Einige Derivate der Lonchocarpsäure. Verschied. Derivv. der *Lonchocarpsäure* (I) werden dargestellt. Auf Grund des chem. Verh. wird angenommen, daß I mit *Rotenon* trotz des Vork. in nahe verwandten Pflanzen das charakterist. Chroman-Chromanon-Syst. nicht enthält.

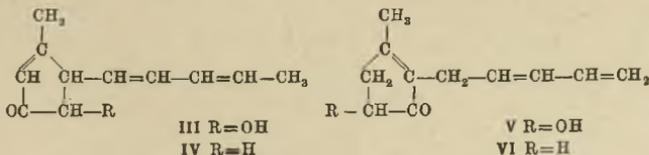
Versuche: Lonchocarpsäure (I), C₂₅H₃₆O₆, aus *Lonchocarpus* spez. nach JONES (J. Amer. chem. Soc. 56. [1934.] 1247), aus Äthylacetat, F. 203—204° (korr.), aus A. F. 220—221° (korr.). — *Diacetyl*deriv., C₃₀H₃₀O₈, aus I mit sd. Acetanhydrid, Kristalle aus A., F. 154°. — *Dimethyl*deriv., C₂₅H₃₀O₆, mit CH₂N₂ in Methanol, Kristalle aus Methanol, F. 150—151°. — *Monomethyl*deriv., C₂₇H₂₆O₆, mit CH₂N₂ in Ae., Kristalle aus A., F. 210—212°. — *Tetrahydro*deriv. (II), C₂₆H₃₀O₆, mit PtO₂/H₂ im A., Kristalle aus A., F. 239—240°. — *Diacetyltetrahydro*deriv., C₃₀H₃₂O₈, Kristalle aus A., F. 192—192,5°. — *Monomethyltetrahydro*deriv., C₂₇H₃₂O₆, aus II mit CH₂N₂ in Ae., Kristalle aus A., F. 211 bis 212,5°. — *Dimethyltetrahydro*deriv., C₂₈H₃₄O₆, aus II mit CH₂N₂ in Methanol, Kristalle aus A., F. 166—167°. — *p-Oxybenzoesäure*, aus I mit alkal. H₂O₂-Lsg., Kristalle aus W., F. u. Misch-F. 209—210°. (J. org. Chemistry 8. 493—96. Sept. 1943. Beltsville, Md., Unit. States Dep. of Agricult., Bureau of Entomol. and Plant Quarantine.)

F. B. La Forge und Fred Acree jr., Bestandteile von Pyrethrumblüten. 15. Mitt. *Vorhandensein eines kumulierten Systems in der Seitenkette des Pyrethrolons.* (14. vgl. C. 1939. II. 652.) Von den 3 Doppelbindungen des *Pyrethrolons* (I) befindet sich die eine in α - β -Stellung des Kerns. Das ergibt sich aus dem Absorptionsspekt. (λ_{\max} 235 m μ , log ϵ = 4,2)

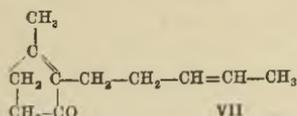
des *Pyrethrons* (II), des Desoxyderiv. von I. Bei der Oxydation liefert I u. a. *Malonsäure* u. bei der Ozonisierung *Acetaldehyd*. Daraus folgt, daß eine Doppelbindung in der 3-Stellung der *Pentadienylseitenkette* sitzt u. eine endständige *Methylgruppe* vorhanden ist. Weder I noch II reagieren mit *Maleinsäureanhydrid* oder α -*Naphthochinon*. Bei der Behandlung von I mit H₂ in Ggw. von Al-Amalgam findet keine Addition von H₂, sondern Red. zu II statt. In alkoh. Lsg. addieren I u. II 1 Mol Brom, das bei der Red. mit Zn-Staub wieder abgespalten wird. Es ist also keine 1,4-Addition eingetreten. Das gleiche Verh. zeigt eine authent. 2,3-Pentadienylverb., nämlich das 1-Cyclohexylpentadien-(2,3). Daraus ist zu schließen, daß kein konjugiertes, sondern ein kumuliertes Syst. vorliegt, d. h. die beiden Doppelbindungen der Seitenkette müssen sich in 2,3-Stellung befinden. Demnach kommt I die vorst. Konst. zu. (J. org. Chemistry 7. 416—18. Sept. 1942. Beltsville, Md., U. S. Dep. of Agriculture.)



F. B. La Forge und W. F. Barthel, Bestandteile von Pyrethrumblüten. 16. Mitt. *Heterogene Natur des Pyrethrolons.* (15. vgl. vorst. Ref.) Gegen die im vorst. Ref. aufgestellten Konstitutionsformeln von *Pyrethrolon* (I) u. *Pyrethron* (II) ist von GILLAM u. WEST (C. 1943. I. 2189) geltend gemacht worden, daß die Absorptionsspektren der Verb. auf ein konjugiertes Syst. in der Seitenkette u. zwei getrennte Chromophore (je eins im Kern u. in der Kette) hinweisen. Sie schreiben daher dem *Pyrethrolon* die Formel III u. damit dem *Pyrethron* die Formel IV zu. Diese Formeln sind allerdings mit den opt. Eigg. der Verb. besser in Einklang zu bringen als die Formeln I u. II (vgl. vorst. Ref.). Sie



stehen aber nicht in Übereinstimmung mit den chem.-analyt. Daten, auf welche die Formeln I u. II besser passen. Auch die von WOODWARD in einer Privatmitt. vorgeschlagene Formel V erklärt die analyt. Werte nicht in befriedigender Weise. — Alle Widersprüche lösen sich auf, wenn man mit den Vf. annimmt, daß *Pyrethrolon* nicht einheitlich ist, sondern aus einem Gemisch von I u. V besteht. Tatsächlich läßt sich das Prod. in Fraktionen zerlegen, bei denen mit steigendem Kp. eine Erhöhung der Refraktions-



indices u. eine Abnahme der Werte für die endständige Methylgruppe zu verzeichnen ist. Folgende Ergebnisse wurden erhalten ($n = n_D^{27}$, M = endständige Methylgruppe): Fraktion 1, Kp._{0,8} 137—139°, n 1,5297, M = 1,46—1,48; Fraktion 2, Kp._{0,8} 139—141°, n 1,5329, M = 1,35—1,36; Fraktion 3, Kp._{0,8} 141—144°, n 1,5367, M = 1,22—1,27; Fraktion 4, Kp._{0,8} 144—145°, n 1,5416, M = 1,11—1,15. Ein ähnliches Verh. zeigt der *Pyrethronmethyläther*: Fraktion 1, Kp.₁ 104—105°, n 1,5009, M = 1,35—1,37; Fraktion 2, Kp.₁ 105—106°, n 1,5049; Fraktion 3, Kp.₁ 106—107°, n 1,5112, M = 1,03—1,04. Dasselbe ist beim *Acetylpyrethron* zu beobachten: Fraktion 1, Kp.₄ 125—128°, n 1,5043, M = 2,53; Fraktion 2, Kp.₄ 128—133°, n 1,5120, M = 2,16—2,24; Fraktion 3, Kp.₄ 133 bis 137°, n 1,5188, M = 2,00. Zieht man ferner in Betracht, daß bei der Ozonolyse nur 30% Acetaldehyd u. beträchtliche Mengen CH₂O gebildet werden, so gewinnt die jetzt von den Vff. aufgestellte These über das Vorliegen eines Gemisches an Wahrscheinlichkeit. Beim Vgl. der opt. mit den chem. Befunden muß angenommen werden, daß V in dem Gemisch vorherrscht. — Analog ist Pyrethron als ein Gemisch von II u. VI mit vorherrschendem VI anzusprechen. Bei der Red. von Pyrethron mit Al-Amalgam entsteht aber nicht nur dieses Gemisch (*Semicarbazon*, C₁₂H₁₇ON₃), sondern ihm ist auch noch *Dihydropyrethron* der Formel VII (*Semicarbazon*, C₁₂H₁₉ON₃) beigelegt. Die Fraktionierung des Gemisches ergibt folgende Werte: Fraktion 1, Kp.₁ 80—84°, n 1,5059, M = 1,56—1,60 (*Semicarbazon*, F. 211—213° Zers., M = 1,65—1,69); Fraktion 2, Kp.₁ 84—90°, n 1,5251, M = 0,97—0,99 (*Semicarbazon*, F. 214—216° Zers., M = 1,03—1,04). (J. org. Chemistry 9. 242—49. Mai 1944.)

NOUVEL. 3950

F. B. La Forge und W. F. Barthel, *Ein aus der Rinde von southern prickly-ash isolierter neuer Bestandteil*. Vff. haben die Rinde von southern prickly-ash (*Zanthoxylum clavaherculis* L.) mit Pæ. extrahiert u. bei der Aufarbeitung des Extraktes ein Prod. isoliert, das in chem. Hinsicht dem Adrenalin u. Ephedrin ähnlich ist. Es liefert bei der alkal. Verseifung *N*-[2-*p*-Anisyläthyl]-*N*-methylamin (I) u. Zimtsäure. Danach handelt es sich bei dem Naturprod. um das *N*-[2-*p*-Anisyläthyl]-*N*-methylzimtsäureamid (II). Der Strukturbeweis wurde durch nachst. Synth. von II geführt. Äthylenoxyd mit *p*-Bromanisol gibt *1-p*-Anisyläthanol-(2), Kp.₁₀ 145—160°. Daraus mit PBr₃ in Bzl. das *1-p*-Anisyl-2-bromäthan, C₉H₁₁OBr, Kp.₁ 105—111°, D.₂₇ 1,3872, n_D^{27} 1,5578. Daraus mit Methylamin in Ggw. von Methanol im geschlossenen Rohr I, C₁₀H₁₉ON, Kp.₁₀ 141—142°, Kp.₇₀₀ 258—259°. (*Hydrochlorid*, F. 181—182°; *Pikrat*, F. 112°; keine Depression mit den entsprechenden durch Verseifung des Naturprod. erhältlichen I-Salzen). Daraus mit Zimtsäurechlorid in Bzl. II, C₁₉H₂₁O₂N, Prismen aus Ae., F. 76°, keine Depression mit dem natürlichen II. (J. org. Chemistry 9. 250—53. Mai 1944. Beltsville, Md., U. S. Dep. of Agriculture.)

NOUVEL. 3950

D₃. Makromolekulare Chemie.

Charles Sadron, *Übersicht über die Wissenschaft der Makromoleküle*. Überblick über Aufbau, physikal. u. physikal.-chem. Eigg. makromol. Stoffe. (Ann. Guéhard-Séverine 21. 1—11. 1945. Straßburg.)

LANTZSCH. 4000

Robert Simha, *Einige grundsätzliche Beziehungen zwischen Zähigungswert, Diffusions- und Sedimentationskonstanten und thermodynamischen Eigenschaften von hochpolymeren Lösungen*. Behandelt werden die für die Änderungen der Sedimentations- u. Diffusionskonstanten vorgeschlagenen empir. Beziehungen. Wenn $s = s_0/(1 + K_S c)$ u. $D = D_0/(1 + K_D c)$ ist, dann ergibt sich für verd. Lsgg. $K_S + K_D = 2b M/RT + v_{sp}$, wo b die Neigung der red. osmot. Druckkurve, M das Mol.-Gew. des Polymeren u. v_{sp} dessen spezif. Vol. bedeuten. Da in mehreren Beispielen K_D klein ist, während sich K_S in einigen Fällen gut durch den Zähigungswert darstellen läßt, so sollte man in allg. einen gewissen Parallelismus zwischen der letzteren Größe u. dem thermodynam. Term erwarten. Unters. einer Anzahl von Lsgg. von natürlichen u. synthet. Polymeren über einen weiten Bereich von Mol.-Geww. u. verschied. Neigungen von b ergaben, daß das Verhältnis zwischen dem thermodynam. Faktor u. dem Zähigungswert für die meisten Systeme Werte zwischen eins u. zwei annimmt. Es wird eine halbempir. Gleichung vorgeschlagen, die eine Beziehung herstellt zwischen dem Zähigungswert u. den Gleichgewichtseigg. des Syst. Polymeres-Lösungsmittel. Sie lautet $(1 - 2\mu) V_2/V_1 = r[\eta]V$; in dieser Gleichung bedeuten V_2/V_1 das Volumenverhältnis zwischen den zwei Komponenten, $[\eta]V$ den Zähigungswert u. r einen Faktor, der in der Mehrzahl der Fälle einen Wert zwischen eins u. zwei annimmt. (J. appl. Physics 17. 406—07. Mai 1946. Nat. Bur. of Standards.)

GOTTFRIED. 4000

Paul Doty und Helen S. Zable, *Die Bestimmung der wechselseitigen Einwirkung Polymeres-Flüssigkeit durch Quellungs-messungen*. Die gegenseitige Einw. von Polymeren u. Fl. kann man am besten charakterisieren durch den Wert der Größe μ , der gewöhnlich in der Thermodynamik von polymeren Lsgg. benutzt wird u. der aus Messungen des

osmot. Druckes bestimmt werden kann. Die Quellungstheorie von FLOREY-REHNER stellt eine Beziehung her zwischen dem Ausmaß der Quellung eines schwach vernetzten Polymeren in einer Fl. zu μ u. einem Parameter M_e , dem mittleren Mol.-Gew. zwischen den Querketten. M_e läßt sich bestimmen für ein querverkettetes Polymeres aus seinem Quellungsvol. in einem Lösungsmittel, in dem Messungen des osmot. Druckes mit dem nicht querverketteten Polymeren den Wert von μ ergeben hatten. Das so festgelegte querverkettete Polymere kann nun benutzt werden, um den Wert μ für andere Fl. zu erhalten, u. zwar durch Messen seines Quellungsvol. in diesen Flüssigkeiten. Dies wurde durchgeführt für *Polyvinylchlorid*, das durch Erhitzen querverkettet werden kann. In drei verschied. Fl. wurden vergleichbare Werte von M_e erhalten. μ wurde bei zwei verschied. Temp. für fünfzig Fl. bestimmt. Der Wert u. die Temperaturabhängigkeit von μ stimmen gut mit den beobachteten Eigg. der bin. Systeme überein. Es wird noch auf die Änderungen von μ mit dem Mol.-Gew. in einer homologen Reihe hingewiesen. (J. appl. Physics 17. 406. Mai 1946. Brooklyn, Polytechnic Inst., Dep. of Chem.) GOTTFRIED. 4000

R. F. Boyer und R. S. Spencer, *Einige thermodynamische Eigenschaften von schwach querverketteten Gelen*. Es war kürzlich von BOYER (C. 1946. I. 1696) gezeigt worden, daß eine Messung der Entquellung von schwach querverketteten Gelen durch hochpolymere Lsgg. im Prinzip eine neue Meth. zur Best. der mittleren Mol.-Gew. von Polymeren darstellt. Um die Meth. zu prüfen, ist es notwendig, zuvor das Verh. von Gelen genauer zu untersuchen. Aus diesem Grunde wurden untersucht: Menge des querverketteten Reagenzes, Größe der Probe, Prozentgeh. des in dem Gel vorhandenen lösl. Materials, Änderung des Quellungsverhältnisses in reinem Lösungsm. für eine Reihe ident. Gele sowie Einfl. des Lösungsmitteltyps. Messungen der Gleichgewichtsquellungsvoll. einer Reihe von ident. Gelen in einem großen Lösungsmittelbereich bieten eine geeignete Meth. zur Best. des Lösungsmittelvermögens oder der wechselseitigen Einw. von Lösungsm. u. dem Polymeren. Die Verss. wurden durchgeführt mit *Styrol-Divinylbenzol-Gelen*. (J. appl. Physics 17. 406. Mai 1946. Midland, Mich., Dow Chem. Co.) GOTTFRIED. 4000

Ch. Sadron, *Über die Statistik der Molekülketten mit Wechselwirkung*. Auf der von EINSTEIN entwickelten Theorie der BROWNSchen Bewegung eines starren Teilchens von geometr. Form sind die Hypothesen zahlreicher Vorgänge (Diffusion der Verlagerung mit äußerem Kraftfeld oder ohne dieses, Diffusion der Rotation, innere Viscosität usw.) aufgebaut, die alle die durchschnittlichen Eigg. der Suspensionen zur Geltung bringen u. deren Unters. es — wenigstens im Grenzfall unendlich großer Verdünnungen — gestattet, gewisse, kennzeichnende Größen der dispersen Phase, wie z. B. die Abmessungen der Teilchen, zu bestimmen. Man hat häufig mit Lsgg. von nicht starren, formveränderlichen Teilchen zu tun, die infolge der Wärmebewegungen voneinander verschied. Formen annehmen können. Das ist bes. bei gewissen Ketten hochpolymerer Verb., die als Suspensionen einer Fl. sich unaufhörlich infolge der Fluktuationen der Lage der Atome verflechten u. entwirren, der Fall. Um eine geeignete Theorie aufzustellen, kann man nicht eine unveränderliche Teilchenform, sondern muß alle möglichen Formen, die die Kette annehmen kann, in Erwägung ziehen. Die Unters. dieser Formen führt zur Deutung von Vorgängen des kondensierten Zustandes, wie Elastizität der Elastomeren oder Quellung gewisser Fasern. Es werden verschied. Berechnungen zu diesem Zweck ausgeführt; sie befassen sich mit vollständig u. mit unvollständig biegsamen Molekülketten u. Ketten mit nicht freier Rotation. (J. Chim. physique Physico-Chim. biol. 43. 145—54. 1946. Straßburg, Fac. des Sci.) WESLY. 4000

W. E. Hanford und R. M. Joyce, *Polytetrafluoräthylen*. Ein verbessertes Verf. zur Herst. von *Polytetrafluoräthylen* (I) u. seine Eigg. werden beschrieben. In einer mit Ag ausgekleideten Bombe werden 70 g Tetrafluoräthylen (Kp.—76,3°) mit einer Lsg. von 2 g 30%ig. H₂O₂ in 300 cm³ W. 17 Std. lang auf 60° erwärmt. Nach Abfiltrieren, Waschen mit W. u. Trocknen bei 150° erhält man 63 g I. — Aus der Beugung von Röntgenstrahlen folgt, daß I eine hochgradig kristalline, lineare Struktur besitzt, die bei 327° verloren geht. Bei diesem Umwandlungspunkt geht es von der steifen, opaken Form in ein durchsichtiges, gummiartiges Material über. Bei weiterer Temperaturerhöhung bleibt dieser Zustand bestehen, bis bei 450° der therm. Abbau der Kette unter Bldg. flüchtiger Prodd. einsetzt. Der Abbau geht in Luft bei Temp. von 450—700° ohne Verkohlung vor sich. Die Umwandlung ist mit starker Unterkühlungserscheinung reversibel. Im Gegensatz zu anderen Thermoplasten ist für I eine nur sehr geringe plast. Deformation u. das Fehlen viscosen Fließens charakteristisch. Als Struktur von I muß wahrscheinlich —(CF₂CF₂)_n— angenommen werden; Kettenlänge u. Endgruppen sind noch unbekannt. Die F-Atome haben arkste, sich gegenseitig abstoßende elektrostat. Felder. Daher treten (abgesehen von VAN DER WAALSschen Kräften) keine Bindungskräfte zwischen den Ketten auf u. die mol. Kohäsion ist sehr gering. — I wird durch HCl, H₂F₂, Chlorsulfonsäure, Königs-

wasser, Cl₂ u. kochende HNO₃ nicht angegriffen. Selbst bei 300° ist es gegen H₂SO₄, geschmolzenes Alkali u. O₂ beständig. Durch geschmolzenes Na wird es bei 200° langsam, bei höheren Temp. schneller unter Bldg. von NaF u. C angegriffen. KW-stoffe, chlorierte KW-stoffe, Ester u. Phenole haben auch oberhalb 327° keine lösende oder quellende Wrkg. auf I. — Der dielekt. Verlustfaktor (0,0002) u. die DK. (2,0) sind zwischen 60 u. 10⁶ Hertz u. zwischen 25° u. 310° unabhängig von Frequenz u. Temperatur. Aus Brechungsindex u. D. (2,2) errechnet sich die Refraktion der CF₂CF₂-Gruppe zu 10,4 u. die Atomrefraktion für F zu 1,39. — Das Infrarotabsorptionsspekt. wurde aufgenommen. Im UV zeigt I keine Absorptionsbanden. (J. Amer. chem. Soc. 68. 2082—85. Okt. 1946. Wilmington, Del., E. I. du Pont de Nemours & Co., Exp. Stat., Chem. Dep.)

FORCHE. 4010

Saul G. Cohen, *Einfluß der Temperatur auf die Polymerisation von Styrol*. Vf. untersucht die durch Benzoylperoxyd katalysierte Polymerisation von Styrol in 3,46 mol. Lsg. in Bzl. bei 53,98, 64,02 u. 74,02°. Die Peroxydkonz. sind so gewählt, daß die anfängliche Zersetzungsgeschwindigkeit bei allen 3 Temp. gleich groß ist. Die Polymerisationsgeschwindigkeiten u. die Mol.-Gew. nehmen mit steigender Temp. zu u. zwar die ersteren schneller als die letzteren. — Unter der Annahme, daß bei gleicher Geschwindigkeit der Peroxyzers. auch die Geschwindigkeit der Keimbildg. gleich groß ist, wird die Aktivierungsenergie der Wachstums-Rk. zu 11 kcal berechnet. — In Übereinstimmung mit anderen Autoren wird angenommen, daß bei der peroxydkatalysierten Styrolpolymerisation das Mol.-Gew. weitgehend bestimmt wird durch eine Rk. mit niedrigerer Aktivierungsenergie als die des Kettenwachstums, u. daß Übertragungs-Rkk. von geringer Bedeutung sind. (J. Amer. chem. Soc. 67. 17—20. Jan. 1945.) LANTZSCH. 4010

P. L. Nichols jr. und E. Yanovsky, *Allyläther von Kohlenhydraten*. 2. Mitt. *Darstellung und Polymerisation von Polyallyläthern*. (1. vgl. C. 1947. 872.) Vff. beschreiben die Darst. der Allyläther von Saccharose (I), *d*-Mannit (II), *d*-Sorbit (III), *Inosit* (IV), *Pentaerythrit* (V), *Glycerin* (VI), *Äthylenglykol* (VII), *1,3-Butylenglykol* (VIII) u. *Dipropylenglykol* (IX) [(CH₂CHOHCH₂)_nO]. Die Polymerisation dieser Verb. in Ggw. von O₂ wurde untersucht. Die Polymerisationsgeschwindigkeit (Erreichung des Gelierungspunktes) nimmt in folgender Reihenfolge ab: V-Tetraallyläther, VI-Triallyläther, I-Heptaallyläther II-Hexaallyläther, III-Hexaallyläther, VII-Diallyläther, IV-Hexaallyläther, VIII-Diallyläther, IX-Diallyläther. Oberhalb des Gelierungspunktes werden diese Verb. durch weiteres Erhitzen in Ggw. von O₂ zu unlösl., unschmelzbaren Harzen gehärtet (vernetzt). Bei allen Polymerisationen wurde die Bldg. von Peroxyden u. Acrolein (X), wie bei Tetraallyl- α -methylglucosid (C. 1947. 872), beobachtet. Der Reaktionsmechanismus der Oxydation u. Polymerisation wird erörtert. Demnach entsteht zuerst durch Oxydation an der α -Methylengruppe ein Hydroperoxyd, welches sich unter Bldg. eines Halbacetals zers. u. dabei eine Doppelbindung zu einer Epoxygruppe oxydiert. Durch Hydrolyse des Halbacetals entsteht X. Die Epoxygruppe ist für die Polymerisations- u. Vernetzungs-Rk. verantwortlich. — Metallsalze organ. Verb. (Co- oder Mn-Naphtenat bzw. -Linolat) beschleunigen die Oxydation u. Polymerisation. Starke Säuren, wie H₂SO₄ oder HClO₄, verursachen starke Verfärbung u. Zers. bei 100°. Monochloressigsäure (0,1 Gew.-%) beeinflusst die Polymerisationsgeschwindigkeit nicht. Alkalien, wie wss. NaOH oder Benzyltrimethylammoniumhydroxyd, inhibieren die Polymerisation wahrscheinlich infolge leichter Hydrolyse der Hydroperoxyde.

Versuche: Zur partiellen Allylierung in 1. Reaktionsstufe wurde der Polyalkohol in der 2,2fach äquivalenten Menge 50%ig. wss. NaOH suspendiert u. Allylbromid (XI) (2 Äquivalente) tropfenweise unter starkem Rühren in 4—5 Std. bei 70—75° zugefügt. Nach einer weiteren Std. wurde das Reaktionsprod. mit Ae. extrahiert, alkalifrei gewaschen u. destilliert. Der partiell allylierte Äther wurde dann mit der theoret. Menge Na u. anschließend mit der äquivalenten Menge XI zur Rk. gebracht. Auf diese Weise wurde zunächst *d*-Mannitallyläther, Kp._{0,5} 150—160° mit 4,7%freien OH- u. 52,8% Allylgruppen (= 4,6—4,9 Allylgruppen pro II-Mol.) in 74%ig. Ausbeute erhalten. Daraus wurde dann in 79%ig. Ausbeute *d*-Mannithexaallyläther, C₂₄H₄₈O₉, Kp.₁ 170—172°, n_D²⁰ 1,4710, D.₂₀ 0,9866, Viscosität (25°) η^{25} 14,52 (cP), dargestellt. — In analogen Rkk. wurden erhalten: *d*-Sorbitallyläther, Kp.₁ 163—167° (4,8 Allylgruppen/III-Mol.) (73% Ausbeute); *d*-Sorbithexaallyläther, Kp.₁ 163—165°, n_D²⁰ 1,4704, D.₂₀ 0,9837, η^{25} 12,87 (76%); *Glycerin*allyläther, Kp.₁ 75—83° (2,9 Allylgruppen/VI-Mol.) (43%); *Glycerintriallyläther*, C₁₂H₂₀O₃, Kp.₁ 82—83°, n_D²⁰ 1,4510, D.₂₀ 0,9362, η^{25} 2,016 (82%); *Äthylenglykol*allyläther, Kp.₁ 162—169° (1,9 Allylgruppen/VII-Mol.) (40%); *Äthylenglykoldiallyläther*, C₈H₁₄O₂, Kp.₁ 35—37°, n_D²⁰ 1,4340, D.₂₀ 0,8940, η^{25} 0,970 (80%); *1,3-Butylenglykol*allyläther, Kp.₁ 44—50° (1,6 Allylgruppen/VIII-Mol.) (50%); *1,3-Butylenglykoldiallyläther*, C₁₀H₁₈O₂, Kp.₁ 48—50°, n_D²⁰ 1,4330, D.₂₀ 0,8726, η^{25} 1,098 (60%); *Dipropylenglykoldiallyläther*, C₁₂H₂₂O₃, Kp.₁ 75—77°, n_D²⁰ 1,4380, D.₂₀ 0,9093, η^{25} 1,717 (ca. 60%); *Pentaerythrit*allyläther,

äther, Kp., 114—122° (3,2—3,3 Allylgruppen/V-Mol.) (58%); *Pentaerythritetraallyläther*, C₁₇H₂₈O₄, Kp., 124—125°, n_D²⁰ 1,4595, D₄²⁰ 0,9497, η²⁵ 4,025 (80%); *Inositallyläther*, Kp., 157—176° (4,5 Allylgruppen/IV-Mol.) (55%); *Inosihexaallyläther*, C₂₄H₃₈O₆, Kp., 169 bis 170°, n_D²⁰ 1,4788, D₄²⁰ 1,0115, η²⁵ 22,52 (77%); *Saccharoseheptaallyläther*, C₂₈H₅₀O₁₁, Kp., 0,905 190—192°, n_D²⁰ 1,4912, D₄²⁰ 1,1071, η²⁵ 792,5 (68%). (J. Amer. chem. Soc. 67. 46—49. Jan. 1945. Philadelphia, Pa., U. S. Dep. Agric., Agric. Res. Admin., Bureau of Agric. & Ind. Chem., East. Reg. Res. Labor.) SCHÄFF. 4010

Carl E. Barnes, *Mechanismus der Vinylpolymerisationen*. 1. Mitt. *Die Rolle des Sauerstoffs*. Vf. gibt eine Erklärung für die häufig beobachtete, inhibierende Wrkg. von O₂ (Luft) bei der Photopolymerisation von Vinylverbindungen. Am Beispiel des *Methacrylsäuremethylesters* (I) u. *Vinylacetats* (II) wurde in Ggw. von O₂ die Bldg. von Peroxyden nachgewiesen, welche durch Licht u. Wärme beschleunigt wird. O₂ wirkt ebenfalls inhibierend auf die therm. u. mit Katalysatoren (Benzoylperoxyd) aktivierte Polymerisation. Bei I ist Wärme (60°) bei der Peroxydbldg. wirksamer als UV (0°), bei II liegen die Effekte umgekehrt. Die Peroxydbldg. ist gegenüber der Polymerisation die bevorzugte Reaktion. (J. Amer. chem. Soc. 67. 217—20. Febr. 1945. Easton, Pa., Gen. Aniline & Film Corp., Central Res. Labor.) SCHÄFF. 4010

François Ecochard, *Beitrag der Röntgenstrahlen zur Untersuchung der Struktur der Superpolyamide*. Röntgenograph. wurde die Struktur der Nylon-Faser untersucht. Das Faserdiagramm, das vollständig indiziert werden konnte, ergab die folgende Elementarzelle: a = 5,00 Å, b = 4,17 Å, c = 17,3 Å, α = 81°11', β = 76°23', γ = 63°8'. Es wird ein Strukturvorschlag gemacht, der die Eigg. der Faser gut erklärt. (J. Chim. physique Physico-Chim. biol. 43. 113—26. Mai/Juni 1946. Lyon, Univ., Inst. de Phys. Atomique et Société Rhodiaceta, Labor. de Recherches du Dep. Nylon.) GOTTFRIED. 4010

Frederick T. Wall, *Die statistische Länge von kautschukähnlichen Kohlenwasserstoffmolekülen*. Vf. entwickelte die Beziehung $(1/n)\sigma^2 R_n^2 = (1 + \cos \alpha)/(1 - \cos \alpha)$, worin σ den Bindungsfaktor für jedes einzelne Glied der Molekülkette bedeutet u. R_n den Vektor zwischen dem ersten u. dem letzten C-Atom der Kette. R_n = σ₁ + σ₂ + σ₃ + ... + σ_n. Für kautschukähnliche Moll. werden nun die Fälle erörtert, daß die Kette entweder durchweg die cis-Form oder durchweg die trans-Form aufweist, oder daß beide Formen in einem Mol. nach Wahrscheinlichkeitsbeziehungen auftreten. Eine numer. Auswertung ergibt R_n = 2,90 √n Å (trans), 2,01 √n Å (cis) u. 2,45 √n Å (Kombination), wobei für die einfache u. die doppelte Bindung die Entfernungen 1,54 u. 1,34 Å verwendet werden. Auf Grund dieser Unterschiede kann die verschieden große Dehnung gedeutet werden, die bis zum Eintreten einer Kristallisation benötigt wird, je nachdem, welche Form vorliegt. Der Unterschied zwischen *Polychloropren* u. natürlichem *Kautschuk* kann so befriedigend gedeutet werden; bei *Balata* u. *Gutta-percha* müssen noch besondere ster. Kraftwirkungen zusätzlich in Rechnung gesetzt werden. (J. chem. Physics 11. 67—71. Febr. 1943. Urbana, Ill., Univ., Noyes Chem. Labor.) WIECHERT. 4030

Lawrence A. Wood und **Norman Bekkedahl**, *Die Kristallisation von unvulkanisiertem Kautschuk bei verschiedenen Temperaturen*. Ident. mit der C. 1946. I. 1637 referierten Arbeit. (J. Res. nat. Bur. Standards 36. 489—510. Juni 1946. Washington.) OVERBECK. 4030

Robert N. Haward und **Theodore White**, *Die heterogene Säure- und Säure-Salz-Hydrolyse des sekundären Celluloseacetats*. Es wurde die heterogene Hydrolyse des sek.-Celluloseacetats (I) mit 53,2% Acetylgeh. mit wss. Säuren, Säuremischungen u. Säure-Salz-Mischungen bei 100° untersucht. Die Hydrolyse wurde verfolgt, indem 50 g I mit 1 Liter der Säurelsg. in einem 3halsigen, mit Kühler, mechan. Rührer u. einer zur Probeentnahme dienenden Öffnung versehenen Kolben in einem Bade auf 100° erhitzt u. die in regelmäßigen Zeitabständen bis zu 8 Std. entnommenen Proben nach rascher Abkühlung u. Filtration mit n Alkali u. Phenolphthalein titriert wurden. Die Verss. ergaben, daß die Geschwindigkeit der Hydrolyse durch Säuren in der Reihenfolge HJ > HNO₃ > HCl > H₂SO₄ > H₃PO₄ fällt u. daß ein Zusatz von H₃PO₄ zu HCl eine verzögernde Wrkg. ausübt. Die Hydrolyse mit HCl unter Zusatz von NaCl, NaBr, KBr, CaCl₂, NaJ verläuft in der Reihenfolge Ca⁺⁺ > Na⁺ > K⁺ für die Kationen u. J⁻ > Br⁻ > Cl⁻ für die Anionen. Bei der heterogenen Hydrolyse von I haben J-Ionen stärkste Wrkg. u. sie verstärken die Reaktionsgeschwindigkeit in der Reihenfolge J⁻ > [NO₃⁻ Br⁻] > Cl⁻ > SO₄⁻⁻ > PO₄⁻⁻⁻ erheblich. Die Ergebnisse sind in 2 Diagrammen aufgezeichnet. (J. Soc. chem. Ind. 65. 63—64. Febr. 1946.) FRANZ. 4050

F. F. Farley und **R. M. Hixon**, *Die Oxydation von rohen Stärkekörnern durch Elektrolyse in alkalischer Natriumchloridlösung* (vgl. FELTON, FARLEY u. HIXON, C. 1939. I. 544, ferner Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. 13. [1941.] 616). Zu der früheren Mitt. (l. c.) wird die Identifizierung der *Glucuronsäure* (I) mitgeteilt. Eine 4 Äquivalente Br₂C₆H₁₀O₅ ent-

haltende Probe wurde mit H_2SO_4 hydrolysiert, letztere mit $Ba(OH)_2$ gefällt u. die Lsg. bei 45° eingedampft. Die eingedampfte Lsg. liefert ein *Cinchoninsalz*, das nach 5 Kristallisationen bei 199—200° schm.; die Ausbeute an I ist gering. — Das Ca-Salz der oxydierten Stärke wurde in das in A. unlösl. Ag-Salz übergeführt u. mit CH_3J u. Ag_2O methyliert u. verestert; das gewonnene Prod. konnte mit Methanol extrahiert werden. Die hieraus mit 2%ig. methanol. HCl gewonnene Säure liefert ein Ba-Salz, das mit W., Methanol u. Chlf. in drei Fraktionen getrennt werden konnte, u. die aus einer Mischung methylierter einbas. Säuren mit 6 C-Atomen, einer Mischung von zweibas. Säuren mit weniger als 6 C-Atomen bzw. einer Mischung von zweibas. Säuren bestehen. — In Erweiterung der Arbeiten über die Oxydation der Stärke (vgl. FELTON u. Mitarbeiter, l. c.) wird von Vff. die elektrolyt. Oxydation von Stärke in 2%ig. NaCl-Lsg., die 0,4% NaOH enthält, zwischen einer Pt-Anode u. einer Fe-Kathode untersucht; die gebildete Hypochloritmenge wurde zwischen 0,025 u. 0,5 Äquivalenten pro $C_6H_{10}O_5$ variiert (0,1—7,0 Amp). Nach dem Verschwinden des Hypochlorits wurde angesäuert (HCl) u. die Stärke abgetrennt; die Ausbeuten betragen 95—98%, die zu 2,2 bzw. 5,5% chloriert war (0,1 Cl-Äquivalent/ $C_6H_{10}O_5$ bzw. 0,25 Cl-Äquivalent/ $C_6H_{10}O_5$). Die Veränderung während der Elektrololyse wurde durch Verfolgung der Viscosität bei 90° in einem OSTWALDSchen Viscosimeter bestimmt. Ferner wurde das Vol. der gequollenen Stärkekörner bei roher u. oxydierter Stärke durch Zentrifugieren bestimmt; das Sedimentvol., ausgedrückt in % des Gesamtvolumens, zeigt während des Verlaufs der Oxydation das gleiche Minimum u. Maximum, wie die Viscosität, eine Beziehung, die von Vff. als Wechsel in der Hydratationsfähigkeit der Stärke erklärt wird. Beide Werte fallen gegen Ende der Oxydations-Rk., nachdem sie durch ein Maximum gegangen sind, infolge der wachsenden Löslichkeit der Stärke ab. Dieser Befund konnte durch die Beobachtung unter dem Mikroskop bestätigt werden (Mikrophotos vgl. Original). In dem gleichen Maße, wie Viscosität u. Quellungsgrad, hängen Gelatinierungsfähigkeit u. nephelometr. meßbare Trübung der Lsgg. von Stärke im Verlauf der Oxydation zusammen; die Werte fallen stark ab u. erfahren nach 0,2 Äquivalenten (4,5%) Chlor keine Veränderung mehr. Die Reduktionsfähigkeit R_{Cu} (C. 1943. II. 783) liefert Werte zwischen 6,8 u. 7,9 (mg Cu/g Stärke); sie steigt mit steigendem Cl-Geh. bis zu 64,0 (11% Cl) an. Die Bldg. von Maltose aus Stärke mit β -Amylase nimmt mit fortschreitender Oxydation ab. Die Ergebnisse zeigen, daß die Oxydationsreagenzien tief in das Stärkekorn eindringen u. nicht nur an der Oberfläche des Kornes angreifen. Trotzdem scheint es, daß die Oxydation in einem gewissen Umfange in den radialen Stärkekristalliten lokalisiert ist, statt sich über die gesamte Stärkesubstanz auszudehnen. Eine Sprengung der Kornbegrenzung findet erst dann statt, wenn die Stärke soweit oxydiert ist, daß sie lösl. wird. Nach Ansicht der Vff. folgt die Oxydation einem Mechanismus, der dem der Oxydation mit Brom ähnlich ist. Oxydationen, die bei 45 u. 50° ausgeführt wurden, zeigen, daß höhere Temp. Prodd. von geringerer Viscosität liefern; die Änderung der NaCl-Konz. ist ohne Effekt. Eine Erhöhung der Konz. an NaOH führt zu einer Abnahme der Viscosität der erhaltenen Oxydationsprodd., hat aber keinen Einfl. auf deren Reduktionsfähigkeit oder prozentuale Ausbeute. (Ind. Engng. Chem., ind. Edit. 34. 677—81. Juni 1942. Ames, Io., Iowa Agric. Exp. Stat.) GOLD. 4050

T. H. Schultz, H. Lotzkar, H. S. Owens und W. D. MacLay, *Der Einfluß der Verseifungsmethode auf Viscosität und Säureverhalten von Pektinlösungen*. Die Viscositätskurven für 12 Citrus- u. 1 Apfelpektinprobe in Abhängigkeit vom p_H -Wert zeigen bei Pektinsäure mit hohem Methoxylgeh. (I) Maxima in der Nähe von p_H 6, während die Pektinsäuren mit niedrigem Methoxylgeh. (II) Maxima bei p_H 8 u. Minima bei p_H 4 aufweisen. Unter den benutzten Versuchsbedingungen einer sauren, alkal. u. enzymat. Verseifung erfolgt der Übergang der charakterist. Eigg. von I zu solchen von II bei einem Methoxylgeh. von über 8%, falls mit Esterase gespalten, u. von ca. 6%, falls mit Säure oder Alkali gespaltene Pektinsäuren benutzt werden. Mit Citruspektinesterase gespaltene Pektinsäuren sind schwächer als die mit Alkali hergestellten Pektinsäuren von gleichem Methoxylgehalt. Zur Erklärung dieses unterschiedlichen Verh. wird darauf hingewiesen, daß die Esterase Teile der Galakturonidkette verseift, während Säuren oder Alkalien das Pektinmol. an beliebigen Stellen entmethoxylieren. (J. physic. Chem. 49. 554—63. Nov. 1945. Albany, Calif.) HENTSCHEL. 4050

Daniel Luzon Morris, *Die Wirkung von β -Amylase auf Maisglykogen*. Glykogen aus Mais (vgl. C. 1940. I. 399) ist gekennzeichnet durch seinen Abbau durch β -Amylase. Während nach MEYER u. PRESS (C. 1941. I. 1682) Glykogen aus Leber hierbei zu 45% abgebaut wird, wird das Glykogen aus Mais nur zu 20% gespalten. Demnach ist anzunehmen, daß das Maisglykogen (der Ausdruck „*Phytoglykogen*“ von SUMNER u. SOMERS, Arch. Biochemistry 4. [1944.] 7, wird als unnötig abgelehnt) ein stärker verzweigtes Mol. aufweist als das tier. Glykogen. (J. biol. Chemistry 154. 503. Juli 1944. Putney, Vt., Putney School.) HESSE. 4050

David F. Waugh und Irving Langmuir, *Drucklösliche Produkte in monomolekularen Schichten von normalen und verdauten Proteinen*. Nach Druckbehandlung monomol. Schichten von Eialbumin, Insulin, Gliadin, krist. Pepsin u. Trypsinogen tritt eine dauernde Abnahme der Oberflächen dieser Schichten um 3, 12, 12, 1 u. 6% ein. Diese Abnahme wird auf die Ausscheidung von Filmmoll. (Verunreinigungen, Abbauprod.) in das Substrat zurückgeführt. Bei höheren Drucken treten weitere Oberflächenverringernungen auf, die auf örtliche Veränderung des Filmmaterials zurückzuführen ist. Die Bedeutung dieser Befunde für die Verfolgung des Verlaufs des Proteinabbaus wird erörtert. (Amer. J. Physiol. 129. 490—91. 1/5. 1940. Schenectady, Gen. Electric Co., Res. Labor.) SCHWAIBOLD. 4070

Hans Eduard Fierz-David und Louis Blangey, *Grundlegende Operationen der Farbenchemie*. 6. unveränderte Auflage. Wien: Springer-Verl. 1946. (XXI + 402 S. m. 57 Textabb. u. 21 Tab. auf 24 Taf.) DM. 45.—. S. 135.—.

V. Grignard, G. Dupont und R. Loequin, *Traité de Chimie Organique*. T. XI (2 fascicules). Paris: Masson & Cie. 1945. (XIX + 1540 S.) fr. 3800.—.

V. Grignard, G. Dupont und R. Loequin, *Traité de Chimie Organique*. T. XVIII. Paris: Masson & Cie. 1945. (XIX + 664 S.) fr. 1650.—.

Fritz Mayer, *Chemie der organischen Farbstoffe*. 2. Band: *Natürliche organische Farbstoffe*. 3. Aufl. Berlin: J. Springer. 1935. (239 S.) DM 24,80.

Welsberger, *Physical Methods of Organic Chemistry*. Vol. III. New York: Interscience. 1946. (640 S.) \$ 8,50.

E. Biologische Chemie. Physiologie. Medizin.

E₁. Allgemeine Biologie und Biochemie.

Adolf Meyer-Abich, *Kriterien und Komponenten des Systems der Biologie*. (Arch. Hydrobiologie 40. 1027—62. 1945. Hamburg-Blankenese.) E. LEHMANN. 4100

Joshua Lederberg und E. L. Tatum, *Über das Auffinden biochemischer Mutanten von Mikroorganismen*. Beschreibung einer Meth. zur Isolierung mutierter Mikroorganismen, deren Mutation durch *Röntgenstrahlen*, UV u. *N-Lost* verursacht werden kann. Zur besseren Auffindung der oft nur geringen Anzahl mutierter Organismen, wird z. B. bei *Escherichia coli* eine Platte von „minimalstem“ Nähragar in Schichten gegossen, die mittlere Schicht wird beimpft, wenn der Agar noch fl. ist. Die Platten werden bebrütet, bis die unmutierten Zellen Kolonien von genügender Größe entwickelt haben. Dann wird eine Schicht von „komplettem“ Agarmedium auf die Oberfläche der Platte gegossen; die Wachstumsfaktoren dringen durch den Agar, erreichen die unentwickelten mutierten Zellen u. ermöglichen ihnen eine Entw. zu sichtbaren Kolonien. Diese werden abgeimpft u. zurückgetestet u. auf ihre Fähigkeit, auf minimalem Agar zu wachsen, geprüft. (J. biol. Chemistry 165. 381—82. Sept. 1946. New Haven, Yale Univ., Osborn Bot. Labor.)

HOHENADEL. 4130

W. Minder, *Über die Veränderung der Zellteilung unter dem Einfluß von Röntgenstrahlen*. Strahlenbiol. Unters. an den Wurzelkeimlingen der Pferdebohne *Vicia faba equina* auf Wachstumsgeschwindigkeit. 20 r führten zu einer Beschleunigung, höhere Dosen zur Hemmung, wobei die Wachstumsverminderung pro Dosisseinheit dem jeweiligen Wachstum u. der Zeit proportional ist. Bei Temperaturänderungen wirkt die Strahlung der Temperaturwrkg. entgegen; bei tiefen Temp. wird durch die Bestrahlung das Wachstum beschleunigt, bei höheren Temp. gehemmt, u. zwar mit Dosen, die bei n. Temp. das Gegenteil bewirken. Bei der mkr. Unters. ergab sich, daß die Wachstumsgeschwindigkeit der Zahl der sich teilenden Zellen u. der Geschwindigkeit der Teilung proportional ist, während die Streckung die Proportionalität nicht beeinflusst. Auch patholog. Teilungsfiguren u. der Prozentsatz der abnormen Teilungsbilder sind dosisabhängig. Dosen von 1000 u. 10000 r führen schon nach ½ Std. zu 70—85% morpholog. abnormen Teilungsfiguren, während der Ablauf einer ganzen n. Zellteilung 6—8 Std. beansprucht. Die durch Röntgenstrahlen hervorgerufenen anomalen Teilungsbilder sind morpholog. nicht von denen auf Temperaturerhöhung oder Einfl. chem. Substanzen (z. B. *Chloralhydrat*) zurückzuführenden zu unterscheiden, so daß es keine röntgenspezif. Kernteilungsformen für das besprochene Objekt gibt. Durch fraktionierte Bestrahlung ist eine bes. starke Red. der Kernteilungsrate zu erzielen; diese verstärkte Wrkg. wurde auch bei menschlichem u. tier. Tumorgewebe festgestellt. (Schweiz. med. Wschr. 75. 803—12. 15/9. 1945. Bern, Univ., Röntgeninst.)

HOHENADEL. 4150

W. C. Ma und Chien-Liang Hsü, *Die Wirkung von Röntgenstrahlen auf die Spinalganglien der weißen Ratte*. Parallele cytolog. Unters. der direkten u. indirekten Wrkg. von Röntgenstrahlen auf die Spinalganglien der Ratte zeigten daß in beiden Fällen, die Stärke der cellulären Veränderungen in direkter Beziehung zur verabfolgten Strahlendosis steht. Beschreibung der Veränderungen an Kernen, Mitochondrien, NISSL-

Struktur u. GOLGI-Apparat. (Amer. J. Cancer 40. 335—42. Nov. 1940. Peiping, China, Union Med. Coll., Dep. of Anat. and Radiol.) HOHENADEL. 4150

S. G. Stephens, *Polyploidie bei Gossypium durch Colchicin*. 1. Mitt. *Eine autotetraploide asiatische Baumwollart und einige ihrer Hybriden mit wilden diploiden Species*. (J. Genetics 44. 272—95. Dez. 1942. Trinidad, Cotton Res. Station.) E. LEHMANN. 4150

Otto Bucher, *Über die Wirkung sehr kleiner Colchicindosen nach Untersuchungen an in vitro gezüchteten Bindegewebszellen*. Bei der Prüfung sehr hoher Colchicin (I)-Verdünnungen (1:40 bis 1:500 Millionen) an Kaninchenbindegewebszellen in vitro wurde festgestellt, daß der Anstieg der Mitosenkurve nach I nicht die Folge einer Teilungsanregung, sondern einer Zunahme der durchschnittlichen Mitosedauer ist; die Zellen sind aber trotzdem imstande, die Teilungen bis zu Ende durchzuführen. Noch differenter als die Ablaufdauer der einzelnen Teilungsstadien ist das Verh. der Chromosomen. In der frühen Metaphase ist die Zahl der abgesprengten Chromosomen schon bei einer I-Konz. von 1:1 Milliarde deutlich vermehrt. Mit steigender Giftkonz. erhöht sich der prozentuale Anteil der Äquatorialplatten, von denen Chromosomen abgesprengt sind. In vivo ist aber die I-Wrkg. nicht nur eine Folge der Dosierung, sondern auch eine Funktion der Gewebe u. Organe, von denen am auffallendsten maligne Geschwülste reagieren, in welchen Zellteilungen sowieso häufig sind. An Carcinom- u. Sarkomkulturen ließ sich eine Wachstumshemmung erzielen, da hier eine I-Konz. angewandt werden kann, die in vivo den Gesamtorganismus schädigen würde. (Schweiz. med. Wschr. 75. 715—18. 18/8. 1945. Zürich, Univ., Anatom. Inst.) HOHENADEL. 4150

F. Homburger, *Krebsforschung in den Vereinigten Staaten*. Bericht über einen auf breiter Basis koordinierten Arbeitsplan, der sich in Aufklärung, Organisation spezialisierter Behandlungszentren, der Erziehung von Krebspezialisten aufteilt u. folgende Forschungsgebiete umfaßt: Chemie (Cellularchemie, Ernährung, Fermentchemie, Proteinchemie, Sterinchemie, Endokrinologie; Klin. Forschung (Physiologie, Blutorgane, Geschlechtsorgane); Physik (Radiologie, Isotope). — Umfangreiche Literaturangaben. (Schweiz. med. Wschr. 76. 1161—63. 9/11. 1946. Sloan-Kettering Inst. for Cancer Res.) HOHENADEL. 4160

A. Ritter, A. Pletscher und H. Neumann, *Experimentelle Untersuchungen zur Carcinomfrage*. 1. Mitt. Auf Grund der Beobachtungen, daß im Dünndarm außerordentlich selten bösartige Tumoren auftreten, wurden 2 Dünndarmpräpp. (ROBAPHARM, Basel) im Tiervers. geprüft. Bei langdauernder Benzpyren-Pinselung der Haut von Mäusen u. gleichzeitiger subcutaner u. peroraler Behandlung der Mäuse mit diesen Präpp. zeigte sich gegenüber den Kontrollen eine deutliche Verzögerung in der Entstehung benigner Neoplasmen u. der malignen Entartung bestehender gutartiger Geschwülste. Die Zahl der aufgetretenen Tumoren war bei den behandelten Tieren deutlich kleiner als bei den Kontrolltieren; auch wurde bei den unbehandelten Mäusen ein größerer Flächeninhalt der Tumoren errechnet als bei den behandelten Tieren. Bei diesen Präpp. handelt es sich um Prodd., die mehrere eiweißfreie Fraktionen des Dünndarms frisch geschlachteter Tiere enthalten; die wasserlös. Bestandteile sind zu Injektions-Fll. verarbeitet (C 5476), die wasserunlös. zu Tabletten (C 5600). (Schweiz. med. Wschr. 76. 386—89. 4/5. 1946. Münsterlingen, Kantonspital.) HOHENADEL. 4160

R. Bierlich, *Über Art und Wirkungsweise der Bedingungen, unter denen bei Versuchstieren Brustkrebs zustande kommen*. An Mäusezuchtstämmen wurde festgestellt, daß bei den krebsbereiten Stämmen die Brustkrebsrate in einem für jeden dieser Stämme charakterist. Lebensalter u. Prozentsatz auftreten, ferner, daß bei krebsresistenten Stämmen die Tumorräte unter dem Einfl. gehäufte Graviditäten anstieg. Bei Nachprüfung der BITTNERschen Verss. wurde bestätigt, daß die hohe Brustkrebsrate absinkt, wenn die jungen Tiere unmittelbar nach der Geburt ihren krebsbereiten Müttern fortgenommen u. von Ammen eines gegen Krebs resistenten Stammes gesäugt werden. Die höchste Brustkrebsrate wurde in den krebsbereiten Inzuchtstämmen durch Häufung der Graviditäten u. Verhinderung am Säugen oder durch längerdauernde Zufuhr von Ovarialhormon (I)-Dosen erreicht. Dabei wirkt I nicht krebsbildend, sondern realisiert nur eine angeborene Bereitschaft. Auf welchem Wege die Zellen der Brustdrüsen bei den krebsbereiten Inzuchtstieren zu Krebszellen werden, ob durch Strukturveränderung im Zellkern (Mutation) oder durch eine solche im Cytoplasma der Zelle, konnte durch diese Verss. nicht ermittelt werden. (Ber. naturforsch. Ges. Freiburg i. Br. 38. 207—22. Dez. 1943. Hamburg-Eppendorf, Univ., Krankenhaus, Krebsinst.) HOHENADEL. 4160

Emil Aberhalden, *Studien über die Verwendbarkeit der Abwehrproteinase-reaktion (A.R.) zur Diagnose des Carcinoms*. Ausgehend von der Vorstellung, daß die Carcinomzelle Eiweiß aufweist, das für den Tumorträger fremdartig ist, u. daß bei Zerfall von Carcinomzellen ihr ganzer Inhalt mit Einschluß der Fermente in die Blutbahn gelangt, wurde die

A. R. entwickelt, bei der die Carcinomzellproteinasen nachgewiesen werden. Die Ergebnisse der diagnost. Unterss. von über 1000 fraglichen Carcinomen werden mit ca. 87% Treffern als gut bezeichnet. Bei Leber- u. Gallencarcinomen waren die Ergebnisse am günstigsten (100%), bei Lungencarcinomen am unsichersten (77%). Differenzen, die sich zwischen der ärztlichen Diagnose u. der A. R. ergaben, ließen sich meist mit der Mangelhaftigkeit des verwendeten Substrates erklären. (Schweiz. med. Wschr. 76. 47. 19/1. 1946. Zürich.)

HOHENADEL. 4160

G. Joyet, *Experimentelle Untersuchungen über die Wirkung kosmischer Strahlenschauer bei der Krebsentstehung*. Eine Gruppe ♂ u. ♀ Mäuse wurde sek. kosm. Strahlen in Käfigen mit einer 20 mm dicken Bleidecke ausgesetzt; eine 2. Gruppe erhielt γ -Strahlen von 2 Radiumröhrchen mit 2 mg-Elementen in der Größenordnung von 0,5—0,6 r pro Tag; eine dritte Gruppe diente als Kontrolle. Da zur Beurteilung der Strahlenwrkg. in bezug auf die Bldg. spontaner Tumoren mehrere tausend Tiere mit einer Beobachtungszeit von 3—5 Jahren notwendig wären, wurden lediglich allg. biol. Unterss. (Blutbild, Wachstum u. Fortpflanzung) vorgenommen. Das Gewicht jugendlicher ♂ Mäuse blieb durch die Bestrahlung unbeeinflusst; die Tiere entwickelten sich in 4 Monaten zu n. Größe. Nach ca. 6 Wochen Bestrahlung wurden die Tiere einer zusätzlichen Bepinselung mit 1,2-Benzopyren (I) unterworfen (alle 2 Tage 1 Tropfen einer 0,4% I-Lsg. in Bzl.). Da in allen 3 Gruppen die Papillom- u. Carcinombldg. gleich war, wird angenommen, daß die Krebsbldg. durch I weder aktiviert noch verzögert wird. Im roten Blutbild zeigten sich keine Veränderungen, nur die neutrophilen Leukocyten zeigten eine gewisse Vermehrung proportional der Strahlenintensität. Die Fortpflanzungsfähigkeit der ♂ Tiere war weder durch die kosm. Strahlenschauer noch durch die γ -Strahlen beeinträchtigt; die Nachkommen zeigten keine Anomalien. Die Unterss. über die Fortpflanzungsfähigkeit der ♀ Tiere ist noch nicht abgeschlossen. (Schweiz. med. Wschr. 75. 812—15. 15/9. 1945. Lausanne.)

HOHENADEL. 4160

Emilio Bianchi, *Zur Röntgenbestrahlung der Lungentumoren*. Ein Fall eines Lungentumors mit Halsmetastase wurde mit einer Gesamtdosis von 6000 r fraktioniert röntgenbestrahlt, wonach ein Verschwinden der großen Tumormasse u. der Metastase u. ein beschwerdefreies Befinden der Patientin verzeichnet wurde. (Schweiz. med. Wschr. 76. 652—53. 20/7. 1946. Lugano.)

HOHENADEL. 4160

H. Büchler, *Zur Endokrinologie der Nebennierenrinden-Tumoren*. Beschreibung eines endokrin-akt. Hypernephroms mit CROOKESchen Zellen im Hypophysenvorderlappen u. mit Diabetes insipidus mit Hinweis auf die klin. Identität des CUSHING-Syndroms bei hypophysärem Basillismus u. bei Nebennierenrindentumoren sowie die daraus resultierenden differentialdiagnost. Schwierigkeiten. Es wird angenommen, daß beim Hypernephrom *androgene Stoffe* gebildet werden, die chem. vom n. ♂ Sexualhormon abweichen; somit ist vorstellbar, daß im Tumor ein einziges Hormon gebildet wird, das gleichzeitig androgene u. cortinartige Wirkungen entfaltet, oder daß der Tumor die Bildungsstätte zweier Hormone, teils androgener, teils cortinartiger Natur, ist, u. daß der Hypernephrom-CUSHING seine Entstehung den direkten u. indirekten Wirkungen der Hormone, über den Weg des Hypophysen-Zwischenhirn-Syst. verdankt. Dadurch wird eine Reihe der Hauptsymptome verständlich (wie Stammfettsucht, Hypertonie, Glykosurie, Adynamie, gegebenenfalls auch Osteoporose u. Diabetes insipidus). (Schweiz. med. Wschr. 76. 477—83. 1/6. 1946. Bern, Tiefenausspital.)

HOHENADEL. 4160

Egon Wildbolz, *Die hormonale Behandlung des Prostatacarcinoms*. 20 Fälle von Prostatacarcinom. Als Medikament wurden Östradioldipropionat (Ovocyclin) (I) u. Diäthylstilböstrol (II) parenteral oder oral verabreicht. Wichtiger als die Größe der täglichen Gaben ist die Gesamtdosis, bei II 75 mg im Minimum, bei I die doppelte Menge. Bei 10 Patienten war der Erfolg sehr gut, bei 4 mäßig, Rest ohne Einfluß. Das Prinzip der Wrkg. ist noch nicht geklärt, aber es erscheint möglich, ein bestehendes Carcinom hormonal anzugehen. (Schweiz. med. Wschr. 75. 454—56. 19/5. 1945. Bern, Inselspital.) DOSSMANN. 4160

J. S. D. Bacon, *The Chemistry of Life. An easy Outline of Biochemistry*. (The Thinker's Library, Nr. 103.) London: Watts & Co. 1944. (118 S.)

Berthe und Grassmann, *Laboratory Methods of Biochemistry*. London: MacMillan. 1946. s. 18.—

Meyer Bodansky and Oscar Bodansky, *Biochemistry of Disease*. New York: MacMillan Co. 1942. (VIII + 684 S.) \$ 8.00.

Hans Borel, *Inhibition of cellular oxidation by fluoride*. A-B. Stockholm: Almqvist et Wiksells Boktryckeri. 1945. (engl.) 1 vol. (214 S. m. 41 Abb.)

E₂. Enzymologie. Gärung.

George J. Goepfert und F. F. Nord, *Über den Mechanismus der Enzymwirkung*. 20. Mitt. *Chemie der Dehydrierungen mit und ohne „Training“ bei Fusarium lini Bolley*. (19. vgl. C. 1942. I. 1763.) Im Gegensatz zu prim. u. sek. Alkoholen werden die tert.

Alkohole durch *Fusarium lini* (F. l.) nicht dehydriert u. auch nicht als C-Quelle verwertet. — Bei Verb. mit mehreren OH-Gruppen u. längerer C-Kette bleiben die Unterschiede zwischen prim. u. sek. Alkoholen bis zu C₇-Kette bestehen u. verschwinden erst bei sechswertigen Zuckeralkoholen als einziger C-Quelle. — Mit Hilfe von Dimedon konnte *Glykolaldehyd* als Dehydrierungsprod. des Äthylenglykols zum erstmalig sichergestellt werden. — *Acetaldehyd* konnte nachgewiesen werden, nachdem die gesamte Glucose verbraucht war. Es ist in diesem Falle also nicht ein Zwischenprod. der Gärung, sondern ein Prod. der Dehydrierung des bei der Gärung gebildeten Äthylalkohols. — Infolge der omnivoren Natur des F. l. ist der Nachw. von Zwischenprod. schwer oder sogar unmöglich. Nur bei einer kleinen Anzahl von Verb. wurde festgestellt, daß sie nicht als C-Quelle dienen können. Von diesen werden aber von F. l. nach „Training“ *Methanol* sowie *Erythrit* verwertet. — Bei Verwendung von Glycerin, nicht aber von Zuckeralkoholen, konnte gezeigt werden, daß in F. l. Enzyme vorhanden sind, deren Wirkung mit denen der Enzymer alkoh. Gärung vergleichbar sind. (Arch. Biochemistry 1. 289—301. Dez. 1942. New York, Fordham Univ.) Hesse. 4200

Louis J. Sciarini und F. F. Nord, *Über den Mechanismus der Enzymwirkung*. 22. Mitt. *Elementarer Schwefel als Wasserstoffacceptor bei Dehydrierungen durch lebende Fusarien*. (21. vgl. C. 1946. I. 1414; vgl. auch vorst. Ref.) Bei Dehydrierungen wie bei alkoh. Gärung von Hexosen u. Pentosen durch lebende Fusarien (I) vermag elementarer S als H-Acceptor zu dienen. Es erfolgt zunächst Bldg. von H₂S, der dann teils zu S oxydiert, teils zu SO₄ oxydiert wird. — H₂S übt auf das Atmungssyst. von I ebenso eine Hemmung aus wie HCN. — Bei Vergärung von Glucose u. von Xylose wird in Ggw. von S weniger Brenztraubensäure angereichert, u. zwar ist die Verringerung gegenüber dem Normalwert proportional dem zugesetzten S. Dementsprechend sind auch Mycelgewichte u. Ausbeute an A. erhöht. Dies zeigt, daß ein Teil des von der *Dehydrase* freigesetzten H₂ (der entweder von O₂, Nitrat oder von Zwischenprod. aufgenommen werden kann) auf den elementaren S übertragen wird, welcher also konkurrierend an der Reaktionskette teilnimmt. So wird weniger Nitrat zu Nitrit red., u. die Hemmung der *Carboxylase* wird geringer, so daß dann die isolierbare Menge der Brenztraubensäure kleiner wird. Sowohl mit Glucose als auch mit Xylose wird Bldg. von H₂S beobachtet. Die Feststellungen scheinen zu bedeuten, daß im Gegensatz zu Hefe die „cyanid-stabile“ oder metallfreie Atmung der Fusarien in größerem Ausmaß an dem O₂-Verbrauch beteiligt ist als der gegen Cyanid empfindliche Teil des Enzymsystems. Vff. sind in der Meinung bestärkt, daß den organ. Phosphoren als intermediären Überträgern zu viel Gewicht beigelegt wird u. u. daß nicht allo biochem. Rkk. denselben Reaktionswegen folgen. — Bei Vergärung von Glucose wird (unabhängig von Zusatz an S) ein Geh. von ca. 20% *Thiamin* je g Mycelgewicht gefunden. (Arch. Biochemistry 3. 261—67. Dez. 1943.) Hesse. 4200

Robert P. Mull und F. F. Nord, *Über den Mechanismus der Enzymwirkung*. 23. Mitt. *Struktur und Wirkung von Rubrofusarin aus Fusarium graminearum (Fgra.) Schwabe (Gibberella saubinetii)*. (22. vgl. vorst. Ref.) *Fusarium oxysporum* bildet nach Nord (C. 1936. II. 108) bis zu 10% Fett, berechnet auf Trockensubstanz. Dabei wurde das Auftreten eines Pigmentes beobachtet, welches einen natürlichen p_H-Indicator darstellt. Aus *Fusarium graminearum* wurden in 3 Wochen auf RAULIN-THOM-Nährboden zwei Pigmente erhalten: bei p_H 8 entstand *Rubrofusarin*, C₁₅H₁₂O₅, F. 209—210°, während bei p_H 4 *Aurofusarin*, C₃₀H₂₀O₁₂ + H₂O (schm. nicht unter 360°, Verfärbung bei 250°) entsteht. Reinigung der Pigmente erfolgte durch chromatograph. Adsorption. — *Rubrofusarin* ist ein Xanthon. Zur Ermittlung der Konst. wurde das Adsorptionsspektr. verglichen mit denen anderer Xanthone, von denen eines (s. unten) erst neu synthetisiert wurde. *Rubrofusarin* ist entweder *2,8-Dioxy-1-methoxy-7-methylxanthon* oder *2,3-Dioxy-8-methoxy-7-methylxanthon*. *Ravenelin*, das Pigment aus *Helminthosporium ravenelii* CURTIS, das als *3-Methyl-1,4,8-trioxyxanthon* erkannt u. synthetisiert wurde, ist mit *Nor-Rubrofusarin* (= demethoxyliertes *Rubrofusarin*) isomer, aber nicht identisch. — *Xanthone* können Synth. u./oder die Wrkg. der dehydrierenden Enzyme fördern oder hemmen. — Es wurden erhalten in ca. 21—26 Tagen: bei *Fusarium oxysporum* (bei p_H 8 beginnend u. bei 7,3—6,5 endend) 350—405 g Mycel mit 0,002—0,003 g rohem Pigment; bei *Fusarium lycopersici* (bei p_H 6,3 beginnend, bei 6,6 endend) 300—305 g Mycel mit 0,003 bis 0,004 g Pigment; bei *Fusarium graminearum* (p_H 4,0 → 2,8) 310 g Mycel mit 26,9 g Pigment, dessen Untersuchung noch nicht erfolgte, sowie 32 g Fett bzw. bei p_H 8 beginnend (→ 7,2—4,4) zwischen 287 u. 405 g Mycel, 29—38 g Fett u. 0,171—0,220 g Pigment.

Versuche: *2-Oxy-6-methoxybenzaldoxim*, C₈H₉O₃N, F. 60—62°, aus dem entsprechenden Aldehyd hergestellt, lieferte *2-Oxy-6-methoxybenzoximtril*, C₈H₇O₂N, F. 136 bis 138°. Aus diesem wurde durch Kondensation mit 3-Brom-2,5-dimethoxytoluol erhalten: *2-Cyano-3'-methyl-3,2'.5'-trimethoxydiphenyläther* u. aus diesem (ungereinigt) durch Ver-

seifen mit Ba(OH)₂, die 2-(2'-5'-Dimethoxy-m-oxytolyl)-6-methoxybenzoesäure, C₁₇H₁₈O₅, F. 189—192°. Mit Phosphoroxychlorid erhielt man hieraus das 3-Methyl-1.4.8-trimethoxyxanthon, C₁₇H₁₆O₅, F. 179—180° u. aus diesem durch Demethoxylieren mit HJ das Ravenelin (3-Methyl-1.4.8-trioxyxanthon), C₁₄H₁₀O₅, F. 267—268° (keine Schmelzpunktsdepression mit Ravenelin aus Helminthosporium ravenelii Curtis). — Nor-Rubrofusarin, C₁₄H₁₀O₅, ist isomer, aber nicht ident. mit Rubrofusarin; vermutlich: 1.2.8-Trioxy-7-methylxanthon. — Anhangsweise wird erwähnt, daß aus Fusarium solani D₂ Purpur ein in das Medium diffundierendes Pigment, erhalten wurde, das Ähnlichkeit mit Aurofusarin hat. Es ist purpur gefärbt in alkal. Lsg. u. orange in saurer Lösung. Von Aurofusarin unterscheidet es sich durch seine bemerkenswerte Löslichkeit in Wasser. (Arch. Biochemistry 4. 419—33. Juli 1944.) HESSE. 4200

Robert P. Mull und F. F. Nord, Über den Mechanismus der Enzymwirkung. 24. Mitt. Bildung von Fett in Fusarien. (23. vgl. vorst. Ref.) Untersucht wurde die Bldg. von Fett durch Fusarium lini bzw. F. graminearum bei Wachstum auf einem Medium, das in homogener Emulsion Fettsäure oder Olivenöl enthält. Als Emulgator erwies sich Polyvinylalkohol besser geeignet als andere Stabilisatoren, wie z. B. Gummi arabicum oder Johannisbrotkerngummi. Das mit F. graminearum erhaltene Fett hat folgende Kennzahlen: JZ. 84,68; VZ. 189,28; Unverseifbares 2,1%. — Bei F. lini wurde mit Stearinsäure als C-Quelle unter Mitwirken einer Dehydrase zunächst ungesätt. Fettsäure (Steigen der JZ.) gebildet; dann erfolgt Spaltung unter Freisetzen von gesätt. Fettsäure (Erniedrigung der JZ.) u. schließlich wiederum Dehydrierung. Schon in der ersten Phase tritt ein Brechen der Emulsion ein. Dasselbe wird bei Ölsäure als Substrat beobachtet. Mit dieser wird gesätt. Fettsäure gebildet, die dann wieder dehydriert wird. Bei Verwendung von Ölsäure als C-Quelle ist die Interpretation des Wechsels in den Jodzahlen schwieriger. Es zeigt sich aber die Ggw. einer Lipase. (Arch. Biochemistry 5. 283—90. Okt. 1944.) HESSE. 4200

Louis J. Seiarini, Robert P. Mull, John C. Wirth und F. F. Nord, Über die Beziehung zwischen Struktur und Wirkung der Xanthone bei Dehydrierungen durch Fusarien. (Vgl. vorst. Ref.) Sämtliche untersuchten Xanthone (Xanthon; 1-Oxy-3-methylxanthon; 4-Oxyxanthon; 1.6-Dioxyxanthon sowie Rubrofusarin aus Fusarium graminearum) beeinflussen die Dehydrierung von Isopropylalkohol (Propol) zu Aceton, u. zwar ist Erhöhung oder Erniedrigung des Wachstums des verwendeten Fusarium lini entsprechend höherer oder geringerer Dehydrierung von Propol. Das Aceton wird weiter abgebaut über Acetaldehyd u. Methanol zu Formaldehyd. (Proc. nat. Acad. Sci. USA 29. 121—26. März/April 1943.) HESSE. 4200

Louis J. Seiarini und F. F. Nord, Über den Mechanismus der Enzymwirkung. 25. Mitt. Gleichgewicht von angehäufeter Brenztraubensäure bei der Vergärung von Kohlenhydraten durch Fusarien. (24. vgl. vorst. Ref.) Carboxylase in Fusarien wird nicht nur durch Nitrit, sondern auch durch Sulfat meßbar gehemmt. Die dann zu isolierende Menge Brenztraubensäure entsteht unter Einw. von H₂, der aus gewissen H₂-Donatoren u. aus der Wrkg. einer Reduktase auf Nitrite stammt. Diese Reduktase ist äußerst empfindlich gegen HCN. (Arch. Biochemistry 5. 435—43. Dez. 1944.) HESSE. 4200

Louis J. Seiarini und F. F. Nord, Über den Mechanismus der Enzymwirkung. 26. Mitt. Nachweis einer chemischen Blockierung der Carboxylase in Fusarien während der alkoholischen Gärung in Medien, welche Nitrat und p-Aminobenzoesäure enthalten. (25. vgl. vorst. Ref.) p-Aminobenzoesäure (I) ist in Mengen von 200—2000 γ pro Liter in Ggw. von KNO₃ ohne Einfl. auf Anhäufung von Brenztraubensäure (II) oder auf die Zunahme an Mycelgewicht bei Vergärung der Glucose durch Fusarium lini. Zugabe von 200000 γ je Liter hemmt jedoch die Gärung, wobei auch Dehydrasen u. Reduktase gehemmt werden. Dabei kann eine Diazotierung der NH₂-Gruppe durch das intermediär auftretende Nitrit nachgewiesen werden durch Kuppeln mit N-(1-Naphthyl)-äthylendiamin. Dies kann als indirekter Beweis dafür angesehen werden, daß die Anhäufung von II im Verlauf des Abbaus von Hexose u. Pentose auf einer Hemmung der Carboxylase infolge Rk. ihrer NH₂-Gruppe mit Nitrit beruht. — Enthält das Kulturmedium Ammoniumsulfat als N-Quelle, so kann kein Kuppplungseffekt erzielt werden. Es ist daher unwahrscheinlich, daß außer der hemmenden Wrkg. der I auch noch eine Hemmung durch die intermediär gebildete Diazoniumverb. erfolgt. — Ebenso wie mit Biotin wird auch mit Dethiobiotin keine Hemmung des Ausmaßes der Gärung bei Fusarien beobachtet. — Na₃N₃ hemmt diese Gärungen stark. (Arch. Biochemistry 7. 367—76. Juli 1945.) HESSE. 4200

F. F. Nord und Louis J. Seiarini, Über den Mechanismus der Enzymwirkung. 27. Mitt. Die Einwirkung gewisser holzzerstörender Pilze auf Glucose, Xylose, Raffinose und Cellulose. (26. vgl. vorst. Ref.) Vff. fassen die wichtigsten Befunde an Fusarien zusammen, welche diese im enzymat. Geschehen von anderen Mikroorganismen unterscheiden: Abwesenheit

nennenswerter Mengen von organ. P-Donatoren; Ggw. eines kräftigen u. verschiedenartigen Syst. der Dehydrierung; Fähigkeit zu vollständiger Vergärung von Hexosen u. Pentosen via Brenztraubensäure unter Vorbeigehen an der Stufe der Phosphoglycerinsäure; Fähigkeit zur Red. von Nitrat über Nitrit zu Hydroxylamin; Fähigkeit zum Verwerten von KCN oder von elementarem S; Fähigkeit zur Bldg. verschied. Pigmente, welche als Vermittler zwischen Oxydation u. Assimilation dienen können. Manche Fusarien haben auch einen hohen Geh. an *Thiamin*, vermögen Kohlenhydrate in großem Umfang in Fett umzuwandeln; auch können bei ihnen gewisse Enzyme durch *p-Aminobenzoesäure* gehemmt werden. — Im Sinne dieser Erkenntnisse werden jetzt die holzzerstörenden Pilze *Merulius niveus*, *Merulius tremellosus*, *Merulius confluens* u. *Fomes annosus* untersucht. Um ein für die Unters. ausreichendes Wachstum zu gewährleisten, erwies sich Zusatz von *Thiamin* als notwendig. Spuren von Metallen (Zn, Cu, Fe, Mn) waren ohne meßbaren Einfluß. Optimales Wachstum bei p_H 4,5—7 (Grenzen p_H 3—8). Beste N-Quellen sind Pepton, Asparagin u. Harnstoff; mit anorgan. N war das Wachstum kärglich. Beste C-Quellen sind Glucose u. Xylose; Raffinose u. Cellulose (Filtrierpapier) sowie Inosit werden auch verwertet. — Als Stoffwechselprodd. fanden sich: A., *Acetaldehyd*, *Essigsäure* u. Spuren von *Bernsteinsäure*. Ferner findet sich eine Substanz, vielleicht $C_{14}H_{14}O_2$, die ein 2.4-Dinitrophenylhydrazon vom F. 208° liefert. — Glucose, Xylose, Raffinose u. Cellulose werden sowohl aerob als auch anaerob verwertet. — A. wird rasch dehydriert. Cellulose liefert unter aeroben Bedingungen nur Spuren von Alkohol. — Wird dagegen unter N gearbeitet, so werden erhebliche Mengen A. gefunden. Von *M. niveus* wird Raffinose rascher verwertet als Glucose. — Verss. über Phosphorylierung, mit Kreatin als P-Acceptor (*M. niveus*), führten zu der Auffassung, daß bei diesen Pilzen die Phosphorylierung nicht einen unentbehrlichen Schritt in der Reaktionsfolge beim Kohlenhydratabbau bildet. (Arch. Biochemistry 9. 419—37. Jan./März 1946.) HESSE. 4200

James C. Vitucci, Ernesto Sodi Palares und F. F. Nord, *Über den Mechanismus der Enzymwirkung*. 28. Mitt. *Anwendung von Resazurin bei der Untersuchung der Dehydrierungen durch gewisse Merulii und Fomes annosus*. (27. vgl. vorst. Ref.) Mit den in der vorigen Mitt. genannten Pilzen wurde die Dehydrierung von *d-Sorbit* bzw. von *Isopropylalkohol* untersucht. Dabei wurden kleine Mengen *l-Sorbose* bzw. größere Mengen Aceton erhalten. Als Indicator diente *Resazurin*, ein blauer Farbstoff, der leicht in gelbes *Resorufin* übergeht, welches mit farblosem *Dihydroresorufin* ein reversibles Redoxsyst. bildet. Um ein von Resorufin freies Präp. des Farbstoffes zu erhalten, wurde bei der Synth. aus *2-Oxy-1.4-chinon* + *1-Amino-2.4-resorcinydrochlorid* ein starkes Oxydationsmittel (Na_2O_2) verwendet. — Sorbose, welche bei Dissimilation von Sorbit erhalten wird, kann vom hungernen Organismus (im Gegensatz zum wachsenden Organismus) nicht weiter umgewandelt werden. (Arch. Biochemistry 9. 439—49. April 1946.) HESSE. 4200

F. F. Nord, L. J. Sciarini, J. C. Vitucci und E. Sodi Palares, *Alkoholische Gärung von Kohlenhydraten und Dehydrierung von Alkoholen durch holzzerstörende Pilze*. Vorläufige Mitt. zu der vorst. referierten 27. u. 28. Mitt. über den Mechanismus der Enzymwirkung. (Nature [London] 157. 335. März 1946.) HESSE. 4200

G. A. Loughran, M. Soodak und F. F. Nord, *Vergärung von Holzhydrolysaten durch Hefe und Fusarien*. Vorläufige Befunde werden erhalten, aus denen sich eine Verwertung der Pentosen durch Hefen u. Fusarien ergibt. Der hieraus erhaltene A. steigt bis auf 1% der sonst bei Hefegärung beobachteten Menge. (Arch. Biochemistry 6. 163—64. 1945. New York, Fordham Univ.) HESSE. 4200

Virginia Heines und F. F. Nord, *Vergärung von Holzhydrolysat durch Fusarium lini Bolley und Hefe Fusarien* (Fu.) gehören zu den seltenen biol. Systemen, bei denen mit intakten lebenden Zellen die Unters. der Phasenfolge des enzymat. Abbaues von Hexosen u. Pentosen möglich ist. Hierzu wird bestimmt: 1. die aus Douglasfichten-Hydrolysat durch Hefe u. nachfolgende Vergärung der Pentosen mittels Fu. zu erhaltende Menge A.; 2. die Vergärung mit Fu. allein u. 3. die Vergärung mit Fu. + Hefe. Da die Holzhydrolysate auch Extraktivstoffe, Zuckerabbauprodd. u. Furfuraldehyd enthalten, welche die Bldg. von A. stören, wurde die Würze durch Neutralisation, Erhitzen u. Red. mit Natriummetabisulfit vorbereitet. In solchen Würzen wurde beim Vergären mit Hefe (nicht aber bei der Pentosenvergärung mittels Fusarium) eine erhöhte Bldg. von A. beobachtet. — Vergärung der Hexosen durch Hefen ergab eine Ausbeute (berechnet auf den verbrauchten reduzierenden Zucker) von 89% A., bzw. eine Vergärung von 52% des Gesamtzuckers; nachfolgende Vergärung der Pentosen durch Fusarium ergab Ausbeute von 77% A., was 19% des mit Hefe aus den Hexosen erhaltenen A. entspricht. Vergärung mit Fu. allein ergab eine Ausbeute von 65% A.; derselbe Wert wurde bei „symbiot.“ Vergärung durch beide Mikroorganismen erzielt. — Es scheint also, daß jeder der beiden Mikroorganismen den ihm zukommenden Abbau unabhängig vom anderen durchführt. Der niedrigere Wert, welcher bei „symbiot.“ Vergärung erhalten wird, ist wahrscheinlich

entweder auf Dehydrierung des angehäuften A. oder auf einen hemmenden „Pentose“-Effekt zurückzuführen. (Arch. Biochemistry 11. 521—30. Nov. 1946. New York, N. Y., Fordham Univ.) HESSE. 4200

Donald D. Van Slyke, *Die Kinetik von hydrolytischen Enzymen und ihr Beitrag zu den Methoden zur Messung der Enzymwirksamkeit*. Theoret. Erörterungen, aus denen sich ergibt, daß — obwohl eine Enzym-Rk. niemals eine Rk. erster Ordnung sein kann — die Kurven ihres Reaktionsverlaufes dennoch häufig einer solchen Rk. entsprechen. Z. B. ist das bei sehr geringer Konz. des Substrates der Fall. (Advances in Enzymol. 2. 33—47. 1942. New York, N. Y., Rockefeller Inst. for Med. Res.) HESSE. 4200

Alfred Gottschalk, *Einige Ansichten über die Beziehung zwischen chemischer Struktur und Enzymspezifität*. Der erste Schritt bei der Vergärung von Hexosen ist die durch Hexokinase (I) katalysierte Phosphorylierung am C-Atom 6. Die Unters. des Einfl. der chem. Struktur der vergorenen Zucker ergab, daß d-Glucose u. d-Mannose in ihrer α - u. β -Pyranoseform vergärbare sind, während d-Fructose nur in der Furanoseform vergärbare ist. Auffallenderweise verträgt also die I nicht nur ster. Verschiedenheiten an den C-Atomen 1 u. 2, sondern sogar den grundlegenden Unterschied des Überganges von der Pyranose- zur Furanoseform. — Vf. diskutiert die Frage der Bldg. der Enzym-Substrat-Verb. u. schließt, daß offenbar zwei Möglichkeiten vorliegen: 1. Wenn ein Enzym, wie die I, mit vielen natürlichen Substraten reagiert, so kann man an deren Mol. einen spezif. u. einen unspezif. Teil unterscheiden: nur die OH-Gruppen des spezif. Teiles können bei Bldg. der Enzym-Substrat-Verb. beteiligt sein; der vielen Substraten gemeinsame unspezif. Teil bleibt unbeteiligt. — 2. Hat das Enzym nur ein natürliches Substrat, so kann man durch aufeinanderfolgende Substitution der verschied. Gruppen ermitteln, welche der OH-Gruppen des Zuckermol. für die spezif. enzymat. Wrkg. wesentlich sind; nur diese essentiellen Gruppen nehmen an der Bldg. der Bindung des Enzymproteins zur Bldg. der Enzym-Substrat-Verb. teil. Im Falle der I sind dies nach Vf. die OH-Gruppen an C₃ u. C₆; denn sie haben als gemeinsames Kennzeichen die gleiche Seitenkette u. dieselbe räumliche Verteilung der Gruppen an den C-Atomen 3, 4 u. 5: α - u. β -Glucopyranose, α - u. β -Mannopyranose sowie Fructopyranose. Dagegen verhindert die besondere Konfiguration an den C-Atomen 3, 4 u. 5 bei der Pyranoseform von d-Galaktose, d-Talose, d-Altrose usw. sowie bei den I-Isomeren der vergärbaren Hexosen diese Art der Bindung. — Wendet man die gleiche Betrachtungsweise auf die Beziehung zwischen Glykosidasen u. dem Glucoenteil ihrer Substrate an, so ergibt sich, daß bei Phenyl- β -d-glucosid nur die OH-Gruppen an C₁ u. C₃, bei Phenyl- α -d-mannosid die OH-Gruppen an C₁ u. C₄ für die Bldg. der Enzym-Substrat-Verb. in Frage kommen. — Ohne Zweifel ist der O der Glykosidbindung beteiligt; jedoch läßt sich bisher keine allg. Regel aufstellen. (Rep. Meet. Austral. New Zealand Assoc. Advancement Sci. 25. 292—97. Aug. 1946. Melbourne, Walter & Eliza Hall Inst. of Res.) HESSE. 4200

Eltan S. Cook, Cornelius W. Kreke, Mary McDevitt und Mary Domitilla Bartlett, *Die Wirkung von Phenylquecksilberniträt*. 1. Mitt. *Wirkungen gegenüber Enzymsystemen Phenylquecksilberniträt* vermindert die Wrkg. von Cytochromoxydase, Bernsteinsäureoxydase, Bernsteinsäuredehydrase, Milchsäuredehydrase u. Glucosedehydrase sowie von Katalase. Möglicherweise hängt dies mit einer Wrkg. auf die SH-Gruppen der Enzyme zusammen. (J. biol. Chemistry 162. 43—49. Jan. 1946.) HESSE. 4200

Eltan S. Cook, Gladys Perisutti und Mary Walsh, *Die Wirkung von Phenylquecksilberniträt*. 2. Mitt. *Durch Phenylquecksilberniträt bewirkter Sulphydrylantagonismus der Erniedrigung der Atmung*. (1. vgl. vorst. Ref.) Die durch Phenylquecksilberniträt (I) bewirkte Erniedrigung der Atmung kann durch Cystein u. Homocystein, nicht aber durch Cystin oder Methionin verhindert werden. Dieser Befund stützt die Meinung, daß möglicherweise die Wrkg. von I sich auf die SH-Gruppen der Enzyme erstreckt. (J. biol. Chemistry 162. 51—54. Jan. 1946. Cincinnati, Institutum Divi Thomae.) HESSE. 4200

R. H. Hopkins, *Die Wirkungen der Amylasen*. Zusammenfassung der Kenntnisse über α - u. β -Amylasen, Einfl. von Ionen auf ihre Aktivität u. Stabilität, die Hitze-stabilität u. die Kinetik. — Vf. schließt mit folgender „Verallgemeinerung“: „ α -Amylase ist die fundamentale Amylase mit ihrer hohen Affinität zu Stärke (u. sogar Stärke-körnern) u. ihrer Fähigkeit zu relativ rascher Dextrinierung. Wie es bei Malz- α -Amylase der Fall ist, kann sie letzten Endes die Rk. von sich aus eben so weit katalysieren als sie in Ggw. von β -Enzym gehen würde. Das letztere erfüllt bei Zusammenwirken mit α -Amylase die Rolle eines Hilfsstoffes, der die Geschwindigkeit erhöht u. den Vorgang der Verzuckerung vervollständigt. Seine Affinität zu Stärke ist größer, seine Affinität zu Dextrinen kleiner als die des α -Enzyms. Hätte man die α -Amylasen vor dem Bekanntwerden der Existenz der β -Amylase gut erkannt, so hätte es geschehen können, daß die

β -Amylase irrtümlicherweise als Aktivator oder Komplement der α -Amylase angesehen worden wäre, da ihre Funktion so weitgehend komplementär ist.“ (Advances in Enzymol. 6. 389—414. 1946. Birmingham, Univ., Dep. of Ind. Fermentation.) HESSE. 4210

Erie Kneen und R. M. Sandstedt, *Verteilung und allgemeine Eigenschaften eines Inhibitors der Amylase in Cerealien*. Nach einer früheren Arbeit der Vff. (C. 1944. II. 1284) findet sich ein in W. lösl. Inhibitor (I) für Amylase (II) in Weizen, Roggen u. einigen Sorten von Sorghum. Dabei wurde nur die II aus Speichel, Pankreas u. einigen Bakterien beeinflusst. Als II-Substrat diente lösl. Stärke, wobei als Dextrinierungszeit die zum Erreichen einer rotbraunen Färbung mit Jod erforderliche Zeit bezeichnet wird. Suspensiert man durch Auswaschen gewonnene Weizenstärke in einer Lsg. von menschlichem Speichel, so beobachtet man einen langsamen, aber deutlichen Abbau der Stärke. Nimmt man anstatt Weizenstärke eine Suspension des Mehles, so findet kein Abbau statt. Der I wird während des Reifens gebildet u. verschwindet auch nicht, wenn das Korn zu keimen beginnt. Es scheint, daß der größte Teil des I im Endosperm lokalisiert ist. Die Hemmung wurde an den obengenannten II sowie an II aus *Aspergillus oryzae* beobachtet; unter den käuflichen Bakterienamylasen wurden nur diejenigen gehemmt, welche zu dem „verzuckernden Typ“ (BECKORD, KNEEN u. LEWIS, C. 1947. 207) gehören. — Durch Kochen wird I nicht zerstört, wohl aber durch Behandeln im Autoklaven. I ist lösl. in W., sehr verd. Salzlgg. u. in verd. A.; I kann gefällt werden durch konz. Lsgg. von Ammoniumsulfat; I ist unlösl. in Ae. sowie 90%ig. Alkohol. Beim Vers. der Dialyse werden Cellophanmembranen nicht passiert. — Die Rk. zwischen I u. Speichel-II ist reversibel: aus einem Gemisch der beiden kann II frei von I mittels 70%ig. A. ausgefällt werden. — Der Inhibitor hat kaum eine physiol. Bedeutung. Er wird zerstört durch *Pepsin* u. würde die Best. von Pankreasamylase bei n. proteolyt. Wrkg. nicht stören. — Außer in Roggen konnte I nur in den eingangs genannten Cerealien nachgewiesen werden. (Arch. Biochemistry 9. 235—49. Jan./März 1946. Lincoln, Univ. of Nebraska, Dep. of Agric. Chem.) HESSE. 4210

Walter Militzer, Carol Ikeda und Erie Kneen, *Gewinnung und Eigenschaften eines Inhibitors für Amylase aus Weizen*. (Vgl. vorst. Ref.) Der beschriebene Inhibitor (I) kann durch Adsorption an $\text{Al}(\text{OH})_3$ bei pH 5,0 u. Elution bei pH 7,0 gereinigt werden, wobei die Konz. auf das 750fache der im Weizen vorliegenden gebracht wurde. Nach seinem Verh. gegen Fällungsmittel, bei Dialyse u. der Inaktivierung durch das proteolyt. Ferment *Ficin* ist I ein Protein. — Dialysiert man den gereinigten I gegen dest. W., so erfolgt Inaktivierung; diese tritt nicht ein bei Dialyse gegen Leitungswasser, NaCl oder Phosphatpuffer. Bei alkal. Rk. wird I bei 95° in 10—15 Min. zerstört; bei saurem pH sind hierzu bis zu 60 Min. erforderlich. — I wird inaktiviert durch *Natriumsulfid*, H_2S u. *Ascorbinsäure*. Oxydationsmittel (Cl_2 , Br_2 , *Natriumchlorit* u. H_2O_2) zerstören noch rascher. (Arch. Biochemistry 9. 309—20. Jan./März 1946.) HESSE. 4210

Erie Kneen und L. D. Beckord, *Quantität und Qualität der von verschiedenen Bakterien-isolierungen gebildeten Amylase*. In früheren Arbeiten (vgl. vorverst. Ref. u. Cereal Chem. 22. [1945.] 112) war gezeigt, daß die verschied. Isolierungen von *B. subtilis* (vgl. auch PELTIER u. BECKORD, J. Bacteriol. 50. [1945.] 711) nicht nur hinsichtlich ihres Geh. an *Amylase* (I) sich unterscheiden, sondern daß auch qualitative Unterschiede vorhanden sind. So werden Stämme gefunden, die eine viel höhere Verzuckerungsfähigkeit, bezogen auf die Einheit der Dextrinierungsfähigkeit haben, als die n. Handelspräparate. Auch werden manche von einem aus Weizen isolierbaren Hemmkörper gehemmt, was bei Handelspräpp. nicht beobachtet wird. Vff. untersuchten 43 Isolierungen von *B. subtilis*, sowie 7 von *B. polymyza* u. 3 von *B. macerans*. Diese wurden gezüchtet auf einem Extrakt aus Weizenkleie (5 Teile Kleie + 100 Teile W., 20 Min., 15 lbs Druck), dem 10 g Bactopepton, 0,7 g $\text{K}_2\text{HPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ u. 0,3 g KH_2PO_4 je Liter zugesetzt wurden. Die Kultur erfolgte in Schichten von 3 cm Höhe. Geimpft wurde mit Abschwemmungen von Kleieagar. Die Isolierung von *B. subtilis* erfolgte aus Luft, Sojabohnenmehl, Schlempe, Erdnußmehl, Stärke oder fadenziehendem Brot. Man kann zwei Gruppen unterscheiden: bei der einen wird die I durch den Inhibitor aus Weizen gehemmt, während bei der anderen Gruppe (umfaßt nur die aus fadenziehendem Brot isolierten Bakterien) keine Hemmung erfolgt. Die letztere Gruppe hat auch bes. große Fähigkeit zur Bldg. von I. Die Kulturen von *B. polymyza* u. *B. macerans* gaben I vom „nichtgehemmten“ Typus. — Bei dem „gehemmten“ Typus von *B. subtilis* findet man auch die Fähigkeit zur Bldg. von vergärbarem Zucker. Diese findet sich auch bei *B. polymyza*. — Der Ausdruck „Bakterienamylase“ ist danach nicht mehr zutreffend, wenn man darunter nur α -I versteht. Man muß 4 Typen unterscheiden. 1. *B. subtilis* (verzuckernder Typ): Geringe Bldg. von I; Bldg. von wenig Zucker im Stadium der Dextrinierung; nach der Dextrinierung werden größere Mengen Zucker gebildet; Hemmung

durch Weizen-Inhibitor. — 2. *B. subtilis* (nicht-verzuckernder oder α -Amylasetyp): aus fadenziehendem Brot; große Mengen α -I; sehr nahe verwandt dem in käuflichen Prodd. sich findenden Enzym. — 3. *B. polymyza*: I ähnelt der Malzamyase; während u. nach der Dextrinierung Bldg. großer Mengen von Zucker. — 4. *B. macerans*: Besonderer Typus; nach anfänglicher Umwandlung von Stärke in die nichtreduzierenden u. nichtvergärbaren SCHARLINGER-Dextrine erfolgt fortschreitende Bldg. von Zucker. (Arch. Biochemistry 10. 41—54. 1946. Manhattan, Kans., Kansas State Coll., Dep. of Milling.)

HESSE. 4210

Walter Militzer, Carol Ikeda und Eric Kneen, *Die Wirkungsweise eines Inhibitors aus Weizen auf Amylase*. (Vgl. vorst. Reff.) Die Wirksamkeit des Inhibitors (I) nimmt beim Stehenlassen der Lsgg. zu. — Bei der Rk. zwischen Amylase, Stärke u. I handelt es sich um eine nichtkompetitive Hemmung. — Augenscheinlich ist *Trypophan* im Mol. des I die wirksame Aminosäure, da die für diese Aminosäure spezif. Reagenzien die Wrkg. zerstören. (Arch. Biochemistry 9. 321—29. Jan./März 1946. Lincoln, Univ. of Nebraska, Avery Labor. of Chem.)

HESSE. 4210

A. K. Balls, R. R. Thompson und M. K. Walden, *Ein aus süßen Kartoffeln hergestelltes kristallisiertes Protein mit β -Amylase-Aktivität*. Ein Protein, welches die Wrkg. einer β -Amylase hat, wurde aus Preßsaft von „süßen Kartoffeln“ (= Bataten) hergestellt. Dieser wurde auf 60° gebracht, sofort abgekühlt u. nach Zusatz von Bleiacetat filtriert. Darauf wurde das Protein mit Ammoniumsulfat (0,7 Sättigung) gefällt, durch Dialyse gereinigt, nacheinander auf p_H 4,6, 4,0 bzw. 3,2 gebracht u. schließlich mit Ammoniumsulfat (0,25 Sättigung) bei p_H 3,5—4,0 gefällt; jeder Nd. wurde abfiltriert. Bei fraktionierter Fällung der restlichen Lsg. konnten tetragonale Kristalle erhalten werden. (Vgl. C. 1949. II. 82.) (J. biol. Chemistry 163. 571—72. Mai 1946. Albany, Calif., U. S. Dep. of Agric.)

HESSE. 4210

M. L. Caldwell, Ruth M. Chester, A. H. Doebbeling und Gertrude Werner Volz, *Weitere Untersuchungen über Reinigung und die Eigenschaften der Amylase von Aspergillus oryzae*. Amylase aus *Aspergillus oryzae* (TAKAMINE LABOR, INC.) wurde mit W. extrahiert u. die Lsg. mit Ammoniumsulfat fraktioniert gefällt, darauf die Suspensionen der Ndd. gegen W. dialysiert, worauf nach Einengen Fraktionierung u. Dialyse wiederholt wurden. Die zwischengeschalteten Dialysen sind wesentlich für den Erfolg. — Adsorption an Aluminiumhydroxyd erweist sich als weniger geeignet. — Die erhaltenen Präpp. waren frei von Maltase. — Das Verhältnis zwischen amyloplast. (stärkeverflüssigender) Wrkg. u. verzuckernder Wrkg. blieb während der Reinigung unverändert, so daß kein Anhaltspunkt für Existenz von zwei verschied. Enzymen für diese beiden Wirkungen besteht. (J. biol. Chemistry 161. 361—65. Nov. 1945. New York, Columbia Univ., Dep. of Chem.)

HESSE. 4210

Sigmund Schwimmer, *Die Rolle der Maltase bei der Enzymolyse von roher Stärke*. Nach BALLS u. SCHWIMMER (C. 1945. II. 833) können ungequollene Körner von Weizen-, Mais- oder Kartoffelstärke rasch u. vollständig in vergärbare Zucker übergeführt werden, wenn man sie mit einem Gemisch aus Lsgg. von Schweinepankreas u. *Aspergillus oryzae* (auf Kleie gewachsen) behandelt. Dabei ist Glucose das Hauptprodukt. Stärkekleister wird mit größerer Geschwindigkeit in gleicher Weise gespalten. Mkr. Unters. zeigte, daß der enzymat. Angriff nicht auf der ganzen Oberfläche erfolgt, sondern vom Hilum (Nabel) ausgeht, das noch den größten Wassergeh. des ursprünglichen Kornes aufweist. — Bei Verwendung von α -Amylase (I) aus Schweinepankreas, die frei von Maltase (II) war, u. einem Präp. aus *Aspergillus*, das frei von I war, aber viel II enthielt, ergab sich, daß die auffallende Vollständigkeit der Spaltung dadurch bewirkt wird, daß die gebildete Maltose durch II entfernt wird. Durch die Wrkg. dieser α -Glucosidase werden folgende Faktoren, die eine vollständige Spaltung verhindern, ausgeschaltet: irreversible Inaktivierung; reversible Hemmung durch Maltose; Resynth. aus Maltose; verringerte Geschwindigkeit der Hydrolyse der „anormalen“ Bindungen im Amylopektin. — Der Unterschied in der Geschwindigkeit der Spaltung von roher u. gekochter Stärke durch I beruht auf der Begrenzung durch das vorhandene Substrat. Die Nichtspaltbarkeit der rohen Stärke durch β -Amylase beruht auf der Maskierung des nichtreduzierenden Endes der Glucoseketten. (J. biol. Chemistry 161. 219—34. Nov. 1945. Albany, Calif., U. S. Dep. of Agricult.)

HESSE. 4210

Albert E. Braun, *Der Einfluß einiger anorganischer Pflanzennährstoffe auf die Wirksamkeit von Malzdiastase*. Malzdiastase (Handelspräp.), gereinigt durch 5tägige Dialyse, wird durch Salze aktiviert. Die Wrkg. hängt nicht nur von der Art der Verb., sondern auch von der Konz. ab. So erhöht $MnCl_2$ die Wrkg. bis zu einer Ionenkonz. von 0,3, $ZnCl_2$ bis zur Ionenkonz. von 0,0003. — $FeCl_3$, $CuCl_2$ u. Borsäure waren in allen untersuchten Konz. ohne Wirkung. (J. biol. Chemistry 145. 197—99. Sept. 1942. Moscow, Univ. of Idaho.)

HESSE. 4210

Cornelius W. Kreke, Mary Domitilla Bartlett und Marie Augustine Smalt, Ein Beschleuniger für die Wirksamkeit der Katalase. Hefeextrakte beschleunigen die Oxydation verschied. Substanzen durch H_2O_2 in Ggw. von Peroxydase (C. 1945. II. 1189). Jetzt konnte gezeigt werden, daß Katalase durch einen alkoh. Extrakt aus Hefe aktiviert wird. — Da dieser Effekt bei $H_2O_2 +$ Hämin nicht eintritt, wird geschlossen, daß die Hefenextrakte Fe-Komplexe enthalten, welche das Enzym in der oxydierten Form halten. (J. biol. Chemistry 158. 469—74. April 1945. Cincinnati, Institutum Divi Thomae.)

HESSE. 4210

James B. Sumner und Eleanor B. Sisler, Über die Aktivierung von Katalase. Entgegen den Angaben von KREKE, BARTLETT u. SMALT (vgl. vorst. Ref.) fanden Vff. keine Aktivierung von roher Katalase (I) aus Rattenleber oder von kryst. I aus Rinderleber durch mit A. hergestellte Hefeextrakte. — Diese Extrakte schützen die rohe I gegen die Inaktivierung durch H_2O_2 bei 24°. (J. biol. Chemistry 165. 7—9. Sept. 1946. Ithaca, New York State Coll. of Agricult.)

HESSE. 4210

Irwin W. Sizer, Temperaturaktivierung und -inaktivierung des Systems kristallisierte Katalase-Wasserstoffsperoxyd. In der Literatur (vgl. ZEILE, C. 1934. II. 1143) finden sich widersprechende Angaben über die Temperaturabhängigkeit der Katalase (I). Dies hängt zum Teil mit der tox. Wrkg. von H_2O_2 auf die I zusammen, so daß bei dieser Unters. sehr geringe Konz. von H_2O_2 sowie kurze Einwirkungsdauer verwendet werden. Die andere Schwierigkeit, welche in unreinen Präpp. liegt, wird durch Verwendung von krist. I (aus Ochsenleber) vermieden. Die Unters. erfolgte im Gebiet von 2—68°. Unterhalb des Temperaturoptimums von 53° wächst die Geschwindigkeit der Rk. mit der Temperatur. Die Aktivierungsenergie beträgt 4200 cal je Mol, die Entropie der Aktivierung ist — 23 cal je Grad pro Mol. — Oberhalb des Optimums der Temp. scheint die Geschwindigkeit mit der Temp. abzunehmen infolge Inaktivierung des I. Unterhalb von 62° beträgt die Aktivierungsenergie für die Hitzeinaktivierung 55000 cal, die Entropie der Aktivierung + 90 cal; zwischen 62 u. 68° werden Werte von 255000 cal bzw. + 690 cal gefunden. — Weitere theoret. Erörterungen s. im Original. (J. biol. Chemistry 154. 461—73. Juli 1944. Cambridge, Mass., Inst. of Technol., Dep. of Biol. and Biolog. Engineering.)

HESSE. 4210

Kjell Agner und Hugo Theorell, Über den Mechanismus der Hemmung der Katalase durch Anionen. Aus spektrophotometr. Messungen u. Bestimmungen der Aktivität ergibt sich für Katalase (I) aus Leber u. Blut des Pferdes folgendes: Das Hämin-Fe ist dissoziiierbar verbunden mit einer OH-Gruppe, welche anscheinend für die Aktivität der I wesentlich ist. Diese Gruppe kann verdrängt werden durch alle untersuchten Anionen, wobei Änderung der Lichtabsorption u. Hemmung der Aktivität erfolgt. Bes. stark hemmt Ameisensäure, welche 800mal stärker als Essigsäure wirkt. Die früheren Beobachtungen über einen p_H -Effekt erklären sich durch Wrkg. der Anionen, deren hemmende Wrkg. mit fallendem p_H steigt. (Arch. Biochemistry 10. 321—38. 1946. Stockholm, Nobel Med. Inst.)

HESSE. 4210

Andrew Hunter und Clarence E. Downs, Die Messung der Arginaseaktivität. Es werden Verbesserungen der Meth. von HUNTER u. DAUPHINEE (J. biol. Chemistry 85. [1930.] 627) zur Best. von Arginase mitgeteilt. — Die teilweise Reinigung von Leberarginase wird beschrieben. — Die Aktivierung der Arginase mit Co-Salzen ist eine Zeit-Rk.; sie ist bei 50° in 20 Min. beendet. (J. biol. Chemistry 155. 173—81. Sept. 1944. Toronto, Canada, Univ.)

HESSE. 4210

Andrew Hunter und Clarence E. Downs, Die Hemmung der Arginase durch Aminosäuren. Die Wrkg. der Arginase (I) auf Arginin (gemessen an dem neben Ornithin auftretenden Harnstoff unter voller Aktivierung mit Kobalt, vgl. vorst. Ref.), wird nicht nur durch Ornithin, sondern allg. durch alle in natürlicher l-Form vorliegenden α -Aminosäuren gehemmt. Harnstoff ist ohne Einfluß. — d- α -Aminosäuren, Aminosäuren mit NH_2 -Gruppe in anderer Stellung als α , sowie native Proteine sind ebenfalls ohne Wirkung. — Bei jeder Konz. von Arginin kann der Einfl. der hemmenden Aminosäure in allen Fällen ausgedrückt werden durch die Gleichung $I \cdot \alpha / (1 - \alpha) = C$, wobei I = Konz. des Inhibitors, α = die sich ergebende Teilaktivität u. C = Konstante (oder wenigstens annähernd). Bei den Monoaminosäuren ist C (nahezu) unabhängig von der Konz. des Inhibitors sowie auch von der Konz. des Arginins. Bei Ornithin u. Lysin ist das nicht der Fall. Dieser Unterschied bedeutet, daß die Monoaminosäuren nichtkompetitive Inhibitoren sind, während die Hemmung durch die Diaminosäuren kompetitiv ist. Im ersten Fall ist C vermutlich als die Dissoziationskonstante eines reversiblen Komplexes anzusehen, der an einem anderen Punkt als dem akt. Zentrum von I gebildet wird. Im zweiten Fall ist $C = K_1 + (K_1/K_2) \cdot A$, worin K_2 die Dissoziationskonstante der I-Arginin-Verb., K die Dissoziationskonstante der Verb. I-Inhibitor u. A die mol. Konz. an Arginin darstellt. — Von den beiden kompetitiven

Inhibitoren ist Ornithin der wirksamere. Bei den nicht-kompetitiven Inhibitoren hängt die beobachtete Hemmung von Länge u. Form der Kette sowie zum Teil von Natur u. Stellung der Substituenten ab. Substitution in einer NH₂-Gruppe verringert im allg. den hemmenden Einfluß. (J. biol. Chemistry 157. 427—46. Febr. 1945. Toronto, Can., Univ. of Toronto.) HESSE. 4210

Mostafa S. Mohamed und David M. Greenberg, *Leberarginase*. 1. Mitt. *Darstellung von hochwirksamen Extrakten, chemische Eigenschaften, Aktivierung-Hemmung und p_H-Aktivität*. Arginase (I) aus Leber von Rind, Hund, Ratte u. Kaninchen wurde erhalten durch Extraktion mit 5%ig. Natriumacetat (5 mg Mn⁺⁺ je Liter enthaltend), Denaturierung u. Fällung der anderen Proteine zunächst durch Pb-Acetat u. durch Aceton. Der isoelekt. Punkt des so zu einem zwanzigfach gesteigerten Enzymwert (je mg Protein-N) gebrachten Präp. liegt in der Nähe von p_H 5. Bei Interpretation der p_H-Aktivitätskurve wird dargelegt, daß die akt. Enzym-Substrat-Verb. durch Zusammentreten der anion. Form des Enzyms u. der einwertigen kation. Form des Arginins entsteht. — Die Aktivierung der I durch Mn⁺⁺, Co⁺⁺ u. Ni⁺⁺ ist eine reversible Rk., welche durch Zeit, Temp., p_H sowie Art u. Konz. des aktivierenden Ions beherrscht wird. — I ist in Ggw. der meisten Schwermetallionen stabil; nur Ag- u. Hg-Ionen schädigen. Borat u. Citrat verringern die Wrkg. der I. (Arch. Biochemistry 8. 349—64. 1945. Berkeley, Univ. of Calif., Med. School.) HESSE. 4210

David M. Greenberg und Mostafa S. Mohamed, *Leberarginase*. 2. Mitt. *Kinetische Eigenschaften*. (1. vgl. vorst. Ref.) Die Hydrolyse von Arginin durch die ungereinigte Arginase (I) verläuft nicht als Rk. erster Ordnung. Durch Reinigen u. in Ggw. von Mn⁺⁺ u. Co⁺⁺ wird jedoch dieser Verlauf annähernd erreicht. — Die Enzym-Substrat-Verb. besteht aus 1 Mol I + 1 Mol Arginin. Die wahre Dissoziationskonstante ist K_m = 4,5 · 10⁻³. — Optimale Temp. 45—50°. Die therm. Zerstörung erfolgt als Rk. erster Ordnung. (Arch. Biochemistry 8. 365—75. 1945.) HESSE. 4210

Donald D. Van Slyke und Reginald M. Archibald, *Gasometrische und photometrische Messung der Wirksamkeit der Arginase*. Die gasometr. Meth. kann in dem App. von VAN SLYKE u. NEILL (J. biol. Chemistry 61. [1934.] 523) ausgeführt werden. Man läßt Arginase (I) 5 Min. bei p_H 9,5 einwirken, bringt die Rk. durch Verschieben des p_H auf 6 zum Stillstand u. mißt das aus dem gebildeten Harnstoff durch Urease freigesetzte CO₂. — Bei der photometr. Meth. läßt man die Wrkg. der I ebenfalls bei p_H 9,5 erfolgen, unterbricht durch Zusatz von H₂SO₄ + H₃PO₄, trennt den gebildeten Harnstoff durch Dialyse ab u. bestimmt ihn durch photometr. Messung der mit α-Isonitrosopropiophenon (ARCHIBALD, J. biol. Chemistry 157. [1945.] 507) erhaltenen Färbung. Die Dialyse kann unterbleiben, wenn der Eiweißgeh. der Lsgg. niedrig ist. — Bei beiden Arbeitsweisen ist die gebildete Menge Harnstoff der Konz. an I direkt proportional. (J. biol. Chemistry 165. 293—309. Sept. 1946. New York, Rockefeller Inst. of Med. Res.) HESSE. 4210

S. C. Yang und C. Hsu, *Untersuchungen über Verwendung von roher Ricinuslipase*. 5. Mitt. *Wirkung einiger Salze auf die Aktivität der Ricinuslipase*. (1.—4. vgl. J. Chinese Agr. Assoc. 176/77.) Kationen wirken auf Ricinuslipase in folgender Reihenfolge aktivierend: Fe⁺⁺⁺ > Al⁺⁺⁺ > Cr⁺⁺⁺ > Sr⁺⁺⁺ > Mn⁺⁺⁺ > Pb⁺⁺⁺ > Zn⁺⁺⁺ > NH₄⁺ > Sn⁺⁺⁺ > Fe⁺⁺ > Cd⁺⁺ > Na⁺ > Ba⁺⁺ > Mg⁺⁺ > Ca⁺⁺ > Co⁺⁺ > Kontrolle > Ni⁺⁺ > Bi⁺⁺⁺ > Hg⁺⁺ > Hg⁺ > Cu⁺ > Ag⁺; Anionen wirken hemmend in folgender Reihenfolge: HCOO⁻ > CrO₄⁻⁻⁻ > PO₄⁻⁻⁻ > F⁻ > Citration > CH₃COO⁻ > CO₃⁻⁻⁻ > NO₃⁻ > J⁻ > Kontrolle > ClO₃⁻ > Br⁻ > C₂O₄⁻⁻⁻ > Cl⁻ > SO₄⁻⁻⁻. Vf. leitet daraus die allg. Regel ab, daß Kationen (C) entsprechend der Wertigkeit C⁺⁺⁺ > C⁺⁺ > C⁺ fördern bzw. C⁺ > C⁺⁺ > C⁺⁺⁺ hemmen. Für die Hemmung durch Anionen (A) gilt: A⁻⁻⁻ > A⁻ > A⁺. — Aus diesen Befunden ergibt sich z. B., daß das industriell zur Aktivierung von Ricinuslipase benutzte Mn⁺⁺ durch Fe⁺⁺⁺ ersetzt werden könnte. (J. biol. Chemistry 155. 137—41. Sept. 1944. Chekiang, China, National Univ.) HESSE. 4210

Reginald M. Archibald, unter techn. Mitarbeit von P. Ortiz, *Bestimmung der Wirksamkeit von Lipase*. Im Gegensatz zu den üblichen Methoden, welche Emulsionen von Fettsäureestern verwenden, wobei sich Komplikationen durch Brechen der Emulsion ergeben, wird ein in W. lösl. Substrat verwendet. Es ist dies „Tween 20“ (ATLAS POWDER CO., Wilmington, Del.) (Gemisch von Polyoxyalkylderivv. eines Esters von 1 Mol Laurinsäure auf 1 Mol Sorbit). Aus diesem müssen die freien Fettsäuren vorher mit Gemischen von Ae. + PAe. entfernt werden. Dann läßt man 0,5 cm³ Lipase-Lsg. auf 3 cm³ neutralisiertes Tween (50%ig. Lsg.) + 0,5 cm³ 0,5 mol. Phosphatpuffer pH 6,8 1 Sde. bei 25° einwirken. Nach dieser Zeit werden 1,6 g festes NaH₂PO₄ · H₂O u. 15 cm³ eines Gemisches von 5 Teilen Ae. + 1 Teil PAe. zugesetzt. Aus der abgetrennten äther. Lsg. wird nach Zusatz von 0,5 cm³ 2-Methyl-2,4-pentandiol der Ae. verdampft u. dann die durch die Lipase freigesetzte Fettsäure nach Zugabe von 1 Tropfen Thymolblausg. mit 0,01 n NaOH

titriert. (J. biol. Chemistry 165. 443—48. Okt 1946. New York, Rockefeller Inst. for Med. Res.) HESSE. 4210

Severo Ochoa, *α-Ketoglutarisäuredehydrogenase der Herzextrakte*. Dialysierte Extrakte aus Herzmuskel vermögen in Ggw. von Malonat (zur Verhinderung der Wrkg. der Bernsteinsäureoxydase) die Rk. α -Ketoglutarisäure + 0,5 O₂ → Bernsteinsäure + CO₂ zu katalysieren; p_H-Optimum 7,5. Durch 4—5std. Dialyse wird die Wrkg. aufgehoben, kann aber durch Zusatz von anorgan. Phosphat (nicht Arsenat) oder von Muskeladenylsäure oder Adenosintriphosphat (nicht aber von Hefeadenylsäure oder von Adenosin) größtenteils wieder hergestellt werden. Zusatz von Fumarat ist ohne Einfluß. — Quantitative Bestimmungen ergaben einen Atmungsquotienten = 1,87, ein Verhältnis verbrauchter O₂/verbrauchte Ketoglutarisäure = 0,4 u. ein Verhältnis P/O von 1,1 Mol Phosphat je verbrauchtes Atom O. — Mit *Brenztraubensäure* war das Verhältnis verbrauchter O₂/verwendetes Pyruvat = 1,8 u. P/O = 1,2. (J. biol. Chemistry 149. 577—78. Aug. 1943. New York, New York Univ., Coll. of Med.) HESSE. 4210

Erwin Haas, *Eine colorimetrische Bestimmung für mit Coenzymen verknüpfte Untersuchungen. Mikrobestimmung von Glucose-6-phosphat*. Es wird eine spektrophotometr. Meth. beschrieben, welche die Verfolgung von Rkk. gestattet, bei denen *Pyridinnucleotide* (*Coenzym I u. II*) beteiligt sind. Es handelt sich um eine Farb-Rk., die auf Red. von 2,6-Dichlorphenolindophenol durch Dihydrocoenzym beruht. Man kann dann im sichtbaren Spektr. arbeiten statt im UV. — Mit Hilfe einer Kurve, welche die Abhängigkeit der Geschwindigkeit der Red. von Dichlorphenolindophenol von Glucose-6-phosphat zeigt, kann eine Mikrobest. von (10 γ) *Glucose-6-phosphat* erfolgen. (J. biol. Chemistry 155. 333—35. Sept. 1944. Chicago, Univ.) HESSE. 4210

E₃. Mikrobiologie. Bakteriologie. Immunologie.

R. Reyes-Teodoro und M. N. Mickelson, *Anforderungen an Wachstumsfaktor bei saccharolytischen Butylalkohol-Aceton-Bakterien*. Im Anschluß an eine kurze Mitt. (Arch. Biochemistry 4. [1944.] 291) wird gezeigt, daß zwei von den drei untersuchten Stämmen der saccharolyt. Butylalkohol-Aceton-Bakterien nur *Biotin* für maximales Wachstum benötigen, der dritte dagegen außerdem noch *p-Aminobenzoensäure*, *Thiamin*, *Riboflavin*, *Pyridoxin*, *Pantothensäure*, *Nicotinamid* sowie *Inosit* waren ohne Einfluß. — In einem künstlichen Nährmedium war die Ausbeute an Aceton etwas geringer als in Lsgg. von Zuckerrohrmelasse. — Einer der Stämme gab noch nach 78maligem Überimpfen (in Abständen von 48 Stdn.) auf dem synthet. Nährmedium gute Ausbeuten, nicht aber mehr nach 150 Überimpfungen. — Die Wrkg. von Biotin auf das Wachstum wird durch Zusatz von geringen Mengen Eiweiß behindert oder vollständig unterdrückt. (Arch. Biochemistry 6. 471—77. 1945. Ann Arbor, Univ. of Michigan, Hyg. Labor.) HESSE. 4310

W. S. Waring und C. H. Werkman, *Eisenmangel im bakteriellen Stoffwechsel*. Für die Kenntnis der Funktion von Metallen sind bisher zwei Wege der Unters. verwendet: Inaktivierung der Metallgruppe durch spezif. Reagenzien sowie Entfernen des Metalls durch Dialyse. Die erste Meth. ist dadurch beeinträchtigt, daß es keinen ganz spezif. Inhibitor gibt. Bei der zweiten Meth. sind häufig die Metalle, bes. Fe, nicht ohne Denaturierung des Proteins zu entfernen. Vff. schlagen als neue Arbeitsweise das Züchten von Bakterien auf metallfreien Nährböden vor, was wegen der Schwierigkeit des Entfernens der Spurenelemente bisher wenig angewendet wurde. Sie entfernen die Spuren von Fe mit Hilfe von 8-Oxychinolin-Chlf.-Extraktion (vgl. WARING u. WERKMAN, Arch. Biochemistry 1. [1942.] 303). *Aerobacter indologenes* wird auf einer Nährlsg. gezüchtet, die Glucose, K₂HPO₄, KH₂PO₄, (NH₄)₂SO₄, Mg⁺⁺, Zn⁺⁺, Mn⁺⁺, Cu⁺⁺ enthält. Durch Mangel an Fe wurde die Bldg. folgender Enzyme unterdrückt: Katalase, Peroxydase, Ameisensäurehydrogenlyase, Ameisensäuredehydrase u. Hydrogenase. In den von Fe freien Zellen waren Cytochrombanden nicht nachweisbar. Die Vergärung von Glucose mit solchen Zellen lieferte hohe Ausbeuten an Ameisensäure u. Milchsäure, geringe Mengen CO₂, keine Bernsteinsäure u. keinem H₂. — In dem Enzymsyst. der Ameisensäurehydrogenlyase wirkt anscheinend ein Fe-haltiger Elektronenvermittler. (Arch. Biochemistry 4. 75—87. 1944. Ames, Io., Iowa State Coll.) HESSE. 4320

C. H. Werkman und H. G. Wood, *Heterotrophe Assimilation von Kohlendioxyd*. Unter heterotropher Assimilation verstehen Vff. (vgl. z. B. C. 1938. II. 2767), daß das bei Vergärung von Glycerin durch *Propionibacterium* auftretende Defizit an CO₂ dadurch zustande kommt, daß CO₂ durch die (typ. heterotrophen) Bakterien verwendet wird. Nach eingehender Darst. der gegen diese Vorstellung erhobenen Einwände u. ihrer Widerlegung kommen Vff. zu einer Einteilung der Bakterien auf Grund ihres Nahrungsbedarfes, u. zwar in die autotrophen (welche alle Bestandteile aus anorgan. Material synthetisieren u. CO₂ als alleinige C-Quelle verwenden) u. in die heterotrophen, welche neben CO₂ organ. C benötigen;

die autotrophen Bakterien können entweder chem. Energie oder Lichtenergie (Chemosynth. oder Photosynth.) ausnutzen; die heterotrophen Bakterien leben entweder saprophyt. (d. h. ohne lebendes Gewebe zu benötigen) oder parasitisch. — Die Fixierung des CO₂ kann ohne oder mit Beteiligung von C—C-Bindungen erfolgen, d. h. entweder Red. von CO₂ zu Ameisensäure oder Vereinigung von CO₂ u. Brenztraubensäure (also: C₁ + C₂) zu Oxalessigsäure u. deren Red. zu Bernsteinsäure. Letzteres wurde durch Verss. mit ¹³C (C. 1938. II. 2767) wahrscheinlich gemacht. Die bakteriell gebildete Propionsäure enthält den ¹³C in der COOH-Gruppe (C. 1942. I. 1009). — Auch in Geweben (Leber) kann in ähnlicher Weise CO₂ fixiert werden (C. 1942. I. 1156). (Advances in Enzymol. 2. 135—82. 1942. Ames, Io., State Coll. of Agricult.) HESSE. 4320

E. M. Lerner und M. J. Pickett, *Die Vergärung von Glucose durch Clostridium tetani*. Während die Vergärung von Glucose durch „normale“ Stämme des *Cl. tetani* umstritten ist, konnten Vff. eine „Mutante“ finden, welche Glucose unter Bldg. von A. + CO₂ vergärt. Die Ggw. von Fe im Nährmedium ist für diese Vergärung wichtig; es besteht direkte Beziehung zwischen der Gärwirksamkeit u. dem Fe-Geh. des Nährmediums. Anorgan. Fe ist unwirksam. — Vollständige Hemmung der Vergärung wird erreicht durch *Monojodacetat*, *Arsenit*, *Kohlenoxyd*, α,α' -*Dipyridyl*, während Azid nicht hemmt u. Cyanid nur teilweise hemmt. — Vff. nehmen Vorliegen eines Fe-haltigen Enzyms oder Coenzyms an. (Arch. Biochemistry 8. 183—96. 1945. Boston, Mass., Harvard Med. School.) HESSE. 4320

J. Trefouël, *Die Chemie der Sulfamide und ihre Wirkung*. (Vgl. C. 1941. II. 2837.) Zusammenfassender Bericht über die Chemie u. die antibakterielle Wirksamkeit der wichtigsten Sulfonamide. (Rev. Chirurgie 60. 5—17. Jan.-März 1941. Paris, Inst. Pasteur.) BARZ. 4320

Franco Ottolenghi-Lodigiani, *Die Antisulfonamidwirkung der p-Aminobenzoesäure*. Experimentelle Untersuchungen an pyogenen Kokken. Vf. versuchte, die Antisulfonamidwrkg. der *p-Aminobenzoesäure* (I) auf *Staphylococcus pyogenes aureus* u. *Streptococcus haemolyticus* in vitro auf Nährböden festzustellen, die *Sulfathiazol* (II) u. *Sulfapyridin* (III) enthielten. Ferner wurde die Widerstandsfähigkeit der auf solchen Nährböden gezüchteten Keime gegen die Phagocytenwrkg. menschlicher Granulocyten untersucht. — *Streptococcus* ist II u. III gegenüber empfindlicher als *Staphylococcus*, II wirkt doppelt so stark wie III. — Setzt man den II u. III enthaltenden Nährböden I hinzu, so ist das Wachstum der Keime üppiger, u. diese sind gegen die Phagocytenwrkg. der Granulocyten widerstandsfähiger. Die antagonist. Wrkg. der I gegenüber II tritt stärker hervor als gegenüber III, was noch weiterer Klärung bedarf. (Giorn. ital. Dermatol. Sifilol. 84. 36—50. 1943. Sassari, Univ., Clinica Dermosifilopatica.) BARZ. 4330

Franco Ottolenghi-Lodigiani, *Die Antisulfonamidwirkung der p-Aminobenzoesäure*. Experimentelle Untersuchungen an Gonokokken. (Vgl. vorst. Ref.) Der Zusatz von *Sulfathiazol* (II) u. *Sulfapyridin* (III) zu Nährböden hemmt das Wachstum der Gonokokken stark, II wirkt doppelt so stark wie III. Setzt man den II u. III enthaltenden Nährböden *p-Aminobenzoesäure* (I) zu, wird das Wachstum der Gonokokken üppiger, u. ihr Widerstand gegen das phagocytäre Vermögen der Granulocyten erhöht sich bedeutend. Bzgl. des Wachstums ist die Antisulfonamidwrkg. der I gegenüber II u. III annähernd gleich, hinsichtlich der Phagocytose ist die Antisulfonamidwrkg. der I gegenüber II merklich höher als gegenüber III. — Daraus kann man den Schluß ziehen, daß die keimtötende Wrkg. der verschied. Sulfonamide durch das Vitamin H' verschieden beeinflusst wird. Dieses Verh. wurde vom Vf. auch für andere pyogene Keime beobachtet u. bedarf weiterer Klärung. Die verschied. starke, durch das Vitamin H' in Ggw. von II u. III hervorgerufene, Widerstandserhöhung der Keime gegenüber den Phagocyten könnte vielleicht die Wirkungsunterschiede der verschied. Sulfonamide in vitro u. in vivo klären helfen. Die verschied. Wrkg. könnte dadurch erklärt werden, daß die baktericide Kraft des Sulfonamids durch den Geh. an Vitamin H' im Körper gehemmt wird, was in vitro, wo kein Vitamin vorhanden ist, nicht geschehen kann. (Giorn. ital. Dermatol. Sifilol. 84. 51—60. 1943.) BARZ. 4330

Max Delbrueck, *Bakterielle Viren (Bakteriophagen)*. Hinsichtlich des Mechanismus der Bldg. von Bakteriophagen stehen sich die Meinungen von D'HERELLE (Bakteriophagen als kleine Zellen) u. von BORDET (Bakteriophagen als bakterielle Enzyme bzw. als modifizierte Proteine) gegenüber. Ohne zu einer Klärung zu gelangen, stellt Vf. die bisherigen Kenntnisse zusammen, u. zwar hinsichtlich allg. Eigg., Vork. in der Natur, Untersuchungsmethoden u. Beziehungen zwischen Virus u. Wirt, wobei vor allem die Spezifität dieser Beziehung, die „Lysine“ die Virus-Mutationen usw. behandelt werden. (Advances in Enzymol. 2. 1—32. 1942. Nashville, Tenn., Vanderbilt Univ., Dep. of Phys.) HESSE. 4331

D. W. Woolley und L. O. Krampitz, *Umkehren der antimikrobiellen Wirkung eines kristallisierten Proteins aus Weizen durch Phosphatide*. STUART u. HARRIS (Cereal Chem.

19. [1942.] 288) zeigten die antimikrobielle sowie bes. eine die Wrkg. der Hefe hemmende Wrkg. eines aus Weizen isolierten Proteins. Nach den Befunden von BALLS (Cereal Chem. 19. [1942.] 279) über die Wrkg. von *Antibiotin* aus Eiweiß sowie auf Grund anderer Befunde schien es möglich, daß das Protein (I) aus Weizen seine antimikrobielle Wrkg. einer auf Rk. mit einem Vitamin beruhenden Antivitamin-Wrkg. verdanken könnte. Es wurde daher das Wachstum (Bldg. von Säure) von *Lactobacillus casei* unter dem Einfl. von Phosphatiden u. in Ggw. von I untersucht. Es ergab sich, daß eine Hemmung zwar in einfachem Nährmedium, nicht aber in dem reicheren Medium von WOOLLEY (J. biol. Chemistry 140. [1941.] 453) erfolgte. Offenbar verhinderte in diesem Medium eine wasserlösliche Substanz die Wrkg. des I. Durch Zusatz von *Lipositol*, einem Inosit enthaltende Phosphatid (FOLCH u. WOOLLEY, C. 1943. I. 1064), konnte die Hemmung des Wachstums sowohl bei *Laetobacillus* als auch bei Hefe vollkommen umgekehrt werden. In gleicher Weise wirkten aber *Lecithin* sowie *Phosphatidylserin*, welche beide frei von Inosit sind. Wurde I erst 24 Stdn. nach Beginn der Inkubation zugesetzt, so war es ohne Wirkung. — Vff. halten es für möglich, daß diese Umkehr der Wrkg. von I auf Bldg. eines Lipoproteins beruht. (J. biol. Chemistry 146. 273—74. Nov. 1942. New York, Rockefeller Inst. for Med. Res.) HESSE. 4340

A. Boquet, „*Antihistamin*“-Substanzen und tuberkulöse Reaktionen. Es ist nahelegend, die Haut-Rkk. auf Tuberkulin sowie die urticariellen Erscheinungen mit der Entstehung von histaminartigen Stoffen in Beziehung zu bringen. Es wurde untersucht, wieweit lokale u. allg. Tuberkulin-Rkk. sich beim Meerschweinchen durch *Thymoxäthyl-dithylamin* (925 F), *3-Diäthylaminoäthylbenzodioxan* (883 F) u. *N-Dimethylaminoäthyl-N-benzylamin-Hydrochlorid* (2339 RP) beeinflussen lassen. Es wurden die Toxizität u. die Intracutan-Rk. von Tuberkulin an behandelten u. unbehandelten tuberkulösen Meerschweinchen verglichen u. dabei prakt. nur negative Befunde erhoben, so daß die Hypothese der Beeinflussung der Tuberkulin-Rk. durch histaminartige Stoffe keine Stütze erfährt. (Ann. Inst. Pasteur 69. 55—58. Jan./Febr. 1943. Inst. Pasteur, Labor. de recherches sur la Tuberculose.) LANGECKER. 4370

Bustanza Bachlondo, La Penicilina y los antibioticos antimicrobianos. Madrid: Ultra. 1946. Ptas 60, —. M. Morel, L'acide nicotinique, facteur de croissance pour *Proteus vulgaris*. Paris: Masson & Cie. 1944. (105 S. m. 10. Fig.) fr. 200, —.

E₄. Pflanzenchemie. Pflanzenphysiologie. Pflanzenpathologie.

A. Kleshnin, Die Wirkung der Spektralbezirke des sichtbaren Lichtes in photoperiodischen und Wachstumsvorgängen bei verschiedenen Entwicklungsphasen. Zur Klärung der Wrkg. bestimmter Spektralbezirke des sichtbaren Lichtes in Abhängigkeit vom Kurz- u. Langtagrhythmus auf die Entwicklungsgeschwindigkeit der Pflanze wurde Hafer in 2 Versuchsreihen, einmal während der ganzen Wachstumsperiode (50 Tage), ein anderes Mal nur 14 Tage lang, mit gefiltertem Licht bestrahlt. Es wurden vier verschied. Filter (für Wellenlängen < 490 m μ , zwischen 440 u. 620 m μ , zwischen 520 u. 660 μ sowie > 620 m μ) benutzt. UV- u. Infrarot-Strahlung wurde durch gefärbte Gelatinefilter bzw. Küvetten mit CuSO₄-Lsg. absorbiert. Für den photoperiod. Prozeß zeigten der rote u. der violette Spektralbezirk ein Maximum, grün ein Minimum, die sich bes. bei 14-tägiger Langtagbehandlung während der ersten Wachstumsperiode ausprägten. Vgl. mit der Lichtabsorptionskurve des Chlorophylls ergeben seine entscheidende Rolle bei jedem photoperiod. Prozeß. Für die Zeit der Ausbildung der Fruchtstände ist der Hafer für die Beeinflussung durch monochromat. Bestrahlung bes. empfindlich. Auch hier ist die Zahl der Stengelknoten um so geringer, je schneller der Übergang zur Fruchtbldg. erfolgt. (Доклады Академии Наук СССР [Ber. Akad. Wiss. UdSSR.] [N. S.] 52. 813 bis 816. 1946. Inst. für Pflanzenphysiol. der Akad. der Wiss. der UdSSR.) W. ENGEL. 4404

Richard J. Block und Diana Bolling, *Notiz über die Aminosäuren, welche von Hefe, Sonnenblumensamenmehl und Sesamsamen nach Hydrolyse des fettfreien Gewebes gebildet werden.* Die drei genannten Materialien enthalten folgende Aminosäuren in %, berechnet auf 16% Protein-N: Arginin 3,1, 8,2 bzw. 8,7. — Histidin 3,3, 1,7 bzw. 1,5. — Lysin 7,1, 3,8 bzw. 2,8. — Tyrosin 3,8, 2,6 bzw. 3,5. — Tryptophan 1,2, 1,3 bzw. 1,8. — Phenylalanin 4,5, 5,7 bzw. 8,3. — Cystin 1,1, 1,4 (1,6) bzw. 1,3. — Methionin 2,7, 3,4 bzw. 3,1. — Threonin 5,5, 4,0 bzw. 3,6. — Leucin 7,3, 6,2 bzw. 7,5. — Isoleucin 6,0, 5,2 bzw. 4,8. — Valin 5,3, 5,2 bzw. 5,1. — Glykokoll in Sesam: 9,3. (Arch. Biochemistry 6. 277—79. 1945. New York, New York Med. Coll.) HESSE. 4420

A. E. Murneek, *Geschlechtliche Vermehrung und Carotinoidfarbstoffe der Pflanze.* Übersicht mit ca. 20 Literaturangaben. (Amer. Naturalist 75. 614—20. Nov. 1941. Univ. of Missouri.) E. LEHMANN. 4420

A. Pollard, Margaret E. Kieser und Joan D. Bryan, Faktoren, welche die Zusammensetzung von Tomaten beeinflussen. Ein Vergleich der Sorten und von Gewächshaus- und Freilandkulturen. Die einzelnen Tomatensorten zeigen große Unterschiede im Geh. an Ascorbinsäure, Zucker u. Gesamtsäure. Im Gewächshaus gezogene Tomaten sind vitaminärmer als Freilandtomaten, dagegen werden im Gewächshaus mehr Zucker u. Säuren gebildet, auch das Aroma ist besser. (Annu. Rep. agric. horticult. Res. Stat., Long Ashton Bristol 1945. 203—08.) GRIMME. 4420

A. Pollard, Margaret E. Kieser und Joan D. Bryan, Der Apfel als Quelle von Vitamin C. Zur Best. von Vitamin C (I) werden die Äpfel direkt nach der Ernte verarbeitet, indem aus einer Menge von 2—3 lbs je Apfel ein Schnitzel herausgeschnitten wird. Eine genau gewogene Menge wird mit 5% ig. Metaphosphorsäurelsg. übergossen u. die austretende Fl. nach kurzem Absitzen in gewohnter Weise mit 2,6-Dichlorphenolindophenol titriert. Es zeigte sich, daß die guten Dessertsorten relativ I-arm sind (3,7—6,3 mg/100 g), reicher sind schon die Kochäpfel (bis zu 18,1 mg/1 g), ausgesprochen I-reich sind die Cideräpfel (bis zu 34 mg/100 g). (Annu. Rep. agric. horticult. Res. Stat., Long Ashton Bristol 1945. 200—02.) GRIMME. 4425

James Franck, Photosynthetische Aktivität isolierter Chloroplasten. Nach eingehender Literaturwürdigung wird ein Verf. zur Messung der photosynth. Aktivität isolierter Chloroplasten (I) geschildert, beruhend auf der Beobachtung von KAUTSKY u. HIRSCH (C. 1935. I. 3166), daß die Phosphoreszenz von *Trypaflavin*, adsorbiert an Silicagel, durch Spuren O₂ (2·10⁻⁶ bis 5·10⁻⁴ mm) ausgelöscht wird. Gewinnung der I nach HILL (C. 1940. I. 1217). Beschreibung der App. sowie Diagramme für die O₂-Entw. bei Belichtung der I in Abhängigkeit von der Zeit. Die Reaktionsaktivität der I beträgt bestenfalls 2% der in vivo, wobei Art der Isolierung, Alter des Blattes u. Stellung an der Pflanze von großem Einfl. sind. Nach einer unspezif. kräftigen Anfangs-Rk. beim Belichten bleibt die entwickelte O₂-Menge mehrere Min. konstant, während beim Blindvers. ohne CO₂ die Kurve gleichmäßig abklingt. Die erste Rk. wird zurückgeführt auf den Abbau einer an der Oberfläche des I adsorbierten Verb. von CO₂ mit einer organ. Substanz (M = 1000) (FRANCK, FRENCH u. PUCK, C. 1943. I. 34), das Konstantbleiben bei CO₂-Zufuhr auf ihre Neubildung. Die viel geringere Aktivität der I gegenüber denen in vivo beruht auf Verlusten dieser an der Oberfläche befindlichen Substanz bei der Isolierung. Der Einfl. der Temp. konnte nicht näher untersucht werden, da mit der Steigerung der Aktivität zugleich eine Schädigung der I erfolgt. Das Aktivitätsmaximum liegt bei 5000 Lux, in der Pflanze bei 12000. Die Konz. an I in der Lsg. scheint ohne Einfl. zu sein. Bei einzelnen blitzartigen Lichtstößen beträgt die O₂-Ausbeute 10—20% der bei einzelligen Algen, 1—2% der bei Laub. (Rev. mod. Physics 17. 112—19. April/ Juli 1945. Chicago, Ill., Univ., Dep. of Chem., Fels Fund.) WIECHERT. 4460

E. J. Hewitt, Untersuchungen über die Mineralernährung. 3. Mitt. Die sichtbaren Symptome des Mineralmangels bei Kulturpflanzen in Sandkulturen. Fortschrittsbericht für 1945. Die Permutitreinigung von Berieselungswässern führt oftmals zu unerwünschten u. schädlichen Mangelerscheinungen. Kurz besprochen werden Mangelerscheinungen bei Sellerie (N, P, K, Ca u. Mg); Hafer (K, Ca, Mg); Weizen (Ca, Mg); Senf (K); Gerste, Kohl, Rettich, Salat, Zuckerrüben, Hopfen (Ca); Blumenkohl, Raps, Mangold, Bohnen, Luzerne, Tomaten (Ca, B); Markstammkohl, Klee (Ca, Mg, B); Rüben, Lein, Erbsen, Kartoffeln (B). Hoher N-Geh. verstärkt in der Regel die B-Mangelerscheinungen. (Annu. Rep. agric. horticult. Res. Stat., Long Ashton Bristol 1945. 44—51.) GRIMME. 4470

D. J. D. Nicholas, J. O. Jones und T. Wallace, Versuche über die Kontrolle von Magnesiummangelerscheinungen bei Gewächshaus-tomaten. 3. Mitt. Tomaten sind sehr empfindlich gegen Mg-Mangel. Blattspritzungen mit 1—2% ig. MgSO₄-Lsgg. führten in 2—3 Wochen zur vollkommenen Heilung. Sie sind wirksamer als MgSO₄-Düngungen. (Annu. Rep. agric. horticult. Res. Stat., Long Ashton Bristol 1945. 80—94.) GRIMME. 4470

Herbert W. Miles und Mary Miles, Aalwurmkrankheit bei Handelsgemüsen. Krankheitsbild u. Abwehrmaßnahmen. (Annu. Rep. agric. horticult. Res. Stat., Long Ashton Bristol 1945. 157—65.) GRIMME. 4490

J. J. Lehr, De Betekenis van Borium voor de Plant. Utrecht: L. E. Bosch & Zoon. 1940. (193 S.) Ravenna, Chimica Vegetale. Bologna: Zanichelli. 1946. L. 300,—.

E₅. Tierchemie. Tierphysiologie. Tierpathologie.

M. Fontaine und R.-G. Busnel, Flavin und Stoffe mit blauer Fluoreszenz in der Haut der Knochenfische. Auf Grund der früheren (vgl. C. 1937. II. 605; 1939. II. 2089.) u. einigen weiteren Beobachtungen über das Vork. u. die Eigg. der Stoffe mit blauer Fluoreszenz

wird vermutet, daß diese Abkömmlinge (durch Photolyse in vivo) des Flavins darstellen. (C. R. Séances Soc. Biol. Filiales Associées 128. 370—72. 1938. Paris, Inst. océanograph.)
SCHWAIBOLD. 4520

F. Edmund Hunter und Sylvia Ruth Levy, *Über Vorkommen und Umsetzung des Sphingomyelins in Geweben normaler und tumortragender Ratten*. Die Sphingomyelin (I)-Konz. in Leber, Niere u. Milz von n. u. tumortragenden Ratten wurde untersucht. In keinem Fall wurde ein deutlicher Unterschied der Phosphorlipid- u. I-Werte bei n. u. tumortragenden Tieren gefunden. Verss. mit radioakt. P ergaben, daß die Bldg. von I in geringerem Maße erfolgt als die der anderen Phosphorlipide in der Leber u. etwa der in der Niere entspricht. (J. biol. Chemistry 146. 577—81. Dez. 1942. Rochester, N. Y., Univ., Dep. of Biochem. and Pharmacol.)
HOHENADEL. 4520

W. F. Hewitt jr. und Edward J. Van Liere, *Wasserverteilung im Körper während der Schwangerschaft und im Puerperium*. Bei Schaf, Kaninchen u. Menschen steigt das Blutvol. in der Schwangerschaft an u. erreicht im 9. Monat eine Erhöhung um 65%. Post partum gehen die Blutverdünnung u. die Erhöhung des Blutvol. bei der Frau, innerhalb von 10 Tagen bis 2 Wochen beim Kaninchen in wenigen Tagen zurück. Es wird allg. angenommen, daß die Abnahme zu groß ist, um durch die Blutung während der Geburt erklärt zu werden. Es wird untersucht, ob ein Organ oder Gewebe während der ersten Zeit post partum als Flüssigkeitsreservoir dient, bis der Körper imstande ist, die überschüssige Fl., die aus dem großen Blutvol. der Schwangerschaft stammt, wegzuschaffen. — Es wird bei Meerschweinchen in der frühen u. späten Schwangerschaft sowie post partum das Organgewicht vor u. nach dem Trocken bei 105° bestimmt; dabei zeigte sich in Haut, Muskel, Schilddrüse u. Leber keine bezeichnende Differenz in den 3 Stadien. Nur die Nebennieren zeigten eine leichte (2,6%, aber statist. ohne Bedeutung) Zunahme im Wassergeh. während des Puerperiums. Es kann daher die Abnahme des Blutvol. kurz nach der Geburt nicht durch eine Wasserspeicherung in Leber, Schilddrüse, Muskel oder Haut erklärt werden, sondern es spielen offenbar die Diurese u. in späteren Stadien vielleicht die Lactation eine Rolle. (Endocrinology 28. 847—48. Mai 1941. Morgantown, W. Va., Univ., School of Med., Dep. of Physiol.)
LANGHECKER. 4550

F. Leuthardt, *Zur Kenntnis der Histaminbildung beim anaphylaktischen Schock*. Die Histamin-Bldg. in der Lunge des sensibilisierten Meerschweinchens bei Zusatz des Antigens wurde nach der Meth. von SCHILD untersucht u. dabei festgestellt, daß dieser Vorgang von Histidin oder Arginin nicht beeinflusst wird. Die Wrkg. der beiden Hexonbasen im SCHULTZ-DALESchen Vers. beruht daher tatsächlich auf einer direkten Hemmung der Kontraktion u. spricht zugunsten der Histamintheorie des anaphylakt. Schocks. (Helv. physiol. pharmacol. Acta 3. 417—23. Okt. 1945. Genf, Univ., Physiol.-Chem. Inst.)
HELLMANN. 4551

Stephan Roth, *Über die Entstehung der Harnsteine*. Vf. versucht das Problem der Harnsteinbldg. von mol.-chem. Seite zu erfassen. Im Harn sind folgende wasserlös. dipolar gebauten Substanzen vorhanden: *Eiweiß, Peptide, Nucleoproteide, Mucoid u. höhere Fettsäuren*, die orientierende Schichten zu bilden vermögen. Mit diesem Vorgang läßt sich der Aufbau der Steine u. die Kinetik der Steinbldg. weitgehend erklären. (Schweiz. med. Wschr. 75. 460—62. 26/5. 1945. Budapest, Univ., Urolog. Klinik.)
DOSSMANN. 4552

J. Leon Sealey und H. W. Marlow, *Fraktionierungsuntersuchungen über das Residual-Ovarium*. Ausgegangen wurde von Ovarien, von denen alle Follikel-Fl. abgesaugt worden war. Es wurden Extrakte hergestellt, die nach einem bestimmten Schema (vgl. Original) fraktioniert u. biol. ausgewertet wurden. Von 6 Fraktionen hatten nur 2, die *Östriol* (I) oder wahrscheinlich *Östradiol* (II) u. *Östron* (III) enthielten, eine bestimmbare östrogene Wirkung. Die III-Fraktion besitzt eine geringere Aktivität als die I-Fraktion. II scheint die östrogene Substanz in der Follikel-Fl. zu sein. (Endocrinology 28. 431—35. März 1941. Manhattan, Kan., Kansas State Coll., Dep. of Chem.)
LANGHECKER. 4559

R. Deanesly und A. S. Parkes, *Ablagerung von Proteinsubstanz in Steroidhormon-Implantaten*. Beschreibung histolog. Befunde an Implantaten von *Östradiol*, *Progesteron*, *Testosteron* u. *Desoxycorticosteronacetat* nach 30—60 Tagen. Es zeigte sich, daß bei gepreßten Tabletten eine Einlagerung von Proteinsubstanz erfolgte, während dies bei zusammengeschnittenen Blöcken nicht der Fall war. Ein Zusammenhang mit der sich stets bildenden Bindegewebskapsel bestand nicht; lebendes Gewebe fand sich nicht eingeschlossen. Die beschriebene Erscheinung fand sich verstärkt in Tabletten, die unter Zusatz von Lactose (schnelle Resorption!) hergestellt worden waren. Die Einlagerungen traten bereits nach 5 Tagen auf, während die Bldg. der Bindegewebskapsel einige Wochen erfordert. Wesentliche Unterschiede des resorbierten Anteils der beiden Depotformen wurden nicht festgestellt. (Lancet 245. 500—02. 23/10. 1943. Nat. Inst. for Med. Res.)
E. LEHMANN. 4559

C. A. Joël, *Hogbentest im Vergleich mit der gewichtsmäßigen Choriongonadotropinbestimmung bei Früh- und gestörter Gravidität*. Die Schwangerschafts-Rk. am *Xenopus*

laevis (HOGBEN-Test) wird vom Vf. mit der ASCHHEIM-ZONDEK-Rk. (AZR) verglichen. Bei Frühgraviditäten bis zur 6. Schwangerschaftswoche fällt die Rk. am Krallenfrosch, infolge noch geringen Choriongonadotropingeh., negativ aus u. wird deshalb vom Vf. abgelehnt. Dagegen ist der HOGBEN-Test zusammen mit der gewichtsmäßigen Choriongonadotropinbest. von der 7. bzw. 8. Schwangerschaftswoche an von besonderem Wert da bei gestörter Gravidität Anhaltspunkte für ein therapeut. Vorgehen gewonnen werden können. (Schweiz. med. Wschr. 76. 1106—07. 26/10. 1946. Basel, Univ., Frauenklinik.)

R. KÖNIG. 4559

O. Kaeser, *Die Bedeutung der gewichtsmäßigen Choriongonadotropinbestimmung für die Diagnose der pathologischen Gravidität*. Vf. bespricht Meth. u. Technik der gewichtsmäßigen Choriongonadotropinbest., ihre Brauchbarkeit u. klin. Anwendung. Ihre Vorteile sind: nahezu 100%ig. Sicherheit für die Schwangerschaftsdiagnose, Störungen der Schwangerschaft werden oft früher angezeigt, so daß z. B. bei wiederholter Anwendung ein Abortus imminens vermieden werden kann. Die Meth. stellt auch einen gewissen quantitativen Test für die Diagnose der Blasenmole u. des Chorionepithelioms dar u. kann in einfacher Weise Aufschluß über die Ursache einer Amenorrhoe geben. (Schweiz. med. Wschr. 76. 1123—28. 2/11. 1946. Basel, Univ., Frauenklinik.)

R. KÖNIG. 4559

C. A. Joël, *Zur Therapie männlicher Sterilitätsstörungen mit besonderer Berücksichtigung der androgenen Wirkstoffe*. Auf Grund seiner Erfahrung empfiehlt Vf. unter vorsichtiger stetiger Spermakontrolle eine Kur mit androgenen Hormonen; *Testosteronpropionat*: Totalmenge 360—400 mg in 2 Monaten, wöchentliche Dosis 3·15 bzw. 2·25 mg; *Methyltestosteron*: 1600 mg in 4 Monaten. Je nach der Rk. des Patienten kann die Kur ein bis zweimal wiederholt werden. — 63 Literaturangaben. (Schweiz. med. Wschr. 75. 1110—15. 15/12. 1945. Basel, Univ., Frauenklinik.)

DOSSMANN. 4559

Gabriel Hirtz, *Die Testosteronsalze in der täglichen Praxis*. Überblick über die Physiologie des Testosterons, seine klin. Anwendung, einen Vgl. der Testosteronsalze (Propionat u. Acetat) mit verwandten Stoffen (Progesteron u. Gelbkörperextrakte), Indikationen u. Dosierung der Testosteronsalze. (Progr. méd. 69. 862. 867—68. 29/11. 1941. Bordeaux.)

BARZ. 4559

G. Perret-Gentil, *Die subcutane Implantation von männlichem Hormon während der Störungen im Klimakterium*. Implantationen von 50—100 mg *Perandren* unter die Haut sind ein ausgezeichnetes Mittel gegen die Störungen des Klimakteriums. (Schweiz. med. Wschr. 75. 1115—17. 15/12. 1945. Genf, Univ., Policlinique Gynécol.)

DOSSMANN. 4559

Heinrich Schmid, *Zur Beeinflussung der Kallusbildung durch Perandren*. Vf. gab *Perandren* (CIBA) einem Patienten mit einer schwer heilbaren Unterkieferfraktur, die nach Ablauf der üblichen Zeit keine klin. u. röntgenolog. Heilung gezeigt hatte. Der Patient erhielt 3 Liguetten zu 5 mg pro die, bereits nach 4 Tagen zeigte sich eine deutliche Kallusbildung. (Schweiz. med. Wschr. 76. 538. 15/6. 1946. Glarus.)

DOSSMANN. 4559

J. Meites, A. J. Bergman und C. W. Turner, *Vergleich von Bestimmungsmethoden unter Verwendung des internationalen Lactogen-Standards*. Der die Lactation beim Säugtier auslösende Faktor ist ident. mit dem die Kropfdrüse der Taube reizenden Faktor. Da letztere empfindlicher ist, wurden mit Hilfe des internationalen Standards die verschied. Verabreichungsarten für das lactogene Hormon bei der Taube verglichen, nämlich die intrapektorale (I), die subcutane (II) über dem Brustmuskel u. die intradermale Injektion (III) über jeder Kropfdrüse. Als Einheit gilt die Gesamtmenge an Hormon, die innerhalb von 4 Tagen injiziert, eben eine Reizung der Kropfdrüsen an $50 \pm 11\%$ von 20 Tauben im Gewicht von 300 ± 40 g herbeiführt. Bei II wurden 0,1 mg des internationalen Standards (= 1 I.E.) benötigt, bei I 1,25 I.E. u. bei III $\frac{1}{100}$ I.E. Dabei ließ sich feststellen, daß Differenzen der injizierten Flüssigkeitsmenge um das 2-, 3—5fache keine Änderung in der Rk. der Kropfdrüse zur Folge haben. Die hochempfindliche III ist geeignet für die Unters. von Beimengungen an lactogenem Hormon in anderen Hypophysenpräpp. sowie zur Best. in Blut, Harn u. anderen Gewebssäuren. (Endocrinology 28. 707—09. Mai 1941. Columbia, Mo., Univ. of Missouri, Dep. of Dairy Husbandry.)

LANGBECKER. 4560

J. J. Pfiffner, *Hormone der Nebennierenrinde*. Übersicht über die Arbeiten von REICHERSTEIN u. anderen Forschern über *Corticosteron* u. verwandte Substanzen, deren Eigg., Isolierung, partielle Synth., Untersuchungsmethoden usw. (Advances in Enzymol. 2. 325—66. 1942. Detroit, Mich., Parke, Davis & Co.)

HESSE. 4561

L. D'Ambrosio, *Der Einfluß des Rindenhormons auf die Lipide der Leber bei experimentellem Pankreasdiabetes*. Vf. verabreichte 10 Hunden mit experimentellem Pankreasdiabetes 20 mg/Tag Desoxycorticosteronacetat. Die Werte der Leberlipide n. Tiere betragen für: Gesamtfett 18,10, Neutralfett 6,90, Gesamtcholesterin (I) 1,68, freies I, 1,17, verestertes I 0,51 u. für Phospholipide 9,28% der Trockensubstanz. Die entsprechenden Werte für

die unbehandelten Diabetestiere nach ca. 25 Tagen Überlebenszeit sind 32,13, 20,04, 2,50, 1,65, 0,85 u. 6,60%, während sich bei den mit Hormon behandelten Tieren Werte von 32,13, 12,84, 2,20, 1,30, 0,90 u. 7,49 g/% ergeben. (Sperimentale 96. 496—502. 31/10. 1942. Messina, Univ., Istituto de Clinica Med. e Terapia Med.) BAERTICH. 4561

M. E. Morton, I. L. Chaikoff und S. Rosenfeld, *Die hemmende Wirkung von anorganischem Jod auf die Bildung von Thyroxin und Dijodtyrosin durch überlebendes Schilddrüsengewebe in vitro*. Nach früheren Befunden (SCHACHNER, FRANKLIN u. CHAIKOFF, vgl. auch C. 1943. I. 1486) werden beim Inkubieren von 300 mg überlebenden Schnitten der Schilddrüse aus RINGER-Medium, welches radioakt. Jod enthält, mehr als 60% desselben organ. gebunden, u. zwar 50% als *Dijodtyrosin* u. 10% als *Thyroxin*. Die Synth. dieser Verbb. ist dabei mit aeroben Oxydationen verknüpft, an denen das *Cytochrom-Cytochromoxydase*-Syst. beteiligt ist. Setzt man zu Gewebeschnitten in einem Bicarbonat-RINGER-Medium bei gleichbleibenden Mengen ¹²⁷J noch anorgan. ¹²⁷J in Mengen von 1, 5, 15, 20 bzw. 50 γ zu u. untersucht dann auf Thyroxin-¹³¹J, Dijodtyrosin-¹³¹J sowie anorgan. ¹³¹J so ergibt sich, daß durch Mengen über 20 γ die Bldg. der beiden Verbb. gehemmt ist. — Wenn man mit JOHNSON u. TEWKESBURY (Proc. nat. Acad. Sci., India 28. [1943.] 73) HJO als Zwischenprod. annimmt, so kann diese Hemmung folgendermaßen als Hemmung der Bldg. des Zwischenprod. erklärt werden: (1) $J^- + \text{Oxydationsmittel} \rightarrow J_2$; (2) $J_2 + H_2O \rightleftharpoons HJO + H^+ + J^-$. In jedem Syst., in welchem die Menge von gebildetem J_2 nach Gleichung (1) nicht eine Funktion der vorhandenen Menge vom J^- ist (z. B. wenn die Menge von gebildetem J_2 dadurch begrenzt ist, daß das spezif. Oxydationsmittel durch J^- aufgebraucht ist), muß die Ggw. eines Überschusses von J^- die Bldg. der HJO nach Gleichung (2) herabsetzen. (J. biol. Chemistry 154. 381—87. Juli 1944. Berkeley, Univ. of California, Med. School, Div. of Physiol.) HESSE. 4562

W. Hadorn und K. Beer, *Weitere Untersuchungen über die Behandlung des Morbus Basedowi und der Hypertthyreosen mit Thiouracilderivaten*. Vff. besprechen die erfolgreiche Applikation von *Thiomidil-WANDER* (= *Methylthiouracil*; I) bei Basedowkranken. Da I in kleinen Dosen guten Heileffekt hat, wird es als zur Zeit bestes antithyreoidales Mittel bezeichnet. Andere Thiou racilverb., vor allem *Propylthiouracil*, sollten einer ausgedehnteren klin. Prüfung unterzogen werden. (Schweiz. med. Wschr. 77. 1104—06. 26/10. 1946. Bern, Univ., Med. Poliklinik.) R. KÖNIG. 4562

Marcel Perrault, *Die physiologischen Grundlagen der Behandlung des Diabetes mellitus mit Protaminzinkinsulin*. Übersichtsbericht an Hand von 24 Literaturangaben. (Progr. méd. 69. 489—90. 493—94. 497—98. 5/7. 1941. Paris.) BARZ. 4564

R. Boulin, *Die Behandlung des Diabetes mellitus mit Protaminzinkinsulin*. Übersichtsbericht (ohne Literaturangaben) unter Betonung der Injektionsart (subcutan, intramuskulär) u. der Injektionszeit, Vgl. von gewöhnlichem Insulin mit Protaminzinkinsulin u. Angabe der Nebenerscheinungen der Insulinbehandlung. (Progr. méd. 69. 498. 501—02. 507—08. 511. 5/7. 1941.) BARZ. 4564

Gladys E. Woodward und Francis E. Reinhart, *Der Einfluß des p_H auf die Bildung von Pyrrolidincarbonsäure und Glutaminsäure während der enzymatischen Hydrolyse von Glutathion durch Extrakte aus Rattenniere*. In *SH-Glutathion* werden bei p_H 5—9,5 durch Extrakt aus Rattennieren beide Peptidbindungen gespalten, was durch das Auftreten von *Cystein* erwiesen wird. Die Rk. verläuft am schnellsten bei p_H 7—8. — Die Spaltung der γ -Glutaminylbindung führt zur Bldg. wechselnder Mengen von *Glutaminsäure* (I) u. *Pyrrolidincarbonsäure* (II) in Abhängigkeit vom p_H des Verdauungsgemisches: bei p_H unter 6 entsteht mehr I, in mehr alkal. Gebiet überwiegt II. Beide Säuren werden durch direkte Einw. auf die γ -Glutamylbindung gebildet. (J. biol. Chemistry 145. 471—80. Okt. 1942. Newark, Del., Franklin Inst.) HESSE. 4569

Sven Moeschlin, *Ausreifungszeit, Mitosedauer und täglicher Umsatz der granulierten Leukozyten*. Mit einer experimentellen Knochenmarkbelastungsprüfung mittels *Pyruifer* konnte eine Ausreifungszeit der Granulozyten von 8—10 Tagen ermittelt werden. An Hand anderweitiger Beobachtungen bei Agranulozytosen u. einem Fall „isolierter Perniciosa des weißen Syst.“ konnte dieses Ergebnis bestätigt werden. Auf Grund der ermittelten Ausreifungszeit werden die Mitosedauer der Granulozyten auf 37 Min. u. die tägliche n. Granulozytenproduktion auf 20 Milliarden berechnet, die bei Reizzuständen um ein Vielfaches gesteigert sein kann. (Schweiz. med. Wschr. 76. 1051—53. 12/10. 1946. Zürich, Univ., Med. Klinik.) HOHENADEL. 4573

Erwin Chargaff, *Die Blutgerinnung*. Vf. bespricht an Hand des bekannten Schemas für die Vorgänge der Blutgerinnung ($\text{Prothrombin} \xrightarrow{\text{Ca}^{++}; \text{Thrombokinas}} \text{Thrombin}; \text{Fibrinogen} \xrightarrow{\text{Thrombin}} \text{Fibrin}$) die Einflüsse der verschied. Komponenten dieser Systeme an Hand zahlreicher Literaturangaben. Hiernach ist *Thrombin* sicher als ein Enzym anzu-

sehen. — Die Hemmung der Blutgerinnung kann an 5 verschied. Komponenten dieses Syst. angreifen, u. zwar sind im einzelnen folgende Rkk. möglich: 1. Rk. von *Prothrombin* mit *Dicumarol* (3,3'-Methylen-bis-4-oxycumarin), mit *Heparin* (I) in Ggw. des I-Komplements, ferner mit Salzen seltener Erden (*Nd, Pr, La, Ce, Sm*). — 2. Mit Ca^{++} können Oxalate, Citrate, Fluoride reagieren. — 3. *Thrombokinas* (vom Vf. u. in der amerikan. Literatur als *Thromboplastin* oder thromboplast. Faktor bezeichnet, der in ein in W. lösl. thromboplast. Protein u. ein in Fettlösungsmitteln lösl. thromboplast. Lipoid aufzuteilen ist) kann reagieren mit I, Protaminen u. Histonen. — 4. Mit Thrombin können reagieren: I (in Ggw. des Komplements), der Lipoidinhibitor von CHARGAFF, Hirudin, Antithrombin des Serums sowie Reduktionsmittel, wie Cystein, Glutathion, Natriumbisulfid. — 5. Mit *Fibrinogen* können reagieren: Fibrinogenase sowie Protamine. — Denkbar ist auch eine Einw. auf *Fibrin*. — Bes. eingehend wird die Literatur über I wiedergegeben. — Die Bldg. von Prothrombin hängt mit der physiol. Wrkg. von *Vitamin K* zusammen. Es werden drei verschied. Theorien über die Umwandlung von Prothrombin in Thrombin besprochen, ohne daß eine derselben als vollkommen zutreffend angesehen wird. Auch die Art, wie Thrombin die Bldg. von Fibrin bewirkt, ist noch ungeklärt. (*Advances in Enzymol.* 5. 31—65. 1945. New York, N. Y., Columbia Univ.) HESSE. 4574

K. Lenggenhager, *Verwendung von Thrombin für die Blutstillung*. Vf. hatte mit einem Thrombinpräp. (HOFFMANN-LA ROCHE) sehr gute blutstillende Effekte bes. in schwierigen Fällen. An Hand von Beispielen werden Wirkungsweise u. Applikation beschrieben. (Schweiz. med. Wschr. 76. 1333—34. 28/12. 1946. Bern, Univ., Chirurg. Klinik.)

DOSSMANN. 4574

Helene Ruckstuhl, *Die Beeinflussung des Serumeisenspiegels bei verschiedenen Formen von Eisenmangelanämien durch Ferro-Calcium „Sandoz“*. Es werden die verschied. Faktoren erörtert, die den Serumeisenspiegel beeinflussen. Zur Kennzeichnung des Eisenaushalts werden Tageskurven (6 Bestimmungen innerhalb von 24 Std.) mitgeteilt. An einigen Fällen von Eisenmangelanämien werden die günstigen Wirkungen von *Ferro-Calcium SANDOZ* (*Ferrolactobionat*, $Fe (C_{12}O_{22}H_{13})_2$, gelöst in 10%ig. *Ca-SANDOZ-Lsg.*, 1,5 mg Fe in 1 cm³ enthaltend) mitgeteilt. Als Hauptindikationen für die parenterale Fe-Therapie werden gestörte Resorption des Nahrungs-Fe u. Unterstützung der Abwehr bei akuten u. chron. schweren Infekten angegeben. (Schweiz. med. Wschr. 75. 1005—11. 17/11. 1945. Winterthur, Kantonsspital.)

R. KÖNIG. 4575

Wendell E. Ham, R. M. Sandstedt und F. E. Mussehl, *Die proteolysehemmende Substanz im Extrakt von nicht erhitztem Sojabohnenmehl und ihre Wirkung auf das Wachstum von Küken*. HAM u. SANDSTEDT (*J. biol. Chemistry* 154. [1944.] 505) fanden in nicht erhitztem Sojabohnenmehl einen Hemmkörper (I) für Trypsin. Aus dem bei pH 4 erhaltenen Extrakt kann I mit Aceton ausgefällt werden. Durch Lösen u. nochmaliges Fällen aus 70%ig. Lsg. von Aceton wird der Inhibitor weiter gereinigt. — I verzögert das Wachstum von Küken, wenn man ihn zu erhitztem Sojamehl oder zu einer anderen Proteinfraktion mit tier. Eiweiß hinzusetzt. Im ersteren Fall ist die Wrkg. von I größer. — Darminhalt von Küken, die mit rohem Sojabohnenmehl gefüttert waren, zeigt gegen über Darminhalt von Küken, deren Futter aus im Autoklaven behandeltem Sojamehl bestand, eine verzögerte proteolyt. Wirkung. Aus dem wss. Extrakt des erstgenannten Darminhaltes läßt sich I ausfällen. (*J. biol. Chemistry* 161. 635—42. Dez. 1945. Lincoln, Nebr., Agricult. Exp. Stat.)

HESSE. 4584

Rudolf Jürgens, *Der Vitamin-B-Komplex in seiner klinischen Bedeutung*. Bericht mit 122 Literaturzitaten. (Schweiz. med. Wschr. 75. 449—54. 19/5. 1945. Basel, Hoffmann-La Roche & Co. AG.)

R. KÖNIG. 4587

C. Braendli-Wyß, *Vorschlag zur Prophylaxe der poliomyelitischen Lähmung*. Vf. vertritt die Ansicht, daß eine allg. B₁-Hypovitaminose besteht. Er führt das jetzt häufige Auftreten poliomyelit. Lähmungen darauf zurück u. fordert *Vitamin-B₁*-Prophylaxe für bes. gefährdete Bevölkerungsgruppen. (Schweiz. med. Wschr. 75. 40—42. 13/1. 1945. Burgdorf, Schweiz.)

DOSSMANN. 4587

Herbert P. Sarett und Vernon H. Cheldelin, *Die Verwendung von Lactobacillus fermentum 36 für den Thiamintest*. Als biol. Probe für *Thiamin* wird die Förderung des Wachstums von *Lactobacillus fermentum* verwendet. Während in 16—18 Stdn. mit 0,005 bis 0,04 γ *Thiamin* gutes Wachstum erzielt wird, findet man keine Wrkg. der „Pyridin“- bzw. „Thiazol“-Hälften des *Thiamin*mol., sowohl einzeln als auch zusammen als auch in Ggw. von *Thiamin*. *Cocarboxylase* ist ca. 30% wirksamer als äquimol. Mengen von *Thiamin*. — Um vollständige Extraktion u. Umwandlung der *Cocarboxylase* in *Thiamin* zu erzielen, wird vorangehender enzymat. Abbau (Papain + Takadiastase) der zu untersuchenden Proben (biol. Materialien, Nahrungsmittel, tier. Gewebe) empfohlen. (*J. biol. Chemistry* 155. 153—60. Sept. 1944. Corvallis, Oreg., State Coll.)

HESSE. 4587

Vernon H. Cheldelin, Margaret Jean Bennett und Harry A. Kornberg, *Modifikationen in der Bestimmung von Thiamin mit Lactobacillus fermenti* 36. Im Anschluß an die frühere Mitt. über diese Meth. (vgl. vorst. Ref.) werden verschied. Schwierigkeiten besprochen, die sich bei dieser Arbeitsweise hauptsächlich beim Wachstum der Impfkulturen u. bei der Leerbst. ergeben. — Offenbar erhält der Organismus nach einiger Zeit die Fähigkeit zur Synth. von Thiamin. Dies kann vermieden werden durch Wachsenlassen in Ggw. von Thiamin (100facher Überschuß über die optimale Menge). Solche Kulturen sind noch nach 31 Überimpfungen für die Bestimmungsmeth. geeignet. — Niedrige Leerwerte werden erhalten, wenn das Impfmateriäl zentrifugiert, dann in steriler Salzlg. suspendiert u. wenn schließlich 1 Tropfen dieser Suspension in 25 anstatt in 10 cm³ (wie früher angegeben) verteilt wird. (J. biol. Chemistry 166. 779—80. Dez. 1946. Corvallis, Oregon State Coll.) HESSE. 4587

Eleanor G. Anderson, L. J. Teply und C. A. Elvehjem, *Einfluß der Aufnahme von Nicotinsäure auf den Gehalt an Coenzym I in Küken Geweben*. Zwischen dem Geh. der Nahrung an Nicotinsäure (I) u. dem Geh. der Muskeln an I u. Coenzym I besteht eine direkte Beziehung. Das gleiche gilt für I in Leber, wogegen der Geh. der Leber an Coenzym sich mit dem Geh. der Nahrung an I nur wenig ändert. — Herz u. Gehirn zeigen wenig oder keine Beeinflussung im Geh. an Coenzym I durch den Geh. der Nahrung an I. (Arch. Biochemistry 3. 357—62. Okt.-Dez. 1943. Madison, Wis., Univ. of Wisconsin.) HESSE. 4587

E. Claar und L. Malcangi, *Nicotinsäure und Oxalsäurespiegel des Blutes*. Behandlung von je 10 n. u. patholog. Fällen (Ikterus katarrhalis, Cirrhose, Hepatitis luetica, Cholecystitis chronica, Anaemia perniciosa, Arsenbenzol-Ikterus u. a.) mit *Nicotinsäureamid* (0,10 g/Tag intravenös über 7 Tage) ergibt: 1. Bei den Kontrollen keine wesentliche Beeinflussung des Blutoxalsäurespiegels (I); 2. bei patholog. Fällen eine Senkung des (erhöhten bzw. n.) I um ca. 25—40%, wenn die Leberzellfunktion nicht allzu sehr gestört ist. Andernfalls (z. B. bei Cirrhose u. Hepatitis luetica) wird keine bzw. nur geringfügige Wrkg. erzielt. Vf. erklären die Senkung des I mit einem aktivierenden Einfl. von Nicotinsäurepräpp. auf die (noch funktionsfähige) Leberzelle. (Folia med. [Napoli] 27. 649—51. 15/9. 1941. Napoli, Univ., Ist. di Clinica Med. Generale.) BAERTICH. 4587

P. Pinetti, *Untersuchungen über Nicotinsäure auf dem Gebiete der Dermatovenerologie* 6. Mitt. *Der Nicotinsäuregehalt normaler und pathologischer menschlicher Haut*. Mittels eines Bestimmungsverf., das aus der BANDIERSchen Meth. hervorgeht u. genau beschrieben wird, bestimmt Vf. den *Gesamtnicotinsäuregeh.* (frei u. gebunden) der n. u. kranken Menschenhaut. Der Geh. der n. Haut schwankt zwischen 0,13 u. 0,49 mg pro 100 g frischen Gewebes (Durchschnittswert = 0,27 mg%), wobei Alter, Geschlecht u. Körpergegend keine Rolle spielen. — Der Geh. der kranken Haut (die verschied. Krankheiten, die untersucht wurden, scheinen keine Unterschiede zu bedingen) an Nicotinsäure schwankt zwischen 0,10 u. 2,88 mg pro 100 g frischen Gewebes (Durchschnittswert = 1,01 mg%). Bei 50% der untersuchten Läppchen ist der Geh. der kranken höher als derjenige der gesunden Haut. — Zur Bestätigung dieser Befunde führte Vf. Unterss. an gesunden u. kranken Hautläppchen vom gleichen Individuum aus u. stellte dabei fest, daß unter solchen Versuchsbedingungen der Nicotinsäuregeh. der kranken Haut in der Mehrzahl der Fälle doppelt so hoch ist wie bei gesunder Haut. (Giorn. ital. Dermatol. Sifilol. 84. (78.) 131—45. April 1943.) BARZ. 4587

E. Kodicek, *Mindestbedarf an Nicotinsäure. Weißbrot gegen Vollkornbrot*. Der Mindestbedarf an *Nicotinsäure* (I), der zur Verhinderung der Pellagra beim Menschen ausreicht, beträgt ca. 8—10 mg täglich. Diese Menge genügt zur Vermeidung von Mangelerscheinungen nicht. Die Durchschnittskost mit gewöhnlichem Weißbrot enthält nur ca. 9 mg I täglich. Setzt man Vollkornmehl oder 85%ig. Weizenmehl in die Kost ein, so ist eine durchschnittliche Zufuhr von 12,3 mg I gesichert. (Lancet 242. 380—81. 28/3. 1942. Cambridge, Univ., u. Med. Res. Council, Dunn Nutritional Labor.) BARZ. 4587

B. L. Hutehings, J. J. Oleson und E. L. R. Stokstad, *Die Lactobacillus casei-Faktoren bei der Ernährung des Huhnes*. Als weiterer Beitrag zur Kenntnis der von den Vf. u. verschied. anderen Autoren beschriebenen Faktoren dieser Gruppe wurden Fütterungsverss. bei Hühnern mit einer Grundnahrung aus Cerelose (Glucose) 53 (%), mit A. extrahiertem Casein 22, Salzgemisch 43, Ca-Gluconat 3, Gelatine 8, Raffex (Cellulosepräp.) 4, Sojaöl 5, Cholsäure 0,25, Cystin 0,45 u. Zusätzen aller für das Huhn benötigten Vitaminfaktoren außer den zu prüfenden durchgeführt. Diese waren der *Lactobacillus casei*-Gärungsfaktor u. der synthet. *L. casei*-Leberfaktor, deren Absorptionsspektren sich nur in den Extinktionskoeff. $E_{1\text{cm}}^{1\%}$ bei 365 m μ (in 0,1n NaOH) = 130 bzw. 199 unterschieden. Unter der Annahme, daß die chromophoren Gruppen dieser beiden Faktoren gleichartig sind, entspricht das Verhältnis dieser Extinktionskoeff. dem Verhältnis der Mol.-Gewichte. Der erstgenannte Faktor würde demnach 65,4% der biol. Wirksamkeit

des letzteren besitzen. Dieses Verhältnis wurde im biol. Vers. wiedergefunden (Wachstumswrkg., Hämoglobin bldg.), soweit dessen Fehlergrenzen diese Feststellung ermöglichte. Ein Zusatz von β -Pyracin erwies sich als nicht erforderlich. (J. biol. Chemistry 163. 447—53. Mai 1946. Pearl River, N. Y., Lederle Laborr., Inc.) SCHWAIBOLD. 4587

Max Rubin und H. R. Bird, Ein Hühner-Wachstumsfaktor in Kuhdünger. 1. Mitt. Seine Nichtidentität mit früher beschriebenen Hühner-Wachstumsfaktoren. Als Beitrag zur Aufklärung der Wachstumswrkg. von Kuhdünger, über die verschied. Autoren berichtet haben, wurden Vers. mit einer Grundnahrung (Gelbmais 38 [%], Gerste 20, Alfalfamehl 3, Sojamehl 35, lösl. Butyl-Gärungsbestandteile mit 250 γ /g an Riboflavin 0,6, Knochenmehl 1,5, Kalk 1, Salzgemisch [96% NaCl, 4% MnSO₄; 4H₂O] 0,7, Vitamin A u. D enthaltendes Futteröl 0,2, 50 mg Cholin u. 1 mg Nicotinsäure je 100 g dieses Gemisches) durchgeführt, die keine Anämie, aber unternormales Wachstum verursachte. Als Zulagen wurden verschied. Stoffe geprüft (Hefe, Folsäure, Pyridoxal, Pyridoxamin, Pyracin, eine Leberfraktion, höhere Zusätze von Bestandteilen der Grundnahrung). Die Ergebnisse dieser Vers. weisen darauf hin, daß der in Kuhdünger enthaltene Wachstumsfaktor mit den in Leber, Hefe u. Gärungsrückständen enthaltenen *Lactobacillus casei*-Faktoren, den Faktoren U, R u. S, sowie mit den Vitaminen B₁₀ u. B₁₁, der synthet. Folsäure u. dem Pyracinlacton nicht ident. ist. (J. biol. Chemistry 163. 387—92. Mai 1946. Beltsville, Agricult. Res. Center, Bureau of Animal Industry.) SCHWAIBOLD. 4587

Max Rubin und H. R. Bird, Ein Hühner-Wachstumsfaktor in Kuhdünger. 2. Mitt. Die Herstellung von Konzentraten und die Eigenschaften des Faktors. (1. vgl. vorst. Ref.) Durch die vorhandenen Unters. wurde festgestellt, daß dieser Faktor in W., 50%ig. u. 95%ig. A. lösl. ist, in Chlf. u. Ae. dagegen unlöslich. In trockenem Zustand ist er gegen lstd. Erhitzen bei 100° beständig. Er wird durch Behandlung in Lsg. im Autoklaven bei 120° in 15 Min. nicht zerstört. Er ist durch Cellophan nicht dialysierbar. Durch Ansäuern (pH 3) wird er gefällt. Ein Verf. zur Konzentrierung des Faktors wurde entwickelt. Das damit erhaltene Konzentrat bewirkte bei Zusatz von 3,75—7,5 mg zu 100 g Grundnahrung optimales Wachstum. Es wurde festgestellt, daß die Wrkg. nur bei einem Futter eintritt, das prakt. frei von tier. Protein ist, nicht aber bei einem Futter, das Fischmehl enthält. Der Faktor wird durch das Huhn über das Ei auf das Küken übertragen in einem Ausmaß, daß letzteres noch ca. 6 Wochen lang bei Grundnahrung normales Wachstum aufweist. (J. biol. Chemistry 163. 393—400. Mai 1946.) SCHWAIBOLD. 4587

Oliver H. Lowry, Otto A. Bessey, Mary Jane Brock und Jeanne A. Lopez, Gehalt an Ascorbinsäure in der Nahrung, im Serum, in weißen Blutzellen und im Gesamtorganismus. Mit einer Meth. zur Schnellbest. von Ascorbinsäure (I) in den weißen Zellen (0,1 cm³ Blut) wurden an 100 n. Erwachsenen, die über 8 Monate in 4 Gruppen eine tägliche Zufuhr von 8, 23 bzw. 78 mg (8 mg in der Grundnahrung sowie entsprechende Zulagen) bzw. eine n. Nahrung mit 78 mg I erhielten, Unters. durchgeführt. Die weißen Zellen der beiden ersten Gruppen enthielten im Mittel 12 mg% I, die der beiden anderen 25 mg%. Der I-Geh. des Serums der ersten betrug im Mittel 0,2 mg%. Nach 8 Monate dauernder Zufuhr von 8 mg I täglich wurden durch Zufuhr großer Mengen im Mittel 1800 mg gespeichert. Da die Zunahme der Konz. in den weißen Blutzellen dieser Speicherung parallel ging, kann sie als brauchbares Maß für die I-Konz. im Gesamtorganismus angesehen werden. Der n. Erwachsene enthält demnach ca. 4 g I. (J. biol. Chemistry 166. 111—19. Nov. 1946. New York, Public Health Res. Inst. of the City, Div. of Nutrit. and Physiol.) SCHWAIBOLD. 4587

Hazel C. Murray und Agnes Fay Morgan, Kohlenhydratstoffwechsel beim Meerschweinchen mit Ascorbinsäuremangel unter normalen und anoxischen Bedingungen. Auf eine Reihe von Unters. anderer Autoren über Zusammenhänge von Ascorbinsäure (I) u. Kohlenhydrat-Stoffwechsel (Glucosetoleranz, Glykogengeh., Verh. der Nebennieren usw.) wird hingewiesen, wobei festgestellt wird, daß sich aus diesen Befunden noch kein klares Bild ergibt. In eigenen Unters. wurde festgestellt, daß Mangeltiere nach Glucosezufuhr mehr Blutzucker u. wahrscheinlich weniger Glykogen in Leber u. übrigen Körper enthalten als n. Tiere. Die Resorption im Darm ist bei ersteren unvollständiger. Hungernde Mangeltiere vermögen bei 349 mm Druck den Blutzucker oder seine Erhöhung sowie die Glykogenvorräte besser aufrecht zu erhalten als die Vergleichstiere. Hungernde Mangeltiere haben bei n. Druck weniger Kohlenhydratvorräte als bei Unterdruck, was bei n. Tieren nicht der Fall ist. Bei Mangeltieren sind die Nebennieren erheblich vergrößert. Der Fettgeh. von Leber u. Gesamtorganismus war bei Vers.- u. Vergleichstieren nicht verschieden u. wurde durch Anoxie nicht beeinflusst außer einer Erhöhung in der Leber bei beiden Gruppen. Der O₂-Verbrauch wurde durch I-Mangel nicht verändert, u. ein Einfl. auf die Schilddrüse wurde nicht beobachtet. Die Befunde sind eine Stütze für die Theorie, daß bei I-Mangel eine übermäßige Aktivität des adrenomedullären Mechanismus (verminderte

Glykogenbildg., erhöhter Blutzucker) u. eine entsprechende kompensator. Überaktivität des adrenocorticalen Mechanismus (Vergrößerung der Nebennieren, Dehydratation u. Glykogenbildg. bei Anoxie) vorliegen. (J. biol. Chemistry 163. 401—10. Mai 1946. Berkeley, Univ., Dep. of Home Economics.) SCHWABOLD. 4587

Hendrik Dam, *Vitamin K, seine Chemie und Physiologie*. Übersichtsbericht über Arbeiten des Vf. (z. B. C. 1942. I. 1155) sowie anderer Autoren. Vitamin K (I), das auf die blutkoagulierenden Enzyme wirkt, wird häufig als „antihämorrhag.“ Vitamin bezeichnet. Abzulehnen ist die Bezeichnung als d a s antihämorrhag. Vitamin. Die zunächst bei Küken beobachtete Erkrankung wegen Mangel an I kann experimentell durch eine bestimmte Diät erzeugt werden, u. es kann die Wrkg. der I-haltigen Naturstoffe (vor allem grüne Blätter sowie gewisse Darmbakterien) an den Versuchstieren geprüft werden. Vitamin K₁ wurde als *Phyllochinon* = 2-Methyl-3-phytylnaphthochinon-(1.4) erkannt. Es werden weitere Naphthochinone mit I-Wrkg. (vor allem Vitamin K₂, bei welchem der Phytolrest durch eine andere Seitenkette ersetzt ist) beschrieben. Ausführlich werden die Erscheinungen bei Mangel an I (Störung der Leberfunktion; gesteigerte Blutungstendenz) beschrieben. (Advances in Enzymol. 2. 285—324. 1942. Kopenhagen, u. Rochester, N. Y., Univ. of Rochester.) HESSE. 4587

Minerva Morse, Frederic W. Schlutz, Donald E. Cassels, Bethana Bucklin und Jeanne Miller, *Eine Analyse der körperlichen Leistungsfähigkeit von zwei Gruppen älterer Knaben*. Die auf dem Tretrad weniger leistungsfähige (2—4 Min.) Gruppe zeigte eine raschere Steigerung der Atmung als die leistungsfähigere (4—5 Min.), sie erreichte den Grenzwert früher, die Lungenventilation war stärker, die O₂-Ausnutzung u. der O₂-Verbrauch je kg Körpergewicht waren etwas geringer, u. der R.-Q. der ausgetmeten Luft erreichte den Wert von > 1,0 früher (früherer Anstieg der Milchsäure); ferner nahmen die Konz. von Lactat, Protein u. Phosphat im Blut etwas stärker zu. (J. biol. Chemistry 140. 94—95. Juli 1941. Chicago, Univ., Dep. of Pediatrics.) SCHWABOLD. 4595

E. J. Witzemann, *Eine vereinheitlichte Hypothese über die gegenseitige Ergänzung von Kohlenhydratabbau und Fettabbau*. Nach übersichtlicher Zusammenstellung der über den Abbau von Kohlenhydraten u. von Fetten bekannten Tatsachen bietet Vf. eine Hypothese über die gegenseitige Ergänzung des Abbaues der beiden Substanzen. (Advances in Enzymol. 2. 265—84. 1942. Madison, Wis., Univ. of Wisconsin, Dep. of physiol. Chem.) HESSE. 4596

Beard, *Creatine and Creatinine Metabolism*. London: Chapman & Hall. 1946. (376 S. m. Bibl.) s. 24.—, Ch. de Duva, *Glucose, Insuline, Diabète*. Paris: Masson & Cie. 1946. (412 S. m. 50 Fig. u. 30 Karten.) fr. 600.—

Pierre Fredericq, *Données récentes sur la coagulation du sang*. Paris: Masson & Cie.; Liège: Editions Descer. 1946. (64 S.) fr. 140.—

René S. Mach, *Les troubles du métabolisme du sel et de l'eau*. Lausanne: F. Roth; Paris: Masson. 1946. fr. 28.—

E₆. Pharmakologie. Therapie. Toxikologie. Hygiene.

H. Hurst, *Grundlagen der insektiziden Wirkung als Führer zu den Beziehungen zwischen Arzneimittelwirksamkeit und Phasenverteilung*. Ausführlicher Übersichtsbericht, u. a. enthaltend: Beziehungen zwischen Arzneimittelkonz. u. biol. Aktivität, Mechanismus des Arzneimittelzutritts, physikal.-chem. Veränderungen in der Oberhautstruktur, Trägerwrkg., biol. Wirksamkeit von Mitteln, die als äußeres 2-dimensionales Syst. angewandt werden, pharmakol. Wrkg. in Beziehung zu fundamentalen biol. Erscheinungen. (Trans. Faraday Soc. 39. 390—412. Dez. 1943. Cambridge, Univ., Dep. of Colloid Science, u. London, Imperial Coll. of Science and Technology.) R. KÖNIG. 4600

Henry Mellwain, *Beziehungen zwischen in vivo- und in vitro-Wirkungen chemotherapeutischer Mittel*. Vf. wägt die in vivo- u. in vitro-Wrkg. verschied. chemotherapeut. Mittel gegeneinander ab u. vertritt die Auffassung, daß beide Prüfungsmethoden nebeneinander notwendig sind, da der Beziehung Wirt-Parasit-Arzneimittel besondere Bedeutung zukommt. (Trans. Faraday Soc. 39. 359—67. Dez. 1943. Sheffield, Univ., Dep. of Bacterial Chem.) R. KÖNIG. 4600

H. R. Ing, *Chemische Konstitution und pharmakologische Wirkung*. Übersichtsbericht. Enthält u. a. folgende Abschnitte: Heilmittel verschied. Struktur u. ähnlicher pharmakol. Wirkung, Heilmittel ähnlicher Struktur u. verschied. pharmakol. Wrkg., stereochem. Spezifität, homologe Reihen. (Trans. Faraday Soc. 39. 372—83. Dez. 1943. London, Univ. Coll.) R. KÖNIG. 4600

P. Ponthus und D. Orsoni, *Bestimmung der mittleren Einheitsdosis mit Hilfe der Erzeugung einer Röntgendumatitis*. Es werden zwei Verf. angegeben zur Best. der Grenzdosis, die nötig ist, um mit Röntgenstrahlen die erste Erscheinung von Hitzebläschen zu erhalten. Diese dient zur Festlegung einer Einheitsdosis. Bei der einen Meth. wird so lange

die Frequenz der Röntgenstrahlen gesteigert, bis die Schwelle der Hautentzündung erreicht ist; diese Meth. bietet für den Kranken Unannehmlichkeiten. — Das zweite Verf. besteht in einer Kalkulation des mittleren Wiederherstellungsfaktors. Dieser berechnet sich aus der partiellen Strahleneinheit, die zur Erzeugung einer Hautrötung nötig ist, u. der Anzahl der Bestrahlungen, die eine Hautentzündung hervorrufen würden. Man bleibt nach dieser Meth. bei der Röntgentherapie unterhalb der Dosis, die eine Hautentzündung hervorrufft. (J. Radiol. Electrol. 26. 307—08. 1944/45. Lyon, Fac. de Méd.) HEERDT. 4601

J. Lederer und **R. Bogaert**, *Die Resorption des Eisens aus eisenhaltigen Wässern*. Bei einer Anzahl von Versuchspersonen wurde vor, sowie 2, 4 u. 6 Std. nach Aufnahme von 1 Liter W. (aus 3 verschied. Quellen von Spa) mit $FeCO_3$ -Geh. (24—225 mg Fe/Liter) das Serum Eisen bestimmt. Es wurden Steigerungen bis zu 171% festgestellt, wodurch bestätigt wurde, daß das Fe der Quellen von Spa bis zu 60% im Organismus ausgenutzt wird. (Arch. med. Hydrologie 17. 125—26. Juli 1939.) E. LEHMANN. 4603

H. J. Wespi, *Abnahme der Taubstummheit in der Schweiz als Folge der Kropfprophylaxe mit jodiertem Kochsalz*. Vf. bringt ausführliche Unterlagen über den Zusammenhang von Kropfprophylaxe u. Taubstummheit (T.). Die Abnahme von T. in der Schweiz fällt zeitlich genau mit der Einführung des jodierten Kochsalzes zusammen. (Schweiz. med. Wschr. 75. 625—29. 14/7. 1945.) DOSSMANN. 4606

Justus Schneider, *Hypochlorämischer Symptomenkomplex, Ileus und Kochsalztherapie*. Vf. weist auf die Bedeutung der NaCl-Therapie bei Ileus hin, die nach seiner Meinung zu wenig Eingang in die Medikation gefunden hat. Bei jedem Ileus wird eine Hypochlorämie beobachtet. Aber auch der Symptomenkomplex der Hypochlorämie weist so große Ähnlichkeit mit dem paralyt. Ileus auf, daß die Frage nach dem Zusammenhang auftritt. Zufuhr 9% ig. NaCl-Lsg. i. v. prae u. post operationem wirkt beim akuten mechan. u. paralyt. Ileus günstig. Die Mortalität wird gesenkt. Nach oder während der Injektion tritt subjektive u. objektive Besserung ein, so daß Operation versäumt werden kann. Gegenindikation: Nephritis. (Med. Klin. 41. 453—55. Okt. 1946. Fulda, Günter-Groenhoff-Krankenhaus.) MASSMANN. 4606

H. Fischer und **P. Huber**, *Die Wirkung des Alkaloids Delphinin auf das Dickdarmepithel der weißen Maus*. Je nach Reaktionslage des Tieres, die überdies noch durch bestimmte Vitalfarbstoffe beeinflusst werden kann, ist die Wrkg. verschieden. Meistens erfolgt eine sehr starke Förderung der Schleimabgabe aus den Becherzellen. Manchmal wird jedoch die Schleimabgabe blockiert, während die Neubldg. des Schleims in bereits entleerten Zellen oder in latent gebliebenen ungestört weiter geht. Gelegentlich sind Sekretion u. Restitution behindert u. kommen erst mit einer Phasenverschiebung von Stunden in Gang. (Helv. physiol. pharmacol. Acta 2. C 38—43. 1944. Zürich, Univ., Pharmakol. Inst.) HELLMANN. 4607

K. G. Wakim, **Paul N. Harris** und **K. K. Chen**, *Die Wirkungen von Senecionin auf den Affen*. Vff. berichten über Verss. an 4 Rhesusaffen, die intravenös Senecionin (Alkaloid aus verschied. Arten von *Senecio*) erhalten hatten. Bei 3 Tieren wurde ausgedehnte Nekrose der Leber sowie bei allen Tieren fettige Degeneration der Nieren festgestellt. Außerdem wurde Verlängerung der Prothrombinzeit u. fortschreitende Erhöhung des Serumbilirubins beobachtet. (Vgl. C. 1941. I. 404.) (J. Pharmacol. exp. Therapeut. 87. 38—41. Mai 1946. Indianapolis, Ind., Univ., Med. Center, u. Lilly Res. Labor.) R. KÖNIG. 4608

Mareel Porcher, *Die auf den Verdauungstraktus des Meerschweinchens ausgeübte Wirkung vom flüssigen Extrakt der Rinde von Angostura und seinen Alkaloidbestandteilen, besonders dem Cusparin*. Der fl. Extrakt der Rinde von *Angostura* ruft in einer Verdünnung 1:1000 an den verschied. Teilen des isolierten Verdauungsapp. vom Meerschweinchen eine deutliche Verstärkung der Kontraktionsamplituden der glatten Muskulatur hervor. Eine analoge Wrkg. wird mit den Lsgg. der Gesamtalkaloide u. des *Cusparins* erhalten. Obgleich letztere auf den Tonus nur eine sehr schwache Wrkg. ausüben, erzeugt der fl. Extrakt eine Erhöhung des Tonus mit darauffolgendem Abfall. (Ann. pharmac. franç. 3. 140—43. Juli/Dez. 1945.) R. KÖNIG. 4608

S. R. Christophers, *Der Zellstoffwechsel des Malariaparasiten in Beziehung zur Wirkungsweise der Antimalariamittel*. Der Atmungsstoffwechsel verschied. Plasmodienarten scheint von einem Hydrogenase-Cytochromoxydase-Syst. abzuhängen. Dieser Stoffwechsel wird gehemmt von Alkaloiden u. alkaloidähnlichen Stoffen einschließlich *Chinin*, *Plasmochin* u. *Atebrin*. Der bas. Charakter dieser Verbb. spielt hierbei eine größere Rolle als ihre Molekularstruktur. (Vgl. C. 1943. II. 246.) (Trans. Faraday Soc. 39. 333—39. Dez. 1943. Cambridge, Univ., Dep. of Zoology.) R. KÖNIG. 4610

E. M. Lourie, *Die Blut-Hirn-Schranke und Rückenmarksflüssigkeit in Beziehung zur Wirksamkeit der Schlafkrankheitsmittel*. Die Wirksamkeit von Arzneimitteln ist bedeutend erschwert, wenn im 2. Stadium der Schlafkrankheit einige Trypanosomen den Weg in

die Gehirnschubstanz gefunden haben. Vf. erläutert den Begriff „Blut-Hirn-Schranke“ u. bespricht die Faktoren, die gewissen Substanzen die Fähigkeit verleihen, in diese einzudringen u. in der Rückenmark-Fl. zu erscheinen. 1 Tabelle enthält die Formeln der bekanntesten Mittel gegen Schlafkrankheit. (Trans. Faraday Soc. 39. 340—48. Dez. 1943. Liverpool, School of Tropical Med.) R. KÖNIG. 4610

Harold King, *Chemische Struktur von arsenhaltigen Mitteln und die Arzneimittelwiderstandsfähigkeit der Trypanosomen*. Ausgehend von der Entdeckung EHRLLICHS, daß es arzneimittelresistente Stämme von Trypanosomen gibt, teilt Vf. eigene Beobachtungen mit, wonach die Anwesenheit der Gruppe —As=As— Wirksamkeit gegen Trypanosomen verleiht, obwohl die Verb. Carboxylgruppen enthalten, die nach früheren Unters. von GOUGH u. KING (J. chem. Soc. [London] 1930. 669) keine Heilwrkg. bei den experimentellen Trypanosomenkrankungen der Maus haben sollen. Vf. teilt seine Erfahrungen mit verschied. As-haltigen Mitteln an n. u. resistenten Stämmen mit. (Trans. Faraday Soc. 39. 383—89. Dez. 1943.) R. KÖNIG. 4610

Quintino Mingoja, *Antibakterielle Chemotherapie. Halbjahresbericht Juli bis Dezember 1939*. Literaturübersicht über die Therapie mit Sulfonamiden. — 265 Zeitschriftenzitate. (Arquivos Biologia 24. 49—64. März 1940.) BARZ. 4610

Irving M. Klotz, *Die Wirkungsweise der Sulfonamide*. Die bakterioostat. Wrkg. der Sulfonamide wird vom Vf. auf eine reversible Verb. zwischen der bas. Form des Arzneimittels u. der neutralen Form des Proteins zurückgeführt, wobei sich eine quantitative Erfassung der Vorgänge mit Hilfe des Massenwirkungsgesetzes ermöglichen läßt. Es werden Gleichungen abgeleitet, die die Wirksamkeit des Arzneimittels zur Säureionisationskonstante des Sulfonamids u. zum p_H der Lsg. in Beziehung bringen. Unter dem gleichen Gesichtspunkt wird die Zugabe von *p*-Aminobenzoesäure, die die Sulfonamidwrkg. aufhebt, betrachtet. An Hand von Kurven wird eine gute Übereinstimmung der errechneten u. experimentell gefundenen Werte dargelegt. (J. Amer. chem. Soc. 66. 459—64. März 1944. Northwestern Univ., Chem. Labor.) R. KÖNIG. 4610

Willy Bachmann, *Betrachtungen zur Wirkung der Sulfonamide*. Vf. betrachtet die Wrkg. der Sulfonamide (I) bes. im Hinblick auf ihren Geh. an S. Das I-Mol. wird im Körper in seine Bestandteile zerlegt, die einzeln biol. wirksam werden. S wirkt zentrifugal u. bringt die Giftstoffe an die Peripherie. Der Prozentgeh. von S wird von der CIBA wie folgt angegeben: *Cibazol*, Mol.-Gew. 255,2 S = 25%; *Protosil r*, Mol.-Gew. 291, S = 10,41%; *Protosil u*, Mol.-Gew. 172, S = 18,6%; *Dagenan*, Mol.-Gew. 249, S = 12,85%. Die spezif. S-Wrkg. sollte bei jeder Indikation berücksichtigt werden. (Schweiz. med. Wschr. 76. 1338—39. 28/12. 1946. Vevey.) DOSSMANN. 4610

R. H. Silber und **I. Clark**, *Faktoren, die die Erhaltung der Blutkonzentrationen von Sulfonamiden beeinflussen*. Die Sulfonamide (I) müssen bekanntlich zur Erhaltung therapeut. wirksamer Konz. im Blut mehrmals täglich angewendet werden. Da gefunden wurde, daß gewisse I jedoch länger im Körper zu verbleiben vermögen, haben Vff. diese Verhältnisse an Ratten näher untersucht. Obwohl *Sulfachinoxalin* (II) bis zu 90% vom Plasma der Ratte gebunden wird, wurden noch 30% einer oral gegebenen Dosis im Magen nach 24 Std. gefunden. *N*-Acetylsulfachinoxalin u. *6*-Aminosulfachinoxalin wurden zwar vom Plasma wie II gebunden, ergaben aber nach oraler u. intravenöser Zufuhr keine bemerkenswerten Effekte. *3-Oxysulfachinoxalin* wurde langsam durch den Darm ausgeschieden. Die Konz. von *Sulfadiazin* u. II wird im Blut aufrechterhalten, wenn nach oraler Gabe keine Nahrung verabreicht wird. Weiterhin wurde die Resorption der I in verschied. Darmabschnitten näher untersucht. (Arch. Biochemistry 10. 9—18. 1946. Rahway, N. J., Merck Inst. for Therapeutic Res.) R. KÖNIG. 4610

I. J. Greenblatt und **A. P. Greenblatt**, *Die Wirkungen von Sulfaguandin auf Urobilinogen und Urobilinstoffwechsel*. An 8 ♂ erwachsenen Versuchspersonen wurde die Ausscheidung von Urobilin u. Urobilinogen im Stuhl u. Urin vor u. nach der Zufuhr von *Sulfaguandin* bestimmt. Bei 6 Personen zeigte sich eine deutliche Abnahme der Ausscheidung nach Applikation der Sulfonamide. (Arch. Biochemistry 7. 87—90. Juni/Aug. 1945. Brooklyn, N. Y., Beth El Hosp.) R. KÖNIG. 4610

Simon Black, **Ralph S. Overman**, **C. A. Elvehjem** und **Karl Paul Link**, *Die Wirkung von Sulfaguandin auf das Rattenwachstum und Plasmaprothrombin*. Es wurde gefunden, daß die Gewichtszunahme junger Ratten durch *Sulfaguandin* (I) reduziert wird, u. zwar von ca. 25 g bei n. Tieren auf ca. 9 g pro Woche. Außerdem entsteht eine Hypoprothrombinämie. *p*-Aminobenzoesäure u. ein bestimmter Bestandteil im Leberextrakt vermögen diese Wirkungen aufzuheben, während *Vitamin K* nur den Prothrombineffekt beseitigt. Diskussion der Ergebnisse. Ein neues Sulfonamid, *Sulfasuccidin* (*Succinylsulfathiazol*) hat auf das Wachstum der Ratte den gleichen Einfl. wie I (vgl. C. 1942. II. 1027). (J. biol. Chemistry

145. 137—43. Sept. 1942. Madison, Univ. of Wisconsin, Coll. of Agricult., Dep. of Biochem.) R. KÖNIG. 4610

A. E. Axelrod, M. D. Bosse, Paul Gross und Helen Gregg, *Die toxischen Wirkungen von Sulfaguandin und Sulfasuccidin und ihre Therapie bei Ratten, die gereinigte Kost erhalten*. Es werden die schädlichen Wirkungen von Sulfaguandin (I) u. Sulfasuccidin auf Wachstum, Aussehen u. Blutbildg. bei Ratten näher untersucht. *p*-Aminobenzoesäure u. Biotin (II) zeigen keine wachstumsfördernden Effekt bei Ratten, die 1% I erhielten. Wachstum war festzustellen bei Anwendung von Leber-Noritelat u. II bei Ratten, die 0,5% I erhielten, während nur teilweise Wirksamkeit bei den Tieren mit 1% I zu beobachten war. Die Leukopenie bei den Tieren, die Sulfonamide erhalten haben, wurde mit Leber oder Leber-Noritelat + II geheilt. *Methylacetamid* besitzt leukopoet. Wirksamkeit, da es direkt auf das Knochenmark einwirkt. (Arch. Biochemistry 7. 91—101. Juni/Aug. 1945. Pittsburgh, Pa., Western Pennsylvania Hosp.) R. KÖNIG. 4610

Bernard Fey und Pierre Barbellion, *Die Sulfonamide in der Urologie*. Übersichtsbericht an Hand einiger Literaturangaben. (Rev. Chirurgie 60. 73—86. Jan.-März 1941.)

BARZ. 4610

Hellmuth Winkler, *Experimentelle und klinische Untersuchungen zur Wirksamkeit lokal angewandter Sulfonamide bei unspezifischem Fluor genitalis*. Es wurden insgesamt 265 Frauen behandelt u. 4 Monate nach Abschluß der Therapie befragt. Im Vgl. zu der früher üblichen Therapie mit der Heilungsziffer 36% betrug diese nach lokaler Sulfonamid-anwendung unter Zusatz von Lapisbad 71%, die Zahl der Besserungen 24%. Nicht geheilt wurden früher 45%, jetzt 5%, außerdem läßt sich die Behandlungsdauer auf mehr als die Hälfte abkürzen. *Cibazol* u. *Marfanil-Prontalbin* waren mit Lapisbad am wirksamsten. Bei 117 Fällen waren die Sulfonamide in folgender gradueller Abstufung wirksam: *Globucid*, *Cibazol-Streupulver*, *Devegan-Eleudron*, *Marfanil*, *Cibazol-Reinsubstanz*. (Schweiz. med. Wschr. 75. 1102—05. 15/12. 1945. Marburg/Lahn, Univ., Frauenklinik.)

DOSSMANN. 4610

I. Vivarelli und L. Olivetti, *Änderungen der serologischen Reaktionen auf Lues bei sulfonamidbehandelten Personen*. Unters. des Verh. der serolog. Rkk. auf Syphilis bei 500 Patienten, die verschied. Sulfonamide erhielten. Ferner Unters. in vitro, um etwaige serolog. Veränderungen in Ggw. von einfachen Blutmidlsgg. oder von Sulfonamiden mit Zusatz von frischem Blut festzustellen. Für jede Blutprobe 4 serolog. Rkk.: WASSERMANN-Rk. (mit 2 Antigenen), MEINICKE-Rk. (M.K.R. II), KAHN-Rk. u. die Citochol-Reaktion. Die Sulfonamide waren: *Streptosil-Thiazol* (2-*p*-Aminophenylsulfonamido-4-methylthiazol), *Mikrolan-Thiazol* (Thiazolyl-2-sulfanilamid) u. *Thioseptal* (*p*-Aminobenzol-sulfonamidopyridin). Dosis: 4—8 g täglich, durchschnittlich 2 Tage lang. Die serolog. Rkk. wurden vor, gleich nach Verabreichung u. 24, 48, 72 Stdn. danach angestellt. Vff. glauben, daß die Sulfonamide imstande sind, eine Beschleunigung oder eine Verstärkung der Positivität der serolog. Syphilis-Rkk. herbeizuführen. Jedoch sind diese Erscheinungen unspezif., weil sie vorübergehen u. auch bei nichtluet. Menschen auftreten. Möglicherweise sind die beobachteten Erscheinungen der Wrkg. der Sulfonamide auf das reticulo-endotheliale Syst. oder tox.-hepatorenenalen Faktoren, die durch die Sulfonamide selbst hervorgerufen werden, zuzuschreiben. (Giorn. ital. Dermatol. Sifilol. 84. (78.) 218—34. April 1943.)

BARZ. 4610

Ch. Lenormant und P. Wilmoth, *Die Anwendungen der Sulfamidtherapie in der Chirurgie*. (Vgl. C. 1941. II. 2338.) Vff. geben einen zusammenfassenden Bericht über die therapeut. Anwendung von 1162 F u. anderen Sulfonamiden bei Wundfieber infolge verschiedenartiger Verletzungen, ihre prophylakt. Anwendung bei Operationen in infiziertem Milieu u. ihre Anwendung bei chirurg. Infektionen nichttraumat. Natur. (Rev. Chirurgie 60. 33—53. Jan.-März 1941.)

BARZ. 4610

Clovis Vincent, M.-R. Klein und A. Samain, *Gegenwärtige Erfahrungen mit der Sulfamidtherapie in der neurochirurgischen Abteilung des „Hôpital de la Pitié“*. 6 Fälle, meist Kriegsverletzungen. Angewandt wurden 1162 F (Applikation ganz verschieden) u. *Daganan* (fast ausschließlich oral, nur vereinzelt intramuskulär). Die Sulfonamide wurden prophylakt. angewandt bei Wundfieber nach Schädel-Gehirn-Verletzungen u. therapeut. bei infizierten Schädelwunden u. Meningitiden als Folge davon. Dosierung: 8 bzw. 12—15 g täglich. Hämaturie u. Hämoglobinurie traten nur auf, wenn neben den Sulfonamiden noch MgSO₄ gegen die intrakranielle Hypertensie verabreicht wurde. Etwa auftretende Nebenerscheinungen (Appetitträgheit, Erbrechen u. dgl.) verschwanden 2 Tage nach Unterbrechung der Sulfonamidgaben. (Rev. Chirurgie 60. 54—72. Jan.-März 1941.)

BARZ. 4610

R. Legroux, *Das Sulfamid in der Wundtherapie*. Übersichtsbericht über Kriegswunden, ihre Bakteriologie u. die antibakterielle Wrkg. des Sulfonamids 1162 F u. seine Verwendung (vor allem Dosierung) in der Wundtherapie. (Rev. Chirurgie 60. 18—32. Jan.-März 1941.)

BARZ. 4610

Konrad Meier, *Das Sulfadimethylpyrimidin (Diazil) in der Kinderheilkunde*. Das Sulfadimethylpyridin, Diazil (I) hat sich in der Kinderheilkunde bewährt u. steht in seiner Wrkg. anderen Sulfonamiden nicht nach. Es zeigt gute Verträglichkeit u. prakt. keine Nebenwirkung. In einigen Fällen, z. B. bei Meningokokken-Meningitiden, wurde mit Erfolg eine Kombinationstherapie eingeschlagen; I wurde abwechselnd mit *Cibazol* oder mit *Haptocil* verabreicht. (Schweiz. med. Wschr. 75. 1097—1102. 15/12. 1945. Bern, Univ., Kinderklinik.) DOSSMANN. 4610

C. Levaditi und A. Vaisman, *Die therapeutische Wirkung von oral gegebenem Penicillin*. Penicillin wird bei oraler Zufuhr ausreichend resorbiert, um die Staphylokokkeninfektion der Maus zu heilen u. bei syphilit. Kaninchen eine therapeut. Wrkg. auszuüben. (C. R. Séances Soc. Biol. Filiales 139. 1080—81. Dez. 1945. Inst. Alfred Fournier, u. Labor. Roussel.) K. MAIER. 4611

W. Löffler und R. Heggin, *Klinische Erfahrungen mit Penicillin in der inneren Medizin*. Vf. bespricht unter weitgehender Heranziehung der amerikan. Literatur die Grundlagen der Penicillin-Therapie u. beschreibt eingehend 51 eigene Fälle. Gute Ergebnisse wurden erzielt bei Staphylokokken- u. Streptokokkeninfektionen, auch die Endocarditis lenta sprach in einigen Fällen gut an. Penicillin ist vor allem auch geeignet zur Beeinflussung sulfonamidresistenter Stämme. (Schweiz. med. Wschr. 75. 425—35. 19/5. 1945. Zürich, Univ., Med. Klinik.) R. KÖNIG. 4611

S. Moeschlin und B. Frey, *Versuche über eventuelle Nebenwirkungen des Penicillins auf Blut und Knochenmark*. Bei Meerschweinchen u. Mäusen konnten bei weit über der therapeut. Dosis liegender Penicillin(I)-Verabreichung keine tox. Nebenwirkungen des I auf das Blutbild oder das blutbildende Syst. festgestellt werden. Auch die Mitosetätigkeit des Knochenmarks scheint selbst mit I-Mengen, die an die tödliche Dosis heranreichen, nicht beeinflusst zu werden. (Schweiz. med. Wschr. 76. 530—31. 15/6. 1946. Zürich, Univ., Med. Klinik.) DOSSMANN. 4611

C. Levaditi und A. Vaisman, *Penicillin bei der Tetanusinfektion der Maus*. Penicillin hatte bei Mäusen, die mit *Cl. tetani*-Kulturen, auch mit toxinfreien, infiziert worden waren, keine therapeut. Wirkung. (C. R. Séances Soc. Biol. Filiales 139. 1079—80. Dez. 1945. Inst. Alfred Fournier, u. Inst. d'hygiene.) K. MAIER. 4611

J. H. Quastel, *Wirkungen der Narkotica und von Benzodrin auf die Stoffwechselprozesse im Zentralnervensystem*. Zusammenfassender Bericht. (Trans. Faraday Soc. 39. 348—59. Dez. 1943. Harpenden, Herts., Agricult. Res. Council, Unit of Soil Enzyme Chem., Rothamsted Exp. Stat.) R. KÖNIG. 4621

J. la Barre und O. Vesselovsky, *Zur Wirkung der Barbitursäurederivate auf die Pankreassekretion*. Veronal u. Nembutal haben beim Kaninchen verschied. Wirkungen auf die Pankreassekretion (Vermehrung oder Verminderung). Beim Hunde führt die Anwendung von Barbitursäurederiv. zu einer Anregung der Sekretion. Diese Erscheinung bleibt bei Hunden, die ihrer oberen Nervenzentren beraubt sind, bestehen, desgleichen nach einer Vagotomie. — Diskussion der Ergebnisse. (Bull. Acad. roy. Méd. Belgique [6] 6. 166—86. 1941.) R. KÖNIG. 4621

Paul Chauchard, Henriette Mazoué und Raoul Lecocq, *Der Determinismus der Cardiazolepilepsie und die physiologischen Grundlagen der krampferzeugenden Komatherapie*. Bericht über die krampferzeugenden Eigg. des Cardiazols u. seine Verwendung bei der sogenannten Komatherapie. (Ann. pharmac. franç. 3. 143—49. Juli/Dez. 1945. École des Hautes-Études, Labor. de Neurophysiol., u. Hôpital de Saint-Germain-en-Laye.) R. KÖNIG. 4628

C. Heymans, *Einfluß von Tubocurarin auf den Blutkreislauf*. Langsame intravenöse Injektion einer kleinen Dosis von Tubocurarin (Intocoxtrin; I) erzeugt keinen bzw. nur schwachen Abfall im arteriellen Blutdruck, obgleich die neuromuskuläre Lähmung vollständig ist. Schnelle Injektion von I erzeugt manchmal einen momentanen Abfall im allg. Blutdruck. Ephedrin läßt diese Erscheinungen wieder verschwinden. Schnelle intravenöse Injektion einer erhöhten Menge von I führt zu einem starken Abfall des Blutdrucks, der durch Ephedrin oder Prostigmin nicht beseitigt werden kann. Letzteres vermag die Wrkg. von I aufzuheben, jedoch beruht dieser Antagonismus nicht auf einem Einfl. von I auf die Cholinesterase. — Diskussion. (Bull. Acad. roy. Méd. Belgique [6] 11. 286—306. 1946.) R. KÖNIG. 4630

Harriet M. Maling und Otto Krayer, *Die Wirkung der Erythrophleumalkaloide auf das isolierte Säugetierherz*. Die Erythrophleumalkaloide sind Ester von Di- oder Monomethylaminoäthanol mit tricycl. Säuren, die bei der Dehydrierung 1.7.8-Trimethylphenanthren liefern. Vf. berichten über Verss. am isolierten Hundeherz mit Cassainhydrochlorid, Norcassaindihydrochlorid, Erythrophleinsulfat u. Couminginhydrochlorid. Sämtliche Alkaloide führen bei genügend hoher Dosis zu Veränderungen bzw. Unregelmäßigkeiten der Herz-tätigkeit. Erythrophleinsäure ist frei von einer charakterist. Wrkg. auf das Herz, selbst

in einer 100 mal höheren Dosis als Erythrophleinsulfat. (J. Pharmacol. exp. Therapeut. 86. 66—78. Jan. 1946. Boston, Harvard Med. School, Dep. of Pharmacol.) R. KÖNIG. 4630

G. Nylin, *Digitalis- und Strophanthustherapie*. Kasuist. unterbautes Übersichtsreferat. (Cardiologia [Basel] 7. 281—303. 1943. Stockholm, Krankenhaus Sabbatsberg.)

JUNG. 4630

Ake Edlén, *Gynergenbehandlung von Magen- und Darmgeschwüren und ihre theoretische Bedeutung*. Nach Ansicht des Vf. wird das Ulcusleiden auf eine konstitutionell bedingte Empfindlichkeit für Adrenalin oder Sympathicusreizung zurückgeführt. Auf Grund dieser Hypothese wurden Verss. mit Gynergen (SANDOZ; Ergotamintartrat), das schon in relativ kleiner Gabe die Gewebe weniger empfindlich für Adrenalin u. Sympathicusreizung macht, mit gutem Erfolge durchgeführt. Dosierung: täglich 2 mal $\frac{1}{2}$ —1 Tablette ($\frac{1}{2}$ bis 1 mg) per os oder sublingual nach dem Essen, 7—10 Tage lang. (Schweiz. med. Wschr. 75. 444—45. 19/5. 1945. Lund, Schweden, Univ., Med. Klinik.) R. KÖNIG. 4645

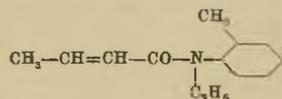
W. Hoffmann, *Johannisbrotmehl, ein wirksames Mittel gegen Durchfallkrankheiten*. Arobon (NESTLÉ), ein Johannisbrotmehlpräp., mit stufenweise vermehrtem Zusatz von Buttermilch- bzw. Eiweißmilchpulver, zeigt gute Wrkg. bei Durchfallkrankheiten. (Schweiz. med. Wschr. 75. 1120. 15/12. 1945. St. Gallen.) DOSSMANN. 4647

Stefan Lång, *Über die intravenöse Urotropinbehandlung der Lamblia-Cholecystitis*. An einem ausführlich geschilderten Fall wird nachgewiesen, daß Urotropin (I) intravenös eine spezif. Wrkg. auf die Lamblien (L.) ausübt. Nach 2tägiger Behandlung verschwanden die L. u. erschienen nach Absetzung von I wieder im Duodenalsaft. Erst nach einer längeren Kur verschwanden sie endgültig. Die Gallenblase scheint der Sammelort der L. zu sein. Da I auch durch die Gallenwege u. Gallenblase ausgeschieden wird, wirkt der in Ggw. von Gallensäure abgespaltene Formaldehyd lokal desinfizierend u. greift so die L. in ihrem Hauptsitz an. (Schweiz. med. Wschr. 75. 679—80. 4/8. 1945. Kolozsvár, Ungarn, Univ., Med. Klinik.) DOSSMANN. 4649

Werner Brunner, *Von der Carbolsäure zum Penicillin im Kampf gegen die Wundinfektion*. Überblick über die Entw. der antisept. Wundbehandlung (Carbolsäure, Jodtinktur, Jodoform, Alkohol, Acridinfarbstoffe, Sulfonamide, Penicillin). (Schweiz. med. Wschr. 75. 1093—97. 15/12. 1945. Zürich, Chirurg. Klinik.) DOSSMANN. 4660

E. C. B. Butler, *Propamidin bei chirurgischen Infektionen*. Propamidin als Wunddesinfektionsmittel erscheint brauchbar. Anwendung eines fertigen 0,1%ig. Gels war dagegen wegen Reizerscheinungen durch die Gelmasse unvorteilhaft. (Lancet 245. 73—75. 17/7. 1943. London, Hosp.) JUNG. 4660

R. Domenjoz, *Über ein neues Antiscabiosum. (Crotonsäure-N-äthyl-o-toluidid)*. Bericht über das neue Antiscabiosum Eurax (GEIGY; I), das als Salbe mit 10% Wirkstoff in den Handel kommt u. als erstes Krätzemittel auf Grund experimenteller Prüfungen an isolierten Milben von *Psoroptes cuniculi* (Erreger der Kaninchenkrätze) geschaffen wurde. Der Wirkstoff von I ist Crotonsäure-N-äthyl-o-toluidid (s. nebenst. Formel) u. stellt eine farb- u. geruchlose Fl. vom Kp. 110—113° (0,3 mm) dar. Leicht lösl. in Ae., A., Aceton, Ölen u. Fetten, sehr schwer lösl. in Wasser. Vf. prüfte in vitro über 1100 synthet. Präpp., u. a. Mitigal (Dimethylthianthren), Benzylbenzoat, Septiolan (Dibenzoyldisulfid), Tetmos (Tetraäthylthiurammonosulfid). Wichtig für ein Antiscabiosum sind folgende Feststellungen: Wirkungsintensität, Reversibilität der Wrkg., Latenzzeit bis zur maximalen Schädigung der Parasiten u. Toxizität. (Schweiz. med. Wschr. 76. 1210—13. 23/11. 1946. Basel, I. R. Geigy Akt.-Ges.) R. KÖNIG. 4665



W. Burekhardt und R. Rymarowicz, *Erfahrungen mit dem neuen Antiscabiosum „Eurax“ (Geigy)*. (Vgl. vorst. Ref.) Bericht über die erfolgreiche ambulante Behandlung von 326 Scabiesfällen mit Eurax. Anwendung: 2maliges Einreiben von ca. 50 g Salbe im Abstand von 24 Std. ohne vorheriges Bad. Nebenwirkungen wurden nicht beobachtet, die Heilwrkg. war prompt u. regelmäßig. Die gute Verträglichkeit gestattet auch die Behandlung von Fällen mit Pyodermien. (Schweiz. med. Wschr. 76. 1213—14. 23/11. 1946. Zürich, Städt. Poliklinik für Haut- u. Geschlechtskrankheiten.) R. KÖNIG. 4665

Maria Wagner-Schellenberg, *Über tödliche Alkoholvergiftung durch Klysma bei einem Kinde*. Nach Darlegung einiger in der Literatur beschriebener Fälle gibt Vf. eine genaue Schilderung einer tödlichen Vergiftung bei einem 4jährigen Kind, das alkoh. Seifenlg. als Klysma gegen Würmer erhalten hatte. (Schweiz. med. Wschr. 76. 179—82. 2/3. 1946. Basel, Anstalt für gerichtl. Med.) R. KÖNIG. 4675

A. Gajdos und A. Erkeletyan, *Die Antianämiewirkung von Methionin bei der Ratte*. Methionin (I) erwies sich bei der CCl₄-Vergiftung der Ratte als wirkungsvolles antianäm. Mittel. Täglich 30 mg I verhinderten eine Anämie durch CCl₄. (C. R. Séances Soc. Biol. Filiales 139. 1045. Dez. 1945. Clin. méd. de l'Hôtel-Dieu.) K. MAIER. 4675

Leonhard Rektor, *Psychische und nervöse Störungen im Verlaufe der chronischen Schwefelkohlenstoffvergiftung*. Bericht über 8 Vergiftungsfälle bei Arbeitern einer Kunstseidenfabrik, die alle mittelbar oder unmittelbar mit CS_2 zu tun hatten. Da CS_2 techn. durch unschädliche Stoffe nicht zu ersetzen ist, kann die Prophylaxe nur in ausreichender Ventilation der Arbeitsräume u. in gut funktionierenden Absaugvorrichtungen bestehen. Wichtig ist die Entfernung aus dem Milieu; unterstützende Therapie: Verabfolgung kleiner *Insulin*-Mengen, *Lipocalcium* bzw. *Strychnin*, gegebenenfalls auch Vitamin- u. Hormonbehandlung. Da die Vergiftung sich in neurasthen. Beschwerden äußert, ist die Elektroschocktherapie bei Erregungszuständen die Meth. der Wahl. (Schweiz. med. Wschr. 75. 43—46. 13/1. 1945. Levoča, Slowakei, Staatskrankenhaus.) DOSSMANN. 4675

Oreste Cortese, *Hämatologische Untersuchungen bei experimenteller Dioxanvergiftung*. Dioxan, (8) Meerschweinchen subcutan injiziert, erzeugt starke Veränderungen im Blutbild (bei langsamer Gifteinw. Anreicherung an roten Blutkörperchen, bei akuter Wrkg. Leukocytosis). Vom Allgemeinzustand betrachtet, zeigt sich eine gewisse Gewöhnung des Organismus an das Gift, nur starke Dosen ($0,75 \text{ cm}^3$ pro Tag) bewirken den Tod des Tieres. Typ. für die akute Vergiftung ist der langsam eintretende Tod, bei langsamer Intoxikation die Gewöhnung. Es konnten weder Anzeichen einer narkot. Wrkg., noch Erscheinungen der Paralyse beobachtet werden. Die von anderen Autoren beobachteten krampfartigen Erscheinungen treten nur bei inhalator. Vergiftung auf. (Folia med. [Napolij] 27. 652—73. 15/9. 1941. Siena, Univ., Istituto de Med. del Lavoro.) BAERTICH. 4675

Henri Marcelet, *Ein Fall einer zufälligen in Frankreich wenig häufigen Vergiftung*. Bericht über eine schwere Vergiftung nach dem Genuß einer Mahlzeit, die u. a. Bestandteile von *Nerium Oleander L.* enthalten hatte. Während der Mann starb, erholte sich die Frau nach einer 3tägigen Bewußtlosigkeit. (Ann. pharmac. franç. 3. 163—66. Juli/Dez. 1945.) R. KÖNIG. 4675

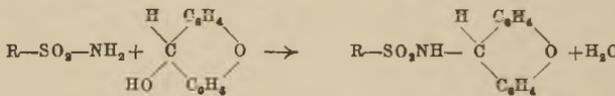
- Adami, *Manuale di Farmacologia e Farmacoterapica Veterinaria*. Malland: Cisalpino. 1946. (263 S.) L. 500.—
 Bleiner und Romagnell, *Il Penicillin*. Trattato teorico-pratico. Bologna: Cappelli. 1946. (188 S. m. Abb.) L. 380.—
 Franz Borbély, *Erkennung und Behandlung der organischen Lösungsmittelvergiftungen*. Bern: Huber. 1946. (168 S.) gr. 8°. sfr. 13.80.
 A. Cantarow und M. Trumper, *Lead Poisoning*. Baltimore: The Williams and Wilkins Company. 1944. (264 S.)
 Alvarez Sierra, *Lo que cura la Penicilina*. Madrid: Aguado. 1946. Ptas 12.—

F. Pharmazie. Desinfektion.

Nathan I. Levitan, I. M. Kolthoff, William G. Clark und Daniel J. Tenenberg, *Polarographische Untersuchungen an Sulfonamiden*. I. Mitt. *Die Oxydationsprodukte von Sulfanilamid*. Im Zusammenhang mit der Katalasehemmungstheorie der Sulfonamidwirkung werden *p*-Hydroxylaminobenzolsulfonamid, *p*'-Azoxybenzolsulfonamid u. *p*-Nitrobenzolsulfonamid polarograph. untersucht, wobei sich ihre Reduzierbarkeit an der Quecksilbertropfelektrode ergibt, u. der Typ der Polarogramme wird besprochen. Das nach den Angaben von BRATTON, WHITE u. MARSHALL bzw. BURTON dargestellte *p*-Hydroxylaminobenzolsulfonamid liefert mit Sulfanilamid eine Mol.-Verb. im Verhältnis 2:1 vom F. 163—164°, u. da Sulfanilamid selbst polarograph. nicht reduzierbar ist, kommt die beobachtete Reduktionsstufe der Hydroxylaminverb. zu. Daneben wurde die bakteriostat. Wirksamkeit der Komplexverb. gegen *Escherichia coli* in vitro in einem synthet. Medium geprüft; sie ergab sich als nicht viel stärker als die von Sulfanilamid. (J. Amer. chem. Soc. 65. 2265—68. Dez. 1943. Minneapolis, Minn.) HENTSCHEL. 4880

R. F. Phillips und Victor S. Frank, *Xanthydrol als Reagens für die Identifizierung von Sulfonamiden*. Sulfonamide mit unsubstituierten Amidgruppen konnten in vielen Fällen durch Kondensation mit *Xanthydrol* (I) bei Ggw. von Säure, bes. Essigsäure, in kristallin.

Derivv. übergeführt werden (s. nebenst. Formel). Im Falle des Sulfanilamids entsteht ein *Dixanthylderiv.*, wahrscheinlich 3,3'-*Dixanthylsulfanilamid*, F. 207—208°. — Genannt sind *Mono-N-xanthylderiv.* von: *Benzolsulfonamid*, F. 200—200,5°; *2-Methylbenzolsulfonamid*, F. 182—183,5°; *4-Methylbenzolsulfonamid*, F. 197—197,5°; *4-Äthylbenzolsulfonamid*, F. 195,5—197°; *4-n-Propylbenzolsulfonamid*, F. 199—200,5°; *4-n-Butylbenzolsulfonamid*, F. 185—186,5°; *4-n-Amylbenzolsulfonamid*, F. 164,5—165°; *3,4-Dimethylbenzolsulfonamid*, F. 189—190°; *2,4-Dimethylbenzol-*



sulfonamid, F. 187—188,5°; 2,5-Dimethylbenzolsulfonamid, F. 175—176°; 2,4,6-Trimethylbenzolsulfonamid (II), F. 203—204°; Saccharin, F. 198—199°. — Keine Xanthylderiv. bilden Benzolsulfonamide, die verzweigte aliph. Kernsubstituenten enthalten, z. B. *p*-tert.-Butyl-, *p*-tert.-Amylbenzolsulfonamid, *p*-Cymolsulfonamid; Ausnahmen sind 4-*sek*-Butyl- u. 2-Methyl-4-isopropylbenzolsulfonamid, bei denen jedoch die Ausbeuten sehr gering sind. — *N*-Äthyl-*p*-toluolsulfonamid reagiert, wie erwartet, nicht. — Auch 2,4,6-Triäthylbenzolsulfonamid bildet, im Gegensatz zu II, kein Xanthylderivat. — Die Herst. erfolgt allg. so, daß 0,25 g I mit 0,25 g Sulfonamid in 10 cm³ Eisessig gelöst, die Lsg. 2—3 Min. bei n. Temp. geschüttelt, nach 90 Min. filtriert u. das Prod. aus Dioxan-W. (3:1) umkrüst. wird. (J. org. Chemistry 9. 9—12. Jan. 1944. Cambridge, Mass., Massachusetts Inst. of Technol., Res. Labor. of Organ. Chem.) DONLE. 4880

W. M. Benson und L. D. Edwards, *Die Benutzung von Tauben für die biologische Auswertung von Adonis vernalis N. F. VI.* Drei verschied. Tinkturen von Adonis vernalis werden an Tauben mit der Einstundenfroschmeth. u. teilweise mit der Katzenmeth. ausgewertet. Die verwendeten Tauben wurden vorher auf ihre Empfindlichkeit getestet. Tiere, die 0,03 mg Ouabain je kg erbrachen, u. solche, die auf 0,065 mg je kg nicht erbrachen, wurden ausgeschaltet. Die mittlere emet. Dosis in cem je kg, die innerhalb 15 Min. bei 75% der Tiere Erbrechen bewirkte, war für Extrakt A 0,24, für B 0,205 u. für C 0,165. Die mittlere je g Frosch in einer Stde. an 75% der Tiere systol. Herzstillstand verursachende Dosis in cem war für A 0,003, B 0,003 u. C 0,0025. Die mittlere tödliche Dosis in Verss. an je 3 Katzen war in cem je kg für A 1,2, für B 1,1 u. für C 1,1. Aus den Verss. ergibt sich, daß die Taubenmeth. für die Auswertung von Adonisextrakten geeignet ist. (J. Amer. pharmac. Assoc., sci. Edit. 31. 49—51. Febr. 1942. Univ. of Florida.) JUNKMANN. 4880

Bertold Zenner, Deutschland, *Sonnenschutzpräparat*, Das kurzwellige UV, das Erythema der menschlichen Haut verursacht, wird restlos durch lösl. Salze von 2-Sulfanilaminopyridin u. 2-Sulfanilaminothiazol absorbiert. Die Verb. werden in Form von wss. oder alkoh. Lsgg. oder Salben angewandt. Sie können auch zur Herst. von UV-absorbierenden, fast farblosen Folien zum Schutz von Waren verwendet werden. (F. P. 901 399 vom 20/1. 1944, ausg. 6/11. 1945. D. Prior. 23/9. 1941.) KALIX. 4793

André Yvon Clément und Louis Pierre Clément, Frankreich, *Mit Medikamenten getränkte Folien* werden aus Lsgg. von Polyvinylalkohol von verschied. Polymerisationsgraden unter Zusatz von Desinfektions- u. Heilmitteln, Vitaminen, Hormonen, radioakt. Präpp. usw. hergestellt, indem man sie auf eine ebene Unterlage gießt u. das Lösungsm. verdampft. Sie werden hauptsächlich zur Wundbehandlung verwendet. (F. P. 905 473 vom 10/2. 1944, ausg. 5/12. 1945.) KALIX. 4795

Kerr Dental Mfg. Co., Detroit, Mich., übert. von: Henry G. Nauss und Joseph F. Nelson, Parsons, Kan. V. St. A., *Form für die Herstellung künstlicher Gebisse*. In das Gemisch, aus dem die Gießmasse besteht, wird ein filmbildender Zusatz eingeführt. Außerdem wird nach Fertigstellung der Form auch noch deren Außenfläche mit einer filmbildenden Fl. behandelt. Diese Imprägnierungen sollen die meist aus rosarot gefärbtem Acrylharz bestehenden Gebiße während der Härtung bei 100° vor zu starker Wärmeeinw. schützen u. dadurch eine Verfärbung verhindern, wozu bisher meist Metallfolien benutzt wurden. Als Filmbildner können anorgan. oder organ. Stoffe, wie Wasserglas, Al-, Ca-, Mg- u. NH₄-Stearat, Mg₂SiF₆, Casein, Albumin usw., benutzt werden. (A. P. 2 358 730 vom 26/5. 1941, ausg. 19/9. 1944.) KALIX. 4799

De Trey Frères, Soc. An., Schweiz, *Kunstharz für Zahnprothesen. Äthylenoxydderiv.* (I) werden bei 100° in Ggw. von etwas W. u. von 0,1—5% eines Katalysators aus anorgan. oder organ. Basen polymerisiert. Als I werden vorzugsweise *Reaktionsprod.* aus Diphenolen mit Epichlorhydrin in alkal. Lsg. verwendet, die monomol. oder schon schwach polymerisiert sein können. Man kann die Diphenole auch mit 2 Mol α -Dichlorhydrin in Ggw. von 4 Mol NaOH reagieren lassen u. das harzige Reaktionsprod. im Vakuum trocknen. — Man löst z. B. 110 g Resorcin in 2 Mol einer 20% ig. NaOH von 75° u. tropft innerhalb von 30 Min. unter dauerndem Rühren 188 g Epichlorhydrin zu. Nach weiterem 1std. Rühren wird abgekühlt, Cl ausgewaschen, entwässert u. mit 5 g Piperidin $\frac{1}{2}$ Stde. bei 100° polymerisiert. Hierbei können Weichmacher, Füll- u. Farbstoffe zugesetzt werden, soweit sie mit dem Katalysator nicht reagieren. Ein ähnliches Harz erhält man durch Polymerisation des *Reaktionsprod.* aus 4,4'-Dioxydiphenylpropan u. Epichlorhydrin in Ggw. von 4% Piperidinpentamethylendithiocarbamat als Katalysator. Die erhaltenen Harze können in Aceton gelöst auch als schnelltrocknende schwach gelbliche Lacke verwendet werden. (F. P. 907 172 vom 13/7. 1944, ausg. 5/3. 1946. Schwz. Prior. 16/6. 1943.) KALIX. 4799

Soc. des Usines Chimiques Rhône-Poulenc (Erfinder: Raymond Horeclois), Frankreich (Seine), *Herstellung tertiärer Alkylendiamine* der allg. Formel A—N(R₁)—(CR'R'')_n—

$N(R_2)(R_3)$, in der A einen gegebenenfalls durch Alkyl- oder Alkoxygruppen substituierten Phenylrest oder einen einkernigen heterocycl. Rest, R_1 einen direkt oder über eine Alkylengruppe an das N-Atom gebundenen Alkylrest mit mindestens 2 C-Atomen, einen Aralkylrest oder einen heterocycl. Rest, R_2 u. R_3 Alkylreste, die ident. sein können, R' u. R'' H-Atome oder Alkylreste u. n eine ganze Zahl, die gleich oder größer als 2 ist, bedeuten. Man alkyliert prim.-tert. Diamine der Zus. $A-N(R_1)-(CR'R'')_n-NH_2$ nach üblichen Verff., z. B. mit Alkylhalogeniden, Diazomethan, mit Aldehyden in Ggw. von Reduktionsmitteln usw. Die als Ausgangsstoffe dienenden prim.-tert. Amine werden folgendermaßen hergestellt: Hydrierung von Nitrilen, die bei der Kondensation von Halogen-carbonsäurenitrilen mit sek. Aminen $A-NH-R_1$ entstehen; oder HOFFMANN- oder CURTIUS-Abbau von Amidn oder Aziden von Säuren der Zus. $A-N(R_1)-(CR'R'')_n-COOH$. — Z. B. erhitzt man 8 g *N-(ω -Aminobutyl)-N-äthylanilin (I)* in 10 cm³ Ae. am Rückfluß, gibt in 1 Stde. eine Lsg. von 5 g Diazomethan in 180 cm³ Ae. zu, erhitzt 5 Stdn., nimmt mit 20 cm³ W. auf, dekantiert, trocknet, rektifiziert. Kp.₃ der Base 145°; *Monohydrochlorid*. I wird durch katalyt. Hydrierung von *1-(N-Äthyl-N-phenyl)-aminobuttersäurenitril* (Kp.₁ 134—136°; durch Kondensation von *N-Äthylanilin* mit *1-Chlorbuttersäurenitril*, Kp.₂ 154—155°, erhältlich) gewonnen. — In analoger Weise gelangt man von *N-(β -Aminoäthyl)-N-benzylanilin*, das bei der Hydrierung von *N-Benzyl-N-phenyl-aminoessigsäurenitril* gewonnen wird, zu *N-Dimethylaminoäthyl-N-benzylanilin*, Kp.₅ 170°; *Hydrochlorid*, F. 204°. — *Therapeutica*. (F. P. 913 938 vom 7/9. 1943, ausg. 24/9. 1946.)
DONLE. 4807

Herbert Schwaneberg, Polen, *Herstellung von 1-Phenyl-2-aminopropan (I) und seinen an den C-Atomen 1 oder 3 bzw. durch einen Alkylrest in der Aminogruppe substituierten Derivaten. 1-Phenylpropanon-(2) (II) oder seine in 1- oder 3-Stellung durch einen Alkylrest substituierten Deriv.* werden mit NH_4 -Formiat (III) oder mit einem alkylierten III erhitzt u. die sich dabei bildenden Formylammoniumverbb. durch weiteres Erhitzen mit Mineralsäure gespalten u. schließlich in die freien Amine übergeführt. — Z. B. erhitzt man 50 g III u. 33,6 g II am absteigenden Kühler langsam auf 185°, wobei W., II u. $(NH_4)_2CO_3$ abdestillieren. II wird in das Reaktionsgefäß zurückgegeben u. dessen Inhalt weitere 2 Stdn. erhitzt. Dann fügt man 100 cm³ konz. HCl hinzu, läßt 40—50 Min. sd., vertreibt II mit Wasserdampf, macht den Rückstand alkal., dest. I mit Wasserdampf, extrahiert das alkalisierte Destillat mit Bzl. u. fraktioniert es. Die unterhalb 202° übergehende Fraktion wird mit 15% ig. HCl extrahiert, das Prod. alkal. gemacht, mit Bzl. extrahiert u. destilliert. I, Kp. 202—205°; *Oxalat*, F. 160°; *Sulfat*, F. 300°. — Aus II u. *Methylammoniumformiat 1-Phenyl-2-methylaminopropan*, Kp.₂₀ 92—94°. — Aus *1-Phenyl-1-methylaceton* u. III *1-Phenyl-1-methyl-2-aminopropan*, Kp.₁₁ 127°. — Aus *1-Phenyl-1-äthylaceton* u. III *1-Phenyl-1-äthyl-2-aminopropan*, Kp.₁₂ 105,5°. — Aus *1-Phenyl-1-n-propylaceton* u. III *1-Phenyl-1-n-propyl-2-aminopropan*, Kp.₁₀ 109°. — Aus *Benzyl-äthylaceton* u. III eine Verb. [*1-Phenyl-2-aminobutan* (? der Referent)] vom Kp.₁₀ 95—96°. — Aus *Benzyl-n-propylaceton 1-Phenyl-2-aminopentan* (?), Kp.₁₀ 105—107°. (F. P. 894 390 vom 30/4. 1943, ausg. 21/12. 1944. D. Prior. 16/6. 1942.)
DONLE. 4807

Hoffmann-La Roche Inc., Nutley, N. J., übert. von Otto Schnider, Basel, Schweiz, *Alkylierte Phenylisopropylamine*. Setzt man NH_3 oder prim. Amine mit einem alkylierten Phenylaceton um u. red. das Reaktionsprod. in Ggw. eines Ni-Katalysators mit H_2 , so erhält man alkylierte Phenylisopropylamine, die für *medizin. Präpp.* Verwendung finden. — 162 (g) $3.4-(CH_3)_2C_6H_4CH_2COCH_3$ versetzt man unter Kühlen mit 200 einer 30% ig. methylalkoh. NH_3 -Lsg. u. hydriert das erhaltene Gemisch in Ggw. von 6 Ni bei 70—90° u. 15 at, bis die berechnete Menge H_2 absorbiert ist. Nach dem Abtrennen des Katalysators durch Filtrieren ergibt die Dest. des erhaltenen Prod. *1-(3.4-Dimethylphenyl)-2-aminopropan*, Kp.₁₂ 116—118°; HBr-Salz, F. 132—133°. Verwendet man an Stelle von NH_3 eine Lsg. von CH_3NH_2 in CH_3OH , so erhält man *1-(3.4-Dimethylphenyl)-2-methylaminopropan*, Kp.₁₁ 121—123°; HBr-Salz, F. 142—143°. (A. P. 2 384 700 vom 3/9. 1943, ausg. 11/9. 1945. Schwz. Prior. 13/11. 1942.)
M. F. MÜLLER. 4807

William S. Merrell Co., Reading, übert. von Robert S. Shelton, Mariemont, und Marcus G. von Campen jr., Silvertown, O., V. St. A., *Carbonsäureester von Aminodiolen*. Die Verb. haben die allg. Formeln $RR'NCXYCH(OH)CH_2OH$ oder $RR'NCY(CH_2OH)_2$, worin R u. R' Alkylgruppen darstellen, Y eine Methylgruppe oder ein H-Atom u. $NR''R'$ z. B. eine 1-Piperidylgruppe. Sie werden dargestellt durch Rkk. zwischen Aminodiolen u. Carbonsäurechloriden in Ggw. eines esterifizierenden Mittels, wie z. B. Na_2CO_3 . Auf diese Weise gewinnt man z. B. *1-Dibenzylacetoxy-2-oxy-3-di-n-butylaminopropan · HCl*, F. 79—81°; *Dibenzylacetoxy-2-oxy-3-diäthylaminopropan · HCl*, F. 134°; *1.2-Bis-(phenylacetoxy)-3-(1-piperidyl)-propan · HCl*, F. 147—148°; *1-Dibenzylacetoxy-2-oxy-3-(piperidyl)-propan · HCl*, F. 132—134°; *1-Dibenzylacetoxy-2-methyl-2-diäthylamino-3-oxypropan · HCl*,

F. 52°; 1-Äthylbutylacetoxy-2-oxy-3-diäthylaminopropan·HCl, F. 55°; 1,2-Bis-(äthylbutylacetoxy)-3-diäthylaminopropanthymolsulfonat, F. 77°; 1,2-Bis-(phenylacetoxy)-3-di-n-butylamino-propanoxalat, 1-Äthylbutylacetoxy-2-oxy-3-(1-piperidyl)-propan·HCl, F. 100°; 1-Phenylacetoxy-2-oxy-3-piperidinopropan·HCl, F. 124°; 1,2-Bis-(phenylacetoxy)-3-diäthylaminopropanthymolsulfonat, F. 59°, u. a. Mono- u. Diester von aliphat. Carbonsäuren mit 6 bis 15 C-Atomen in der Kette am COOH, bes. Dialkylsulfonsäuren. Bei Ggw. von etwas mehr als 1 Mol Aminodiol auf 1 Mol Säurechlorid entsteht der Monoester, bei Ggw. von etwas weniger als 1 Mol Aminodiol auf 2 Mol Säurechlorid bildet sich der Diester. Die Verbb. stellen nichtdestillierbare Öle dar, die durch Salzbdg. aus dem Reaktionsgemisch abgeschieden u. gereinigt werden. Sie haben antispasmod. Wirkungen ähnlich Atropin u. Papaverin, sind aber im Gegensatz dazu nur sehr schwach giftig. In manchen überwiegt der atropinähnliche Charakter, andere reagieren mehr wie Papaverin. (A. P. 2 379 381 vom 9/4. 1941, ausg. 26/6. 1945.)

KALIX. 4807

Troponwerke Dinklage & Co., Deutschland, Herstellung von analgetisch wirkenden Derivaten von 1-(o-, p- oder m-Oxyphenyl)-3-aminopentan der nebenstehenden allg. Formel, in der X Alkyl, Alkenyl, Cycloalkyl oder Cycloalkenyl- $\text{HO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$, rest u. Y Alkyl, Alkenyl, Cycloalkyl, Cycloalkenyl, Aralkyl oder Aralkenyl bedeuten. Bes. stark analgesierend wirken die Dialkylderivate. Verbb. mit KW-stoff-Resten, die mehr als 8 C-Atome enthalten, sind von geringerer Bedeutung. Auch die Alkylalkenylderiv., z. B. die Äthylalkylverb.; ferner Alkylcycloalkylverb. (z. B. Methylcyclopentyl-, Methylcyclohexyl-), Alkylcycloalkenylverb. (z. B. Methylcyclopentenyl-, Methylcyclohexenyl-), Alkylaralkylverb. (z. B. Methylbenzyl-) u. Alkylaralkenylverb. (z. B. Methylcinnamyl-) sind sehr wertvoll. Außerdem kommen Verbb. in Betracht, in denen der Stickstoff der Aminogruppe Glied eines hydrierten Ringes, z. B. eines Piperidin- oder Pyrrolidinringes, ist. Die Verbb. werden so hergestellt, daß sek. Amine mit Deriv. von 1-Oxyphenyl-3-oxypentan, in denen die H-Atome der beiden Oxygruppen durch Reste der Zus. Z-SO₂-ersetzt sind, umgesetzt werden (Z bedeutet einen KW-stoff-Rest, z. B. einen Alkyl- oder Arylrest). Dabei wird der in der aliphat. Seitenkette sich befindende Rest Z-SO₂- durch den des mitverwendeten Amins ersetzt, so daß man Deriv. von 1-Oxyphenyl-3-aminopentan erhält, in denen an der phenol. OH-Gruppe noch ein solcher Rest Z-SO₂ hängt. Dieser wird dann durch Verseifung abgespalten. Das Zwischenprod. muß nicht isoliert werden, sondern kann gleich in der Reaktionslg. verseift werden. Die Rk. kann sowohl ohne Lösungsm. u. in Ggw. von überschüssigem Amin als auch in geeigneten Lösungsmitteln, wie Alkoholen, durchgeführt werden. — Die Ausgangsstoffe, nämlich die Oxyphenyloxy-pentane, können leicht durch katalyt. Hydrierung von 1-Oxyphenyl-penten-1-onen-3 gewonnen werden, die bei der alkal. Kondensation von Oxybenzaldehyden mit Methyläthylketon entstehen. Die Einführung der Reste Z-SO₂- geschieht etwa mit Hilfe von Toluolsulfochlorid in Ggw. eines tert. Amins. — Z. B. werden 30 g Di-p-toluolsulfonat (I) von 1-(o-Oxyphenyl)-3-oxypentan, F. 64–66°, in einer Lsg. von 23 g Dimethylamin in 60 cm³ Toluol im geschlossenen Gefäß 17 Std. auf einem sd. Wasserbad erhitzt. Dann wird im Vakuum eingedampft, der Rückstand mit Ae. u. verd. HCl aufgenommen usw. u. mit NH₃ alkal. gemacht. Das Zwischenprod., 1-(o-Oxyphenyl)-3-methylaminopentan-p-toluolsulfonsäureester, wird durch 3std. Erhitzen mit KOH (10 g in 90 cm³ A.) auf 96° verseift. Hierbei entsteht 1-(o-Oxyphenyl)-3-dimethylaminopentan, Kp._{0,1} 135–140°. Hydrochlorid, F. 119–120°. Der Ausgangsstoff 1-(o-Oxyphenyl)-3-oxypentan entsteht durch Red. von 1-(o-Oxyphenyl)-pentanon-3 mit Al-Isopropylat. — Aus I u. Pyrrolidin 1-(o-Oxyphenyl)-3-pyrrolidinopentan, Kp._{0,1} 115–160°. Hydrochlorid, F. 180 bis 182°. — I u. Piperidin werden zu 1-(o-Oxyphenyl)-3-piperidinopentan, Kp._{0,1}, umgesetzt. Hydrochlorid, F. 190–192°. — 1-(m-Oxyphenyl)-3-oxypentandimethansulfonat (II) u. Diäthylamin ergeben 1-(m-Oxyphenyl)-3-diäthylaminopentan, Kp._{0,01} 130–140°. — Das 1-(m-Oxyphenyl)-3-oxypentan, Kp._{0,2} 153–155°, durch Rk. von m-Oxybenzaldehyd (1 Mol) mit Methyläthylketon (5–6 Mol) zu 1-(m-Oxyphenyl)-penten-1-on-3, F. 85–86°, u. Red. desselben mit Al-Isopropylat. Veresterung mit Methansulfochlorid in Pyridin ergibt II. — Aus 1-(p-Oxyphenyl)-3-oxypentandi-p-toluolsulfonsäureester (III) u. Piperidin nach Verseifung des Zwischenprod. 1-(p-Oxyphenyl)-3-piperidinopentan, Kp._{0,1} 190–200°. Hydrochlorid, F. 146–148°. III durch Hydrierung von 1-(p-Oxyphenyl)-penten-1-on-3 zu 1-(p-Oxyphenyl)-pentanon-3, F. 83–84°, dann Red. mit Al-Isopropylat zu 1-(p-Oxyphenyl)-3-oxypentan, F. 54–55°, u. Veresterung mit p-Toluolsulfochlorid; F. von III 89 bis 90° (F. P. 53 117 vom 19/8. 1943, ausg. 19/9. 1945. D. Prior. 8/8. 1942. Zusatz zu F. P. 888 936; C. 1944. II. 141.)

DONLE. 4807

Troponwerke Dinklage & Co., Deutschland, Herstellung von Derivaten von 1-Oxyphenyl-3-aminopentan der umseitig stehenden allg. Formel, in der die OH-Gruppe in o-, m-

HO—C₆H₄—CH₂—CH₂—CH—CH₂—CH₂ oder p-Stellung steht u. X Wasserstoff, Alkyl, Alkenyl, Cycloalkyl, Cycloalkenyl, Aralkyl oder Aralkenyl bedeutet. Unter den Alkylderivv., wie den Methyl-, Äthyl-, Propyl-, Isopropyl-, Butyl-, Isobutyl-, Amyl-, Isoamyl- u. Hexylderivv. von 1-Oxyphenyl-3-aminopentan hat die *Methylverb.* bes. intensive *analgesierende Wrkg.*; dies trifft in noch höherem Maße für die *Butylverb.* zu. Auch unter den anderen Derivv. befinden sich sehr wertvolle Prodd., z. B. die *Cyclopentyl-, Cyclohexyl-, Cyclopentenyl-, Cyclohexenyl-, Benzyl-, Phenyläthyl- u. Phenylallylderivate.* Die Herst. erfolgt in der Weise, daß mit NH₃ oder prim. Aminen Derivv. von 1-Oxyphenyl-3-oxyptenan, in denen die H-Atome der beiden Oxygruppen durch Reste der Zus. Z—SO₂—O— (Z = KW-stoff-Rest, z. B. Alkyl oder Aryl) ersetzt sind, umgesetzt werden. Dabei tritt an die Stelle des in der aliph. Seitenkette befindlichen Restes Z—SO₂—O— der Aminrest, so daß Derivv. von 1-Oxyphenyl-3-aminopentan entstehen, in denen die OH-Gruppe des Benzolkerns noch einen Rest Z—SO₂—O— trägt. Dieser wird dann durch Verseifung abgespalten, wobei die gewünschten Verb. entstehen. Die Zwischenprodd. brauchen nicht isoliert zu werden, vielmehr kann das rohe Reaktionsgemisch ohne weiteres verseift werden. Die H-Atome der beiden Hydroxylgruppen können z. B. durch Reste der Benzol- oder Toluolsulfonsäure ersetzt sein. Die Rk. erfolgt in Abwesenheit oder Ggw. von geeigneten Lösungsmitteln (KW-stoffen, Alkoholen) oder mit überschüssigem Amin. Die Ausgangsstoffe werden durch kataly. Hydrierung von 1-Oxyphenylpenten-1-onen-3 erhalten, zu welchen man leicht durch Kondensation von Oxybenzaldehyd mit Äthylmethylketon gelangt. Die Reste SO₂—O— werden in üblicher Weise, z. B. durch Rk. der Dioxyverb. mit Toluolsulfochlorid, in Pyridin eingeführt. — Z. B. werden 15 g 1-(p-Oxyphenyl)-3-oxyptenanti-p-toluolsulfonsäureester (I) mit 45 cm³ einer 18% ig. Methylamin-Lsg. in Methylalkohol 6 Stdn. auf 120° im geschlossenen Rohr erhitzt, das Reaktionsgemisch im Vakuum verdampft, der Rückstand in Ae. u. verd. NH₃ aufgenommen, die Base mit verd. HCl ausgezogen usw. u. mit NaOH freigesetzt. 1-(p-Oxyphenyl)-3-methylaminopentanantoluolsulfonsäureester, Kp._{0,04} 245 bis 250°; Hydrochlorid, F. 115—117°. Durch Erhitzen mit KOH in A. auf 75° erfolgt Verseifung zu 1-(p-Oxyphenyl)-3-methylaminopentan, Kp._{0,03} 155—160°; Hydrochlorid, F. 162—164°. I wird durch kataly. Hydrierung von 1-(p-Oxyphenyl)-penten-1-on-3 in Methanol u. in Ggw. von Pd-BaSO₄ zu 1-(p-Oxyphenyl)-pentanon-3, F. 83—84°, Red. dieser Verb. mit Al-Isopropylat zu 1-(p-Oxyphenyl)-3-oxyptenan (II), F. 54—55°, u. Veresterung mit p-Toluolsulfochlorid gewonnen. F. von I: 89—90°. — 1-(p-Oxyphenyl)-3-oxyptenanti-methansulfonsäureester (III) gibt mit n-Butylamin 1-(p-Oxyphenyl)-3-n-butylaminopentanmethansulfonsäureester, Kp._{0,077} 175—185°, u. bei Verseifung dieser Verb. 1-(p-Oxyphenyl)-3-n-butylaminopentan; Hydrochlorid, F. 118—120°. III durch Umsetzung von II mit Methansulfochlorid in Pyridin. — Aus I u. Isobutylamin 1-(p-Oxyphenyl)-3-isobutylaminopentanmethansulfonsäureester, dann 1-(p-Oxyphenyl)-3-isobutylaminopentan, Kp._{0,01} 145—155°; Hydrochlorid, F. 132—133°. — Aus I u. Allylamin 1-(p-Oxyphenyl)-3-allylaminopentan-p-toluolsulfonsäureester, dann 1-(p-Oxyphenyl)-3-allylaminopentan, Kp._{0,1} 185—200°. — Aus I u. Cyclopentylamin über den Toluolsulfonsäureester der gewünschten Base diese selbst, nämlich 1-(p-Oxyphenyl)-3-cyclopentylaminopentan, Öl; Hydrochlorid, F. 188—189°. — Aus I u. einer gesätt. Lsg. von NH₃ in Methylalkohol 1-(p-Oxyphenyl)-3-aminopentan-p-toluolsulfonsäureester u. 1-(p-Oxyphenyl)-3-aminopentan, F. 100—102°; Hydrochlorid, F. 248° (Zers.). — 1-(o-Oxyphenyl)-3-oxyptenanti-p-toluolsulfonsäureester (IV) wird mit n-Butylamin zu 1-(o-Oxyphenyl)-3-n-butylaminopentan-p-toluolsulfonsäureester u. dann zu 1-(o-Oxyphenyl)-3-n-butylaminopentan, Kp._{0,01} 120—140°, umgesetzt; Hydrochlorid, F. 123—124°. IV aus 1-(o-Oxyphenyl)-pentanon durch Red. zu 1-(o-Oxyphenyl)-3-oxyptenan, F. 91—92°, u. Umsetzung dieser Verb. mit p-Toluolsulfochlorid. F. von IV: 64—66°. — Aus 1-(m-Oxyphenyl)-3-oxyptenanti-p-toluolsulfonat (V) u. Butylamin 1-(m-Oxyphenyl)-3-n-butylaminopentan-p-toluolsulfonsäureester, Kp._{0,05} 230—240°; Hydrochlorid, F. 152—153°. Verseifung führt zu 1-(m-Oxyphenyl)-3-n-butylaminopentan, Öl; Hydrochlorid, F. 105—107°. V durch Umsetzung von 1 Mol m-Oxybenzaldehyd mit 5—6 Moll Methyläthylketon zu 1-(m-Oxyphenyl)-penten-1-on-3, F. 85—86°, das in 1-(m-Oxyphenyl)-3-oxyptenan, Kp._{0,2} 153—155°, u. dann in V übergeführt wird. — Aus 1-(m-Oxyphenyl)-3-oxyptenanti-methansulfonsäureester u. n-Butylamin 1-(m-Oxyphenyl)-3-n-butylaminopentanmethansulfonsäureester, Kp._{0,01} 195—200°, dann 1-(m-Oxyphenyl)-3-n-butylaminopentan; Hydrochlorid, F. 106—107°. (F. P. 53 485 vom 8/8. 1943, ausg. 11/1. 1946. D. Prior. 8/8. 1942. Zusatz zu F. P. 880 208; C. 1944. I. 487.)

DONLE. 4807

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Deutschland, Herstellung von 4-Arylpiperidyl-4-ketonen. Man setzt Organo-Mg-Verb. mit Nitrilen von 1-Alkyl-, 1-Aryl-, 1-Aralkyl- oder 1-Cycloalkylpiperidin-4-carbonsäuren um u. zerlegt die entstehenden Ketimide mit verd. Säuren. — Z. B. gibt man zu einer Lsg. von 80 (Teilen) 1-Methyl-4-phenylpiperidin-4-carbonsäurenitril (I) in 200 Toluol eine aus 71 CH₃J u. 12 Mg bereitete Lsg. von CH₂MgJ

in Ae., erhitzt nach dem Abklingen der Reaktionswärme das Gemisch am absteigenden Kühler, zers. das Prod. in Eis mit verd. HCl bis zur kongosauren Reaktion. *1-Methyl-4-phenylpiperidyl-4-methylketonhydrojodid*, F. 219—222°; *freie Base*, Kp._{3,5} 143°, F. 54°. — Aus I u. C_2H_5MgBr *1-Methyl-4-phenylpiperidyl-4-äthylketon*, Kp.₃ 145°; *Hydrochlorid*, F. 170°; *Oxim* vom F. 135° u. sein *Hydrochlorid* vom F. 227—228°. — Aus I u. C_6H_5MgBr *1-Methyl-4-phenylpiperidyl-4-phenylketon*, Kp.₄ 199° (*Hydrat*, F. 79—80°); *Hydrochlorid*, F. 243—244°. — Aus I u. $C_6H_5 \cdot CH_2MgCl$ *1-Methyl-4-phenylpiperidyl-4-benzylketon*, F. 53—55°; *Hydrochlorid*, F. 183—190°. — Aus *1-Benzyl-4-phenylpiperidin-4-carbonsäurenitril* u. C_2H_5MgBr *1-Benzyl-4-phenylpiperidyl-4-äthylketon*, F. 98°; *Hydrochlorid*, F. 235—236°. — Aus *1-Cyclohexyl-4-phenylpiperidin-4-carbonsäurenitril* u. C_2H_5MgBr *1-Cyclohexyl-4-phenylpiperidyl-4-äthylketon*, F. 80°; *Hydrochlorid*, F. 245—246°. — *Heilmittel mit spasmolyt. u. analgesischer Wirkung*. (F. P. 906 728 vom 10/8. 1944, ausg. 17/1. 1946. D. Prior. 30/3. 1939.)

DONLE. 4807

Nordmarkwerke G. m. b. H., Deutschland, *Herstellung von 4-Sulfanilamidopyrimidinen*, die am Pyrimidinkern einen oder mehrere KW-stoff-Reste tragen. Nach dem Verf. des Hauptpatents werden Deriv. der Benzolsulfonsäure, die die Einführung einer Aminogruppe in die Sulfonsäuregruppe gestatten u. in p-Stellung zur Sulfonsäuregruppe einen in eine Aminogruppe überführbaren Rest tragen, mit geeigneten 4-Aminopyrimidinen umgesetzt. Nach dem vorliegenden Verf. werden durch KW-stoff-Reste substituierte 4-Halogenpyrimidine mit Benzolsulfonsäureamiden, deren p-Stellung einen in eine Aminogruppe überführbaren Rest aufweist, in der Schmelze, gegebenenfalls in Ggw. von Cu-Bronze als Katalysator u. einer wasserfreien Base als säurebindendem Mittel, umgesetzt, die Schmelze in W. gelöst, das 4-Halogenpyrimidin durch Extraktion, z. B. mit Bzl., entfernt u. das Prod. isoliert. — 12,9 g *2-Äthyl-6-methyl-4-chlorpyrimidin* (I), 21,4 g *Acetylsulfanilsäureamid* (II), 13,8 g K_2CO_3 u. 1 g Cu-Bronze werden ca. 2 Stdn. auf 220—240° erhitzt u. das Prod. aufgearbeitet. Nach Abtrennung von I, II u. Cu-Bronze wird das anfallende Filtrat ohne Isolierung des Reaktionsprod. mit 10% ig. NaOH verseift, mit Kohle entfärbt, neutralisiert. *4-Sulfanilamido-2-äthyl-6-methylpyrimidin*, F. 222° (Reinigung über das *α-Salz*). — *Heilmittel*. (F. P. 53 825 vom 24/7. 1944, ausg. 9/9. 1946. Zusatz zu F. P. 886 009; C. 1944. II. 245.)

DONLE. 4807

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Deutschland, *Herstellung von Glucosiden*. *4-Aminobenzolsulfonsäure-2'-pyridylamid* (I) wird mit Zuckern, wie *Glucose* (II), *Galactose* (III), *Rhamnose*, *Maltose* (IV), *Arabinose*, *Gentiobiose*, zu Glucosiden umgesetzt, z. B. durch Rk. bei erhöhter Temp. in Ggw. eines Lösungs- oder Verdünnungsmittels u. gegebenenfalls eines Katalysators, wie NH_4Cl , HCl, Pyridinhydrochlorid, $AlCl_3$. Manche der Prodd., z. B. das *Galactosid* (V), können in 2 verschied. Formen isoliert werden, die sich durch ihre Wasserlöslichkeit voneinander unterscheiden. — Z. B. erhitzt man 50 g I mit 40 g III u. 0,5 g NH_4Cl in 600 cm³ Methanol unter Rühren am Rückfluß, bis das Reaktionsprod. sich auszuschleiden beginnt, kühlt ab, wäscht den Nd. mit Methanol u. trocknet ihn. V, große, farblose Krystalle vom F. 195—200°, schwer lösl. in Wasser. Führt man die Rk. in gleicher Weise bis zur Entstehung einer klaren Lsg. durch u. rührt diese in Ae. ein, so fällt ein V, das sich in kaltem W. leicht löst, an. Beim Kochen mit Methanol wandelt es sich in eine schwer lösl. Form um. — Aus I u. IV das *Maltosid* von unscharfem F., das sich für die Herst. von Injektionslsgg. eignet. — Aus I u. II das *Glucosid*, leicht lösl. in warmem, schwer lösl. in kaltem Wasser. — *Therapeutica, bes. gegen Pneumokokkeninfektionen*. (F. P. 906 360 vom 1/10. 1942, ausg. 4/1. 1946. D. Prior. 18/10. 1941.)

DONLE. 4807

F. Hoffmann-La Roche & Co., Akt.-Ges., Schweiz, *Herstellung von Derivaten von Polysacchariden*. Nach dem Verf. des Hauptpatents werden *Prodd., die die Blutgerinnung stark hemmen* u. wenig tox. sind, erhalten, wenn Polysaccharide partiell mit aliph. Oxy-carbonsäuren oder Oxy-sulfonsäuren veräthert u. die Reaktionsprod. in Polyschwefelsäureester umgewandelt werden. Es wurde nun festgestellt, daß bes. wirksame u. ungiftige Prodd. entstehen, wenn Polysaccharide partiell in Schwefelsäureester übergeführt u. diese dann mit Oxycarbonsäuren veräthert werden. — Z. B. werden in ein Gemisch von 300 (Volumenteilen) Pyridin u. 64 Cl·SO₃H bei 85° 60 Gewichtsteile fein vermahlene Cellulose eingetragen u. die M. unter Rühren 5 Stdn. auf 85—90° erhitzt. Dann verd. man mit Eiswasser u. fällt mit dem doppelten Vol. A., löst das ausfallende Pyridinsalz in 10% ig. NaOH u. fällt das Na-Salz mit dem doppelten Vol. A., zentrifugiert u. wäscht es. Durch Auflösen in W., Neutralisieren mit HCl, Dialyse, Einengen, Fälln mit A. u. Trocknen wird der salzfreie *Cellulosepolyschwefelsäureester* gewonnen (Geh. an S: 16 bis 17%). 10(Teile) *Na-Salz des Schwefelsäureesters* werden in der 10fachen Menge W. gelöst, mit einer wss., durch die berechnete Menge $NaHCO_3$ neutralisierter Lsg. von 40 *Chloressigsäure* bei 0—10° u. tropfenweise bei höchstens 10° während 2 Stdn. mit 1,1 Mol NaOH (als 20% ig. Lauge) versetzt. Dann läßt man 12—15 Stdn. bei gewöhnlicher Temp. stehen, neutralisiert genau, dialysiert, zentrifugiert, engt auf Sirupdicke ein u. fällt mit dem

doppelten Vol. Alkohol. Das ausfallende *Na-Salz des Glykolsäureäthers des Cellulosepoly-schwefelsäureesters* wird gewaschen, getrocknet usw. u. enthält 13—14% S (ca. 1 Mol. Glykolsäure auf $C_6H_{10}O_5$). (F. P. 53 313 vom 22/1. 1944, ausg. 16/10. 1945. Schwz. Prior. 28/6. 1943. Zusatz zu F. P. 894 508.) DONLE. 4807

National Oil Products Co., Harrison, übert. von: Lorán O. Buxton, Belleville-N. J., V. St. A., *Vitaminpräparate*. Präpp., die Vitamin A, D, E u. K enthalten u. aus Lebertran gewonnen worden sind, können von ihrem Fischgeruch befreit werden, wenn man sie mit 1—10% eines ungerinigten Öls von pflanzlicher Herkunft, z. B. mit *Weizenkeim-, Maiskeim- oder Sojabohnenöl* auf 160—180° erhitzt, wobei man zweckmäßig eine N-Atmosphäre u. etwas verminderten Druck anwendet. Man erhitzt z. B. 50 (Teile) Haifischlebertran mit 2,5 rohem Weizenkeimöl in einer N-Atmosphäre bei 1 mm Druck 5 Min. auf 170°. Der Vitamingeh. wird durch diese Behandlung nicht beeinträchtigt. Auch Vitaminpräpp. anderen Ursprungs können auf diese Weise desodorisiert werden. (A. P. 2 396 679 vom 18/6. 1941, ausg. 19/3. 1946.) KALIX. 4809

Abbott Laboratories, New York, N. Y., übert. von: Douglas V. Frost, Waukegan, Ill., V. St. A., *Konzentrierte Riboflavinlösungen für Injektionen*. Zur Erhöhung der Wasserlöslichkeit von Riboflavin setzt man den Lsgg. *Borsäure*, Boroxyd, Borperoxyde, Borate oder Perborate zu. Man suspendiert z. B. 0,03—0,1% Riboflavin in W. u. setzt unter Erwärmen auf 80—100° so viel 0,1—2% ig. Borsäure-Lsg. zu, bis sich das Riboflavin restlos gelöst hat. Eine Injektionslg. kann auch so hergestellt werden, daß man 1 Teil kryst. Riboflavin u. 25 Teile *Borax* gut mischt u. dann unter Erwärmung auf 85—90° in W. löst, wobei man den pH-Wert mit HCl auf 6,3—6,6 einstellt. (A. P. 2 388 261 vom 27/10. 1941, ausg. 6/11. 1945.) KALIX. 4809

Eli Lilly & Co., übert. von: Henry C. Miller, Indianapolis, Ind., V. St. A., *Riboflavinpräparate*. Bei Herst. von konz. stabilen Lsgg. von *Riboflavin (I)* benutzt man zur Erhöhung der Löslichkeit wasserlösl. Salze der Benzoesäure oder ihrer NH_2 - oder OH-Derivate. Man verwendet dazu 12—15 g auf 1 cm³ einer Lsg., die 1 mg I enthält. Man löst z. B. erst 62,5 Na-Salicylat in 62,5 cm³ W., füllt auf 100 cm³ auf u. verrührt darin 12 g I. Die Lsg., die einen pH-Wert von 6,7 hat, wird schließlich noch sterilisiert. Zur Löslichkeitserhöhung von I können auch die *Alkali-, Erdalkali-, Ammon-, Mg- u. Athanolaminsalze* von *Benzoe-, Salicyl-, p-Oxy- u. p-Aminobenzoesäure* verwendet werden. Sie sind auch zur Löslichkeitserhöhung andrer synthet. *9-Polyalkylisoalloxazine* geeignet, z. B. von *9-(1.1'-Arabityl)-6.7-dimethyl- u. 9-(1.1'-Ribityl)-7-monomethylisoalloxazin*. (A. P. 2 395 378 vom 15/5. 1942, ausg. 19/2. 1946.) KALIX. 4809

Oskar Seeming, Posen, Polen, *Umwandlung des Provitamins D aus Ergosterin in den antirachitischen Faktor D durch UV-Bestrahlung*. Ergosterin (I) oder I-haltiges Material wird mit fein gepulverter tier. oder pflanzlicher Kohle gemischt u. dann in dünner Schicht bestrahlt. Die Kohle sowie ihr Gemisch mit I können unmittelbar vor der Bestrahlung im Vakuum entgast u. das Gas durch CO₂ oder N₂ ersetzt werden. z. B. durch 1std. Behandlung bei 5—6 at. (F. P. 906 694 vom 8/8. 1944, ausg. 16/1. 1946. D. Prior. 16/4. 1943.) DONLE. 4809

Hoffmann-La Roche Inc., Nutley, N. J., V. St. A., übert. von: Walter Karrer, Riehen b. Basel, Schweiz, *Ester von alkylierten 1.4-Naphthohydrochinonen*. Die Herst. alkylsubstituierter 1.4-Naphthohydrochinonester zweibas. Säuren, die die *antihämorrhag. Wirksamkeit des Vitamins K* besitzen, wird beschrieben. — Verschmilzt man 10 (g) 2-Methyl-1.4-naphthohydrochinon (I) 2 Stdn. mit 60 Bernsteinsäureanhydrid (II) u. extrahiert die Schmelze mit H₂O, so erhält man (nach zwei Krystallisationen mit CH₃OH) *2-Methyl-1.4-bisuccinyl-naphthohydrochinon* (III), F. 177°. In gleicher Weise kann *2,3-Dimethyl-1.4-bisuccinyl-naphthohydrochinon*, Nadeln oder kurze Prismen, F. 203—204°, erhalten werden. Erhitzen von 10 I mit 30 Adipinsäureanhydrid in einem Ölbad bei 110—120° ergibt *2-Methyl-1.4-monoadipyl-naphthohydrochinon*, kleine Nadeln. III kann man auch dadurch erhalten, daß man ein Gemisch von 10 I u. 15 II in 100 Pyridin 2 Tage in einer N-Atmosphäre bei Raumtemp. stehen läßt u. das Gemisch in eiskalte 15% ig. H₂SO₄ einträgt. (A. P. 2 383 392 vom 25/7. 1940, ausg. 21/8. 1945. Schwz. Prior. 24/10. 1939.) M. F. MÜLLER. 4809

Parke, Davis & Co., Detroit, Mich., übert. von: Harry P. Smith, Iowa City, Iowa, V. St. A., *Blutkoagulationsmittel*. *Thromboplastin (I)*, *Prothrombin (II)* u. *Thrombin (III)* können frei von Antithrombinen hergestellt werden, wenn man vor ihrer Adsorption an Mg(OH)₂ die Hauptmenge der Antithrombine bei einem pH-Werte von 9,0 durch wiederholte Zugabe von Salzlsgg. aus den in bekannter Weise hergestellten Lsgg. von I, II u. III ausfällt. Andernfalls werden die Antithrombine durch das Mg(OH)₂ mitabsorbiert u. zerstören erhebliche Mengen von I, II u. III. Die Ausfällung wird vorzugsweise mit Ammoniumsulfatlg. ausgeführt; der Überschuß davon wird durch Dialyse entfernt u. eine Mg(OH)₂-

Suspension der Lsg. zugesetzt. Die Mg-Verbb. werden abfiltriert u. durch CO_2 unter Druck zersetzt. Nach Abfiltrieren des MgCO_3 wird in der Lsg. III in das Ca-Salz umgesetzt u. mit Dimethylketon ausgefällt, man erhält dabei ein in verd. NaCl-Lsg. vollständig lösl. III. Zur Gewinnung von II darf nicht das Ca-Salz verwendet werden, da dieses zum größten Teile in III übergeht. Als Ausgangsprod. wird hauptsächlich Lungengewebe benutzt. (A. P. 2 398 077 vom 29/4. 1940, ausg. 9/4. 1946.) KALIX. 4809

Schering A. G., Deutschland, Gewinnung der antianaemischen Substanz aus Leber und eines neuen, diese Substanz aktivierenden Körpers. Man adsorbiert Leberextrakte, die zweckmäßig zuvor gereinigt wurden, bei $\text{pH} = 5-5,5$ mit Aktivkohle, eluiert das Adsorptionsprod. mit einer phenol. Fl., der man zur Gewinnung des Aktivators eine gegenüber dem antianaem. Faktor u. dem Aktivator inerte Mineralsäure (HCl) hinzufügt, u. trennt die beiden Wirkstoffe ab. Hierzu bedient man sich zweckmäßig einer fraktionierenden Elution, etwa derart, daß man den antianaem. Faktor durch eine wss., phenol., alkoholhaltige Fl. eluiert, dann das Adsorptionsprod. mit einer wss., alkoh., mineralsäurehaltigen Fl. behandelt, wobei das vorhandene Vitamin B_1 in Lsg. geht, u. schließlich zur Isolierung des Aktivators noch einmal eine Elution mit einer wss., phenol., alkoholhaltigen Fl. vornimmt. Der Aktivator vermindert erheblich die zur klin. Behandlung von perniziöser Anämie erforderliche Menge an antianaem. Substanz u. wird als amorphes, braunes, wasserlösl. Pulver erhalten. — Beispiele. (F. P. 906 399 vom 18/2. 1943, ausg. 4/1. 1946. D. Prior. 14/2. 1942.) DONLE. 4809

Alfred Champagnat, Frankreich, Herstellung organischer Glycerinersatzstoffe aus Oxy-säuren und Aminoalkoholen, wie Weinsäure und Triäthanolamin. Unter Einhaltung bestimmter Reaktionsbedingungen (langsam Einrühren der Lsg. der Oxy-säure in den Aminoalkohol unter Kühlung; Verwendung einer bei 50° oder noch höheren Temp. gesätt. Oxy-säure; Verhinderung der Krystallisation bei der Abkühlung, indem eine geringe Menge des Endprod., z. B. Triäthanolamintartrat, zugesetzt wird, usw.) erhält man klare, viscose u. sehr hygroskop. Flüssigkeiten (z. B. ein von Verunreinigungen freies Triäthanolamintartrat), die sich für alle Anwendungsgebiete des Glycerins, z. B. für kosmet. Zwecke, eignen. (F. P. 906 526 vom 29/2. 1944, ausg. 9/1. 1946.) DONLE. 4825

Merck & Co., Inc., Rahway, übert. von: John Weijlard, Westfield, und John P. Messerly, Clark Township, Union County, N. J., V. St. A., Herstellung von Diphenylsulfonen. 4,4'-Disubstituierte Diphenylsulfone von der allg. Formel $\text{R}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{X}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{R}_1$ werden durch Oxydation einer heißen Eisessiglsg. von 4,4'-Di-(acylamino)-diphenylsulfiden, 4,4'-Di-(acylamino)-diphenylsulfoxyden, 4,4'-Dinitrodiphenylsulfid u. 4,4'-Dinitrodiphenylsulfoxyd mit Alkalihypohalogeniden, bes. mit NaClO , dargestellt. Hierbei bedeuten R u. R_1 ein H-Atom, eine Acylamino- oder Nitrogruppe u. X ein S-Atom oder $\text{S}=\text{O}$. Bei der Oxydation werden ein oder mehrere O-Atome an X gebunden. Man setzt z. B. einer Lsg. von 9,7 g 4,4'-Di-(acetylamino)-diphenylsulfoxyd in kochendem Eisessig mit Hilfe einer Bürette eine NaClO -Lsg. von 85° zu, die 10,65 g akt. Cl enthält u. füllt mit W. auf 250 cm^3 auf. Nach beendeter Oxydation (Jodstärkeprobe) fällt man durch Zugabe von 400 cm^3 W. 4,4'-Di-(acetylamino)-diphenylsulfon, F. 291—293°, aus. Die gleiche Verb. kann man auch durch Oxydation von 10 g 4,4'-Di-(acetylamino)-disulfid mit 5 g akt. Cl (als NaClO -Lsg. wie oben) erhalten. Durch Oxydation von 4,4'-Dinitrodiphenylsulfid gewinnt man nach der gleichen Meth. 4,4'-Dinitrodiphenylsulfon, F. 285 bis 290° (Zers.). Die genannten Verbb. werden als Zwischenprodd. bei der Herst. von Desinfektionsmitteln verwendet. (A. P. 2 385 899 vom 4/2. 1945, ausg. 2/10. 1945.) KALIX. 4835

Astruc und Giroux, Les Opérations et les Formes pharmaceutiques (Etude Galénique Générale). 4e éd. Paris. 1946. (783 S.) Fr. B. 950.—

Bouchard, Medicamentos Generales. Barcelona: Salvat. 1946. Ptas 31.—

Deder, Diccionario Español de especialidades farmaceuticas. Dedef: 1946. (1082 S.) Ptas 75.—

Manciot, Les Plantes Médicinales. Paris: J. Suisse. 1946. (160 S. m. Abb.) fr. 75.—

G. Analyse. Laboratorium.

I. E. Puddington, Eine volumkonstante Pumpe für umlaufende Gase. 2 hintereinander geschaltete TÖPLER-Pumpen ohne Ventile werden durch period. Neigen mittels eines sich drehenden Nockens auf- u. abbewegt, so daß das Hg sie abwechselnd erfüllt u. dem geförderten Gas stets dasselbe Vol. zur Verfügung steht. Flexible Glasschlangen ermöglichen einen Anschluß mit Schliff oder Verschmelzung. (Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. 17. 592. Sept. 1945. Ottawa, Can., Nat. Res. Council, Div. of Chem.) BLUMRICH. 5026

Robert K. Ness, Laboratoriumsmäßige Herstellung von dünnwandigen plastischen Capillaren. Beschrieben wird die Herst. von Capillaren aus Polystyrol zur Verwendung

bei Pulverdiagrammen in der Röntgenanalyse. (Rev. sci. Instruments 17. 344. Sept. 1946. Columbus, O., Univ., Chem. Labor.) GOTTFRIED. 5048

Henry A. Fairbank, *Ein kleiner Laboratoriumswasserstoffverflüssiger*. Es wird ein einfacher, billiger Wasserstoffverflüssiger vom HAMPSON-Typ beschrieben, der viele Vorzüge anderer Laboratoriumsverflüssiger vereinigt. Die App. kann aus leicht erhältlichen Einzelteilen in jeder Mechanikerwerkstatt gebaut werden u. beansprucht nur wenige Meter Wandraum für die Aufstellung. Es wird H_2 aus Stahlzylindern verwendet, wodurch kostspielige Kompressoren u. große Gasometer fortfallen u. die Reinigung vereinfacht wird; letztere erfolgt mit einer durch fl. Luft oder N_2 gekühlten u. mit Aktivkohle gefüllten Ausfrierfalle. Der eigentliche Verflüssiger besteht aus einem Wärmeaustauscher, einem mit fl. Luft oder N_2 unter Unterdruck als Kühlmittel benutzten Vorkühler, einem Regenerativwärmeaustauscher, einem Nadelventil nach JOULE-THOMSON u. schließlich einem Auffanggefäß für das verflüssigte Gas. Die App. liefert ca. 1 Liter fl. H_2 stündlich. (Rev. sci. Instruments 17. 473—77. Nov. 1946. New Haven, Conn., Yale Univ.) HENTSCHEL. 5048

Henry A. Fairbank, *Ein kleiner Laboratoriumswasserstoffverflüssiger*. Kurze Mitt. zu der vorst. referierten Arbeit. (Physic. Rev. [2] 69. 686. 1/15. 6. 1946.) HENTSCHEL. 5048

C. B. Wendell jr. und G. L. Cabot, *Hahnlose Adsorptionsapparatur zur Verwendung mit gasförmigen Kohlenwasserstoffen*. Zur Messung der Oberfläche feiner Pigmente mit N_2 als Adsorbat wurde eine App., ähnlich der von BENTON u. WHITE (J. Amer. chem. Soc. 52. [1930.] 2325) benutzt. Zur Unters. der Adsorption von KW-stoffen wurde diese App. abgeändert durch Vermeidung aller fettgedichteten Hähne, an deren Stelle Ventile mit Glasschliff eingesetzt wurden, welche durch Verb. mit Subcutan-Injektionsspritzen von Hand bedient werden können. (Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. 18. 454—56. 23/7. 1946.) METZENER. 5048

G. L. Simard und J. Steger, *Hochtemperatur- und vakuum sichere Verbindung von Glas und Natriumchlorid für Infrarotzellen*. Vff. beschreiben eine Meth. der Verkitung von Pyrexglas mit einer Kochsalz-Platte durch eine Zwischenschicht von Silberchlorid beim F. des $AgCl$. Hierbei bildet sich eine Lsg. von $AgCl$ in $NaCl$, die wesentlich höher als $AgCl$ schmilzt. Derartige Zellen sind bei Temp. bis zu 500° vakuumdicht. Sie müssen bei der krystallinen Substanz zu vermeiden. (Rev. sci. Instruments 17. 156—57. April 1946. Stamford, Conn., American Cyanamid Co., Res. Labor.)

GERHARD GÜNTHER. 5048

E. F. Champayne, *Rotierender Präparathalter für röntgenographische Beugungsanalysen*. Beschreibung des Halters. (Rev. sci. Instruments 17. 345. Sept. 1946. Stamford, Conn., American Cyanamid Co., Res. Labor.) GOTTFRIED. 5048

R. Bowling Barnes, Charles J. Burton und Robert G. Scott, *Eine modifizierte Technik von Abdruckfilmen für die Untersuchung von Oberflächen organischer und anorganischer Objekte*. Der von HEIDENREICH entwickelte Polystyrolabdruckfilm erreichte einen großen Erfolg auf dem Gebiet der Metallographie. Es ist eine Modifikation entwickelt worden, bei der ein dünner Polystyrolfilm für die Bldg. eines Originalabdruckes benutzt wird. Von diesem werden wie üblich Quarzabdrücke abgenommen. Die Meth. wird in allen Einzelheiten beschrieben u. die Anwendung sowohl für organ. als auch anorgan. Objekte vorgeschlagen. (J. appl. Physics 16. 266. April 1945. Stamford, Conn., American Cyanamid Co.)

v. BORRIES. 5052

R. F. Baker und F. H. Nicoll, *Über die Technik von Quarzabdruckfilmen für elektronenmikroskopische Untersuchungen*. Einige Unters. über die Ablösung von Quarzabdruckfilmen durch chem. Meth. werden beschrieben. Der Quarz, der durch Hydrolyse des Siliciumtetrachlorids in der Dampfphase an der Oberfläche des negativen Polystyrolabdruckes entstand, führte zu guten Abdrucken. (J. appl. Physics 16. 266. April 1945. Princeton, N. J., Radio Corp. of America.)

v. BORRIES. 5052

J. V. Dubský, *Neue komplexanalytische Anschauungen in der Mikrochemie*. Zusammenfassung moderner Anschauungen u. Anwendungsmethoden mit Literaturangaben. (Chem. Obzor 18. 233—38. 30/12. 1943. Brünn, Tschech. Univ., Inst. für analyt. Chem.)

ROTTER. 5050

M. Niessner, *Die Metallmikroskopie in Wissenschaft und Praxis*. Gemeinverständliche Darst. von Entw., Stand u. Bedeutung der neueren mkr. Metalluntersuchungsmethoden, bes. der mikrochem. Nachweise im Schliffbild, der Mikrokorrosionsunters. u. der Fluoreszenzmikroskopie. (Mikroskopie [Wien] 1. 6—17. Aug. 1946. Wien, TH, Inst. für Technol. anorgan. Stoffe.)

MAUS. 5060

G. Hamoir, *Die Benutzung von anorganischen Niederschlägen bei der Chromatographie in wässriger Lösung*. Während der Austausch von Gitterionen auf erheblich lösl. Ndd. wie PbSO_4 (ZECHMEISTER u. Mitarbeiter) beschränkt, durch Gleichgewicht begrenzt u. selten anwendbar ist, bietet der von gitterfremden Ionen, die durch aktivierende Vorbehandlung eines kaum lösl. Nd. mit einer ein Gitterion im Überschuß enthaltenden Lsg. auf die Oberfläche des Nd. gebracht wurden, bessere Aussichten für Adsorptionen. Die Adsorptionsfähigkeit von akt. Al_2O_3 wurde zwar bei anderen Ndd. bisher bei weitem nicht erreicht, doch dürfte sie in Anbetracht der festgestellten großen Oberflächen (um so größer, je kleiner die Löslichkeit) u. der Möglichkeiten, diese u. die Aktivität zu erhöhen, steigerungsfähig sein. — Arbeiten des Vf. u. von TARTE führten zu neuartigen, konstanten u. spezif. Adsorptionen, z. B. von Aminosäuren an Ag_2S u. BaSO_4 (aktiviert durch AgNO_3 , bzw. BaCl_2 oder $\text{Ba}[\text{NO}_3]_2$) entsprechend der Unlöslichkeit ihrer Ag- bzw. Ba-Salze u. von S-Verbb. (Methionin, Cystin) an Ag_2S (Bull. Soc. roy. Sci. Liège 14. 451—59. Okt. 1945. Lüttich, Univ., Fac. des Sci., Labor. du Biol. gén.)

BLUMRICH. 5062

Herbert J. Dutton, *Adsorptionsanalyse farbloser Verbindungen: Methode und Anwendung bei der Stearin- und Ölsäurelösung*. Vf. erwähnt zuerst die verschied. Methoden der Adsorptionsanalyse, um dann das von ihm verwendete Gerät, nämlich ein entsprechend angepaßtes, hoch empfindliches Refraktometer, zu beschreiben. Das Refraktometer ermöglicht Messungen der Änderung des Brechungsindex von kontinuierlich durch die Adsorptionskolonne gehenden Filtraten. Als Beispiel für die allg. Anwendung der Meth. werden Stearin- u. Ölsäurelsgg. untersucht u. der Verlauf der Verss. eingehend beschrieben. Vf. verweist auf die Verbesserung gegenüber dem opt. Syst. nach TOEPLER-SCHLIEREN. Vorteile u. Anwendungsgrenzen der Meth. werden diskutiert. (J. phys. Chem. 48. 179—86. Juli 1944. Albany, Calif., Western Reg. Res. Labor.)

JÄGER. 5062

M. G. Townsley, *Beständigkeitsprüfer für mit dünnen Filmen überzogene optische Teile*. Beiden mit einem dünnen Schutzfilm (Fluorid) überzogenen opt. Teilen kann die Prüfung auf Dauerhaftigkeit u. Abriebfestigkeit nicht nach den üblichen Methoden der Härteprüfung für andere Schutzfilme erfolgen. Zur Schaffung eines bequemen, reproduzierbaren u. wenigstens halbquantitativen Verf. wurde schließlich ein App. benutzt, bei dem ein Glasfaserbündel in kurzen Abständen (65 mal pro Min.) unter schwachem Druck auf eine langsam rotierende, mit dem zu prüfenden Film überzogene Glasplatte aufgesetzt wird. Nach bestimmten Zeitabständen (30 Sek., 10 Min. u. 30 Min.) wird die Korrosion visuell beurteilt oder bei Dunkelfeldbeleuchtung photographiert. (Rev. sci. Instruments 16. 143—46. Juni 1945. Chicago, Ill.)

HENTSCHEL. 5063

W. Ewart Williams, *Konstruktion und Gebrauch von Reflexionsstaffeln*. Kurz beschrieben werden die Methoden zur Konstruktion u. zur Prüfung der Staffeln. Durch zusätzliche Hilfsspiegel konnte das Instrument zur Messung von Wellenlängen benutzt werden, das, wenn es im Vakuum montiert war, direkt Vakuumwellenlängen ergab ohne Kompensation für die Phasenänderung. Eine wassergekühlte Hochkathodenentladungsröhre mit Fe ergab Linien, die 4—5 mal schmaler waren als die mit dem Standardbogen erhaltenen Linien. Das hohe Auflösungsvermögen des Gitters, das aus 40 0,69 cm dicken Platten bestand, machte es möglich, die Wellenlängen innerhalb einiger weniger Einheiten in der vierten Dezimale in Å zu bestimmen. (Rev. mod. Physics 14. 64—65. April/Juli 1942. Pasadena, Calif.)

GOTTFRIED. 5063

—, *Bestimmung des restlichen Wassers in reinen Stoffen*. Die Best. des W. oder sonstiger flüchtiger Verunreinigungen geschieht dadurch, daß man die betreffenden Substanzen auf geeignete Temp. erhitzt, das W. in einer mit fl. Luft gekühlten Falle auffängt u. schließlich nach dem Auftauen den Dampfdruck u. damit die M. mißt. (J. Franklin Inst. 238. 214. Sept. 1944.)

HENTSCHEL. 5074

P. F. Scholander, *Eine Mikrogasanalyseinrichtung*. Das näher beschriebene Gerät ist dem an anderer Stelle vom Vf. (C. 1943. I. 2010) beschriebenen weitgehend ähnlich u. benötigt als Gasprobe nur 0,01 cm³. (Rev. sci. Instruments 13. 264—66. Juni 1942. Swathmore Coll., Pa.)

HENTSCHEL. 5086

Carl Kenty, *Eine einfache Methode zur Bestimmung der Verunreinigung von Xenon oder anderen kondensierbaren Gasen durch nichtkondensierbare Gase*. In einem Kolben mit einem Ansatz aus engem Glasrohr befindet sich das zu untersuchende Gas. Durch Tiefkühlung des Ansatzes wird ein Teil des Kondensierbaren verflüssigt. Da durch den engen Ansatz die Diffusion behindert ist, bildet sich über der Fl. ein Polster unkondensierbaren Gases. Aus Anfangs- u. Enddruck u. den Abmessungen von Kolben u. Ansatz kann der Geh. des Gases an Unkondensierbarem berechnet werden. (Rev. sci. Instruments 17. 158—59. April 1946. Nela Park, Cleveland, O., General Electric Co., Lamp Development Labor.)

GERHARD GÜNTHER. 5086

b) Organische Verbindungen.

E. Wiesenberger, *Die mikroanalytische Bestimmung von C-Methyl- und Acetylgruppen*. Für die Unterss. wird ein Destillationsgerät verwendet, das aus einem Destillationskolben, einem Destillationseinsatz u. einem Kühler besteht. Das Gerät dient zur Mikro- u. Halb-mikrobest. von C-CH₃- u. C-CH₃CO-Gruppen. Mit Hilfe des Gerätes erhält man bei kurzer Destillationsdauer von schwer flüchtigen Säuren freie Destillate; daher kann zur Verseifung statt H₂SO₄ auch H₃PO₄ verwandt werden. Das Gerät ermöglicht es, die gesamte Essigsäure in einem Destillat von 30 oder 35 cm³ zu erhalten; sie kann dann durch eine Titration bestimmt werden. Während der Dest. wird kein Gas durchgeleitet. Für die Ausführung von Reihenunterss. braucht das Gerät nicht vor jeder Best. gereinigt zu werden. Es wird angewandt für Bestimmungen nach dem Chromsäureoxydationsverf., für Verseifungen in H₂SO₄, H₃PO₄, mit CH₃OH u. nNaOH u. mit 4 n NaOH, für Bestimmungen von Essigsäure u. von CH₃CO-Gruppen. Die Dauer einer C-CH₃CO-Best. beträgt ca. 1¼ Stdn., die einer C-CH₃-Gruppe 1½ bis 2 Stunden. (Mikrochem. verein. M. krochim. Acta 33. 51—69. 24/10. 1946.) WESLEY. 5360

P. Chéramy, *Papier zum Nachweis von Lösungsmitteln auf Kohlenwasserstoffbasis*. Das Papier besteht aus einer celluloseartigen M. mit 1% des roten Farbstoffes „Vulcafix J“ (FRANCOLORE). Der Farbstoff ist lösl. in Bzl. u. seinen Homologen u. gibt eine stark gelb-rot gefärbte Lösung. In Ae., PAe. u. „white spirit“ ist er prakt. unlöslich. Man bringt 1 cm² des Papiers in 5—10 cm³ u. prüft nach 10 Min. die Farbe der Flüssigkeit. Lösungsmittel auf der Basis nichtcycl. KW-stoffe geben keine Färbung, Benzolbeimengung gibt leichte Gelbfärbung, 7—10% Bzl. färben rein gelb. In Ggw. anderer Lösungsmittel (Aceton, CCl₄, Trichloräthylen allein oder in Mischung) löst sich der Farbstoff auf, so daß die Anwesenheit von Bzl. nicht erkannt werden kann. (Ann. Méd. légale, Criminol., Police sci., Méd. soc. Toxicol. 22. 168—69. Juli/Okt. 1942.) LANGBECKER. 5364

Chester F. Burmaster, *Mikrobestimmung von α- und β-Glycerophosphat*. α-Glycerophosphat wurde bestimmt durch Oxydation mit Perjodat zu Glykolaldehydphosphat, Entfernen des überschüssigen Perjodates u. des gebildeten Jodates mittels Sulfid, Hydrolyse des Glykolaldehydphosphates u. colorimetr. Messung des freigesetzten Phosphats nach KUTTNER u. LICHTENSTEIN (J. biol. Chemistry 86. [1930.] 671). In einer anderen Probe wird die Summe von α- u. β-Glycerophosphat gemessen, nachdem das β-Phosphat in α-Phosphat übergeführt wurde. Aus der Differenz errechnet sich der Geh. an β-Glycerophosphat. (J. biol. Chemistry 164. 233—40. Juli 1946. Rochester, N. Y., Univ. of Rochester.) HESSE. G 590

David Lester und Leon A. Greenberg, *Polarographisches Verhalten von Anilinoxydationsprodukten*. Bei der Unters. von β-Phenylhydroxylamin (I), p-Aminophenol (II) u. Azoxybenzol an der Hg-Tropfelektrode wurde gefunden, daß I bei p_H 6,3 (Phosphatpufferkathode) eine kathod. Welle gibt, sondern eine anod. Oxydationswelle mit einem E_{1/2} gegen S. C. E. von -0,02 V. LEVITAN, KOLTHOFF, CLARK u. TENENBERG (vgl. C. 1946. I. 1906) fanden in 0,1 n NaOH eine kathod. Welle. Nach den Erfahrungen der Vff. wird I in Ggw. von Alkali vollkommen u. sehr schnell in das Azoxybenzolderiv. umgewandelt, das dann eine kathod. Welle liefert. Für Hydrochinon u. II erhielten Vff. einen anod. Diffusionsstrom von 5,23 μA für eine 0,001 mol. Lsg. bei p_H 6,3. Da bei dieser Rk. zwei Elektronen beteiligt sind, sind wahrscheinlich auch bei der anod. Oxydation von I zwei Elektronen beteiligt, wobei I einen Diffusionsstrom von 5,3 μA in 0,001 mol. Lsg. liefert. Vff. fanden, daß mit demselben Puffer, aber in Ggw. von 20% A. der Diffusionsstrom von Azoxybenzol in 0,001 mol. Lsg. 7,5 μA beträgt mit einem E_{1/2} zu S.C.E. von -0,63 V. Da das Zufügen von A. den Diffusionsstrom herabsetzt, sind wahrscheinlich 4 Elektronen oder mehr bei der Rk. beteiligt; es ist demnach C₆H₅·NON·C₆H₅ → C₆H₅NH·NH·C₆H₅ + H₂O. (J. Amer. chem. Soc. 66. 496. März 1944. New Haven, Conn., Yale Univ., Labor. of Applied Phys.) GOTTFRIED. G 1310

d) Medizinische und toxikologische Analyse.

Oliver H. Lowry, Clement A. Smith und Dorothy L. Cohen, *Über eine mikrocolorimetrische Methode zur Messung des Sättigungswertes für Sauerstoff im Blut*. Vff. beschreiben eine App., mit der man in einem photoelektr. EVELYN-Colorimeter in einer kleinen Probe (0,3 cm³) den Sauerstoffgeh. bestimmen kann. Die Genauigkeit der Meth. wird mit der manomet. Meth. verglichen. (J. biol. Chemistry 146. 519—26. Dez. 1942. Boston, Harvard Med. School, Dep. of Biol. Chem.) BAERTICH. 5727

Abraham Saifer, James Hughes und Ethel Weiss, *Die Bestimmung von Chloriden in biologischen Flüssigkeiten mittels der Methode der Indicatoradsorption. Eine neue Methode zur Bestimmung des Plasmavolumens von Blut*. (Vgl. C. 1943. I. 1595.) Für die Best. des

Plasmavol. des Gesamtblutes ist es unbedingt notwendig, daß der A.-Ae.-Extrakt des Blutes nur die Chloride des Plasmas u. nicht die Zellchloride enthält. Die Meth. wurde gegenüber der Farbstoffmeth. geprüft, wobei eine Abweichung von ca. 1% gefunden wurde. Es werden künstlich hergestellte Präpp. von Zellen u. Plasma mit der Meth. untersucht. (J. biol. Chemistry 146. 527—35. Dez. 1942. New York, Flushing Hosp., Dep. of Pathol., Chem. Labor.)

BAERTICH. 5727

S. W. Lee, N. B. Hannay und W. C. Hand, *Eine schnelle und genaue Mikromethode zur Bestimmung von Sulfonamiden*. Es wird eine Modifikation der Meth. von BRATTON u. MARSHALL (C. 1940. I. 768) zur Best. von Sulfonamiden im Blut beschrieben. Zunächst werden in 0,3 cm³ Blut die Proteine mit 5,7 cm³ eines Gemisches aus 56 cm³ 4nH₂SO₄ u. 1000 cm³ 3,33%ig. Trichloressigsäure ausgefällt u. filtriert. Zu einem aliquoten Teil (2,00 cm³) des Filtrates gibt man 0,1 cm³ 0,10%ig. NaNO₂-Lsg., läßt 3 Min. stehen, fügt 1 cm³ A. u. 0,1 cm³ 0,10%ig. N-Naphthyl-(1)-äthylendiaminlg. hinzu u. schüttelt gut um. Die Intensität der entstandenen Farbe wird in einem COLEMAN-Universal-Spektrophotometer gemessen. (Science [New York] 97. 359—60. 16/4. 1943. New Brunswick, N. J., Wallace Labors.)

FRETZDORFF. 5727

Giuseppe Faraone, *Über die Mikroextraktion von Agglutininen aus Blutflecken unter Wärmeanwendung*. Überblick über die zur Feststellung von Isoagglutininen in Blutkrusten gebräuchlichen Verff., die bei älteren Krusten versagen. Da eine geringe Temperaturerhöhung ohne Einfl. auf die Agglutinine ist, schlägt Vf. eine Art Mikroextraktion (30 Min. bei 45—50°) am hängenden Tropfen vor. Es werden 2 Tage bis 5 Jahre alte Blutkrusten (Gewicht ca. 3 mg) untersucht. Die erhaltenen Resultate beweisen die Überlegenheit der Meth. über die bisher angewandten Verfahren. (Zacchia [Roma] 2 6. 166—78. Dez. 1942. Messina, Univ., Ist. di Med. Legale.)

BAERTICH. 5764

Henri Griffon, *Über das Vorkommen von Blausäure in bestimmten Pilzen. Toxikologische Folgerungen*. Es wird der Nachw. erbracht, daß HCN in gebundener Form in bestimmten Pilzen vorkommt. Sie verhält sich wie ein Heterosid u. ist durch Säure hydrolysierbar. In *Clitocybe geotropa* wurden je kg 263 mg HCN, in *Marasmius Oreades* 117,2 mg/kg aufgefunden, hingegen fehlt sie in *Psalliota campestris*. Bei Mageninhalt, der Pilze enthält, ist bei toxikol. Prüfung auf aus diesem Vork. stammenden HCN zu achten. (Ann. Méd. légale, Criminol., Police sci., Méd. soc. Toxicol. 22. 146—51. Mai/Juni 1942.)

LANGECKER. 5764

Zeiss Ikon Akt.-Ges., Deutschland, *Verleimen von Folien, besonders von Polarisationsfolien*. Als Leim verwendet man einen Stoff der gleichen chem. Konst. wie die des zu verleimenden Materials. Sind z. B. Nitrocellulosefolien zu verleimen, so dient ein Nitrocelluloselack als Leim, Acetylcelluloseplatten werden mit einem Lack aus diesem Cellulosederiv. u. Plexiglas wird mit Plexigummi verbunden. Bei der Herst. von Polarisationsfolien werden die polarisierenden Kristalle in den Grundstoff eingebettet. (F. P. 900 358 vom 3/12. 1943, ausg. 27/6. 1945. D. Prior. 23/12. 1942.)

PROBST. 5049

Harold I. Kersten, Cincinnati, O., V. St. A., *Verfahren zum Anzeigen von Feuchtigkeitsänderungen in der Atmosphäre*. Die Änderung des Feuchtigkeitsgeh. teilt sich einer W. anziehenden Membran aus einem Gel, aus Agar-Agar oder Pekt'n mit. Die Stärke eines durch die Drähte in die Membran geführten elektr. Stroms ändert sich mit dem Wassergeh. der Membran, der wiederum von dem Feuchtigkeitsgeh. der diese umgebenden Atmosphäre abhängt. Ein in den Stromkreis eingeschaltetes Galvanometer zeigt die relativen Schwankungen an. (A. P. 2 377 426 vom 3/12. 1943, ausg. 5/6. 1945.)

HOLM. 5075

* Luigi Barasso, *Messung der Dichte von Gasen*. Es wird ein App. angewandt, in dem die Gasdichte durch den Druck gemessen wird, den das Gas auf einen darin eingetauchten Hohlzylinder ausübt. Die Anzeige erfolgt mechan. oder elektrisch. (It. P. 413 101, ausg. 27/3. 1946.)

KALIX. 5087

Fichter, *Übungen in quantitativer chemischer Analyse*. 2. Aufl. Basel: Birkhäuser. 1946. (156 S.)
Keane und Thorne, *Lunge and Keane's Technical Methods of Chemical Analysis*. 4 Vols. 2nd ed. revised. London: Oliver & Boyd. 1946. Vol. 1 (722 S.) £ 3 s. 3; Vol. 2 (664 S.): £ 3 s. 3; Vol. 3 (698 S.): £ 3 s. 3; Vol. 4 (980 S.): £ 4 s. 4.
Ludwig Kofler und Adelheid Kofler, *Mikro-Methoden zur Kennzeichnung organischer Stoffe und Stoffgemische*. Berlin: Verlag Chemie GmbH. 1945. (VIII + 205 S. n. 109 Abb.) DM 14,—.

H. Angewandte Chemie.

I. Allgemeine chemische Technologie.

E. Wollatt, *Einige Gesichtspunkte chemisch-technischer Thermodynamik, mit besonderer Berücksichtigung der Entwicklung und des Gebrauchs der Energietransportgleichungen beim stationären Durchfluß*. Nach einem kurzen Abriß der thermodynam. Grundprinzipien

wird eine allg. Energietransportgleichung für den stationären Strömungszustand entwickelt; kompressible Fl. in Rohren werden bes. behandelt. Einige typ. Anwendungsbeispiele werden besprochen. (Trans. Instn. chem. Engr. 24. 17—29. 1946. Manchester, Coll. of Technol.) SCHÜTZA. 5800

E. R. Blanchard und H. W. Bittner, *Ein Wasserstoffverflüssiger ohne Störung durch Fremdgase*. Vff beschreiben einen H₂-Verflüssiger des Kälte-Inst. der Johns-Hopkins-Univ., eine Weiterbildg. eines von KAPITZA u. COCKROFT (Nature [London] 129. [1932.] 224) entwickelten Verflüssigers auf Grundlage des JOULE-THOMSON-Effekts. Die Beschreibung beschränkt sich auf die techn. Seite der App., auf Literatur über Theorie u. Berechnungsgrundlagen wird verwiesen. Mit dem App gelingt es, in 3 Stdn. 7 Liter H₂ zu verflüssigen, ausreichend für die meisten Kälteversuche. Da es prakt. nicht möglich ist, größere Mengen H₂ auf chem. Wege genügend rein, bes. N₂-frei, zu beschaffen, wird als Ausgangsstoff techn. Bomben-H₂ verwendet. Ausführliche Beschreibung von Konstruktionseinzelheiten, von Material (teilweise Super-Nickel, 70 Cu, 30 Ni der AMER. BRASS CO. für die Rohrschlangen; Hartlötungen mit Easy-Flo-Silberlot) u. Dimensionen der Wärmeaustauscher, sowie Angaben über Start u. Betriebsführung. — 4 Abbildungen. (Rev. sci. Instruments 13. 394—405. Sept. 1942. Baltimore, Md., Johns Hopkins-Univ., Dep. of Chem.) V. DECHEND. 5856

Edmund S. Rittner, *Ein Pirani-Manometer zur Verwendung bei Drucken bis zu 15 mm*. Beschreibung von Konstruktion u. Arbeitsweise eines PIRANI-Manometers, das Drucke bis zu 15 mm Hg mit $\pm 2,5\%$ Genauigkeit zu messen gestattet. (Rev. sci. Instruments 17. 113—14. März 1946. Cambridge, Mass., Inst. of Technol., Labor. for Insulation Res.) GERHARD GÜNTHER. 5886

Herbert Schon, Fuelsmide, Dänemark, *Herstellung von Dispersionen*. Man mischt mindestens einen Ester einer höheren Fettsäure u. eines einwertigen Alkohols u. eine wss. Fl. in Ggw. mindestens eines dispergierend wirkenden Esters einer höheren Fettsäure u. eines mehrwertigen Alkohols. Die Dispersionen können als Trennemulsionen für die Bäckerei oder für kosmet. Zwecke verwendet werden. Beispiel: 200 (Gewichtsteile) Senfsamenölfettsäureäthylester werden mit 100 eines Dispergators versetzt, der durch Umesterung von polymerisiertem Senfsamenöl mit Polyglycerin hergestellt wurde. In der Mischung werden 2700 W. dispergiert. Man erhält eine weiße, cremartige Dispersion vom Typus Wasser-in-Öl, die mit dem angewandten Äthylester, mit festen Ölen oder Mineralölen verd. werden kann. (Schwz. P. 242 150 vom 13/2. 1945, ausg. 2/9. 1946. Dän. Prior. 30/3. 1944.) DERSEN. 5825

Centre d'Etudes pour l'Industrie, Frankreich, *Emulgatoren. Bienewachs* wird im Autoklaven mit Ätznatron behandelt, wodurch die SZ. von 19,9 auf 85 erhöht wird. Dadurch ist es möglich, aus dem Wachs Verb. mit Aminen, bes. Triäthanolamin, Äthylendiamin u. p-Oxazinen herzustellen, die ohne Säurezusatz als Emulgatoren wirken. Man mischt z. B. 3 (Teile) modifiziertes Wachs, 3 Triäthanolamin u. 67 Wasser. Verb. aus Tetrahydro p-oxazin u. Wachs geben wss. Emulsionen, die beim Auftragen auf feste Unterlagen Wachsfilme bilden, die mit W. nicht wieder emulgierbar oder quellbar sind. (F. P. 904 720 vom 13/1. 1944, ausg. 14/1. 1945.) KALIX. 5825

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Schaumverhütungsmittel* stellen gewisse Reaktionsprodd. von NH₃ mit Sulfochloriden von Paraffin- oder Cycloparaffin-KW-stoffen mit mehr als 10 C-Atomen dar, z. B. Paraffinsulfonamide oder -sulfoacylamide oder -disulfimide mit mehreren COOH-Gruppen. Es kommen hierfür vorzugsweise Sulfamidocarbonsäuren von Paraffin- u. Cycloparaffinsulfamiden, -sulfoacylamiden u. -disulfimiden, die sich von Paraffinen mit einem Kp. von mehr als 300° ableiten, in Frage. Sie sind als Schaumverhütungsmittel bes. in der Leim- u. Hefeindustrie sowie in der Färberei wirksam. Zur Vergärung von 100 cm³ einer 4%ig. Melasselsg., zu der als Schaumverhütungsmittel bisher 15 kg Gärfett verwendet wurden, braucht man z. B. nur 8 kg einer Paraffinsulfamidoessigsäure mit 15 Paraffin-C-Atomen. (F. P. 906 238 vom 2/8. 1944, ausg. 27/12. 1945. D. Prior. 7/10. 1943.) KALIX. 5825

Ritter Products Co., übert. von: Herbert B. Johnson, Rochester, N. Y., V. St. A., *Elektrostatische Sichtung von körnigem Material*. Zur Trennung in verschied. Korngrößen wird das Material auf einen großen, langsam sich drehenden, horizontal gelagerten Zylinder geschüttet u. beim Herabfallen einem starken elektrost. Feld von ca. 3500, höchstens 7000, V ausgesetzt. Dabei bildet der Drehzylinder die eine Elektrode, während die andere aus einem festen Zylinder von $\frac{1}{16}$ — $\frac{1}{4}$ in Durchmesser besteht. Unter der gleichzeitigen Einw. von elektrost. u. Zentrifugalkraft werden die Teilchen je nach der Größe verschied. stark aus der Fallrichtung abgelenkt u. in entsprechend angeordneten Behältern aufgefangen. (A. P. 2 398 792 vom 22/10. 1943, ausg. 23/4. 1946.) KALIX. 5829

O. J. Meijers Dextrinefabriken, N. V., Holland, *Kunstharzfiltermassen*. Zum Filtrieren u. Klären von Fil. verwendete gekörnte Kunstharzgele werden in mehreren Schichten von höchstens 1 m Höhe mit Zwischenräumen von 3—5 cm in der Filtrierkolonne angeordnet. (F. P. 896 958 vom 3/8. 1943, ausg. 8/3. 1945. Holl. Prior. 21/9. 1942.)

KALIX. 5831

* British Thermostat Co., Ltd., übert. von: Charles K. Brown, *Temperaturregelung*. Zur automat. Temperaturregelung u. Messung wird ein App. benutzt, dessen Hauptteil aus einem hochelast. Metallbehälter besteht, der 2 Fil. enthält, die nicht miteinander mischbar sind, z. B. W. u. eine organ. Fl., so daß darin ein Dampfdruck herrscht, der der Summe der beiden Dampfdrücke entspricht. Durch Ausdehnung u. Zusammenziehung des Behälters wird eine Temperaturanzeigevorr. in Bewegung gesetzt oder ein Ventil für Heizgase oder Flüssigkeiten. (E. P. 572 302, ausg. 2/10. 1945.)

KALIX. 5837

Technochemie Akt.-Ges., Schweiz, *Fraktionierungsapparatur*. Beschrieben wird ein Fraktionierungsaufsatz, durch den die Fl. in dünner Schicht zwischen vielen geheizten Trennwänden hindurchläuft, u. der für Reinigungszwecke vollständig in seine Elemente zerlegbar ist. (F. P. 913903 vom 3/9. 1945, ausg. 24/9. 1946.)

KALIX. 5865

National Oil Products Co., Harrison, N. J., übert. von: James H. Fritz, Montclair, N. J., V. St. A., *Mittel gegen Schäumen*. Man bereitet eine wss. Emulsion aus einem freien OH-Gruppen enthaltenden Ester aus einer Fettsäure (hydrierten Ricinusölsäure oder hydrierten Sojabohnenfettsäure) u. einem Glykol oder polymerisiertem Glykol (Äthylenglykol, Propylenglykol oder Polyäthylenglykol mit 9 Äthylenglykolresten), einem wasserabstoßenden Verteilungsmittel (Wachs, Stearinsäure oder unlösl. Metallseife) u. gegebenenfalls einem Emulgiermittel. — Z. B. schm. man 15 (Teile) Ester, 20 Paraffinwachs, 7 Stearinsäure u. 2 Candelillawachs zusammen u. rührt in die Schmelze 2,6 einer 49% ig. K₂CO₃-Lsg. u. 53,4 heißes Wasser. Geringe Mengen dieser Emulsion verhindern das Schäumen von Leimlsgg., Papierbreisuspensionen, Fermentationsmassen u. Stärkepasten beim Herstellen u. Eindampfen. (A. P. 2 390 212 vom 22/9. 1942, ausg. 4/12. 1945.)

M. F. MÜLLER. 5865

Bell Co. Inc., übert. von: Charles E. Alderdice jr., Chicago, Ill., V. St. A., *Flüssigkeiten für hydraulische Pressen*. Eine für hydraul. Preßsysteme, wie Bremsen, Puffer, Winden oder Fahrstühle, geeignete Fl. besteht z. B. aus 20% Ricinusöl, 20% Amylalkohol u. 60% Diäthylenglykolmonoäthyläther (I) mit einer zur Neutralisation der organ. Säuren ausreichenden Menge KOH. Statt 60% I können 40% I u. 20% Äthylenglykolmonobutyläther verwendet werden. Derartige Fil. besitzen die nötige Toleranz gegenüber W., korrodieren Metalle nicht, bringen Kautschuk nicht zum Quellen u. haben einen hohen Flammpunkt (über 60°), einen hohen Kp. (über 150°) u. einen niedrigen E. (unter —26°). (A. P. 2 379 855 vom 24/12. 1943, ausg. 10/7. 1945.)

M. F. MÜLLER. 5883

Universal Atlas Cement Co., übert. von: Robert E. Boehler, Gary, Ind., V. St. A., *Bestimmung der Oberfläche von pulverförmigen Stoffen*. Eine abgewogene Materialprobe wird in einem geschlossenen Behälter durch Evakuieren von der absorbierten Luft befreit u. dann in eine standardisierte Form u. auf ein bestimmtes Vol. zusammengepreßt. Dann wird eine abgemessene Gas- oder Luftmenge durch die zusammengepreßte M. gedrückt u. die dazu nötige Zeit bestimmt. Diese wird als Maß für die Oberfläche des Materials angesehen. Die Beziehungen werden mathemat. abgeleitet, 8 Diagramme. Alle Operationen u. Messungen werden in einer einzigen App. ausgeführt, 8 Abbildungen. (A. P. 2 392 637 vom 21/12. 1942, ausg. 8/1. 1946.)

KALIX. 5889

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Deutschland, *Durchführung katalytisch beschleunigter Reaktionen*. Die für katalyt. Rkk., z. B. zur Herst. von aliphat. chlorierten KW-stoffen, als Katalysatoren verwendeten Substanzen mit großer Oberfläche, wie Aktivkohle, Tierkohle, Bimsstein, Silicagel usw., überzieht man mit einer fest haftenden Schicht einer den elektr. Strom leitenden Kohle u. verwendet die so erhaltenen Katalysatoren unmittelbar als elektr. Heizwiderstand. — Das zum Überziehen dienende Kohlepulver von guter Leitfähigkeit kommt zwecks besserer Verteilung u. besseren Haftvermögens in Ggw. eines Bindemittels, z. B. Dextrin, zur Anwendung. — 60 (Teile) Graphitpulver werden in 300 W. zusammen mit 9 Dextrin verteilt u. dann mit 800 Aktivkohle vermischt, bis das gesamte W. von der Aktivkohle absorbiert ist. Die so mit einer festen Graphitschicht versehene Kohle kann unmittelbar mit Hilfe elektr. Stromes auf die gewünschte Temp. gebracht werden. Trotz des Graphitüberzuges verläuft die Rk. mit der gleichen Geschwindigkeit wie mit unbehandelter Aktivkohle. — 1 weiteres Beispiel. (F. P. 898 994 vom 19/10. 1943, ausg. 14/5. 1945. D. Prior. 16/12. 1941.)

ROICK. 5905

Dow Chemical Co., übert. von: James L. Amos, Midland, Mich., V. St. A., *Gewinnung von Kupferhalogenidkatalysatoren*. Ein Kupfersalz, das bei Ammonolysen-Rkk. als Katalysator verwendet worden ist, kann aus dem Reaktionsgemisch prakt. frei von NH₄- u.

Aminsalzen dadurch wiedergewonnen werden, daß man das Reaktionsgemisch mit einem Diolefin, wie 1.3-Butadien (I), behandelt. Vorher muß die Lsg. von nicht gebundenem NH₃ oder Amin sowie verschied. Nebenprod. durch Dampfdest. befreit werden. Ferner muß genügend Reduktionsmittel vorhanden sein, damit alles Cu in der Cuproform vorliegt. Die filtrierte Lsg. wird mit 2,4—7,2 Mol I pro Mol Cu je nach der NH₄- oder Aminhydrohalogenidmenge bei Temp. von —10 bis 100° behandelt. Nach der Beendigung der Rk. wird die entstandene Komplexverb. abfiltriert. Läßt man auf die Komplexverb. NH₄OH einwirken, so erhält man das gasförmige Diolefin u. die Cu-Halogenid-Lsg., die beide zur Wiederverwendung zurückgeführt werden. (A. P. 2 384 361 vom 7/5. 1941, ausg. 4/9. 1945.) M. F. MÜLLER. 5905

B. F. Raber und F. W. Hutchinson, Refrigeration and Air Conditioning Engineering, New York: John Wiley and Sons Inc.; London: Chapman and Hall, Ltd. 1945. (291 S.) § 4,—.

II. Feuerschutz. Rettungswesen.

Henry L. Muntgomery Larcombe, *Staubsammlende und gasreinigende Einrichtungen*. 3. Mitt. *Erfordernisse für den Bergbau*. Allg. Übersicht unter besonderer Berücksichtigung der trockenen Filter- u. Saugeinrichtungen zur Staubbekämpfung in Bergwerken unter Tage mit 73 Literaturzitaten. (Min. Mag. 66. 256—60. Juni 1942.) HENTSCHEL. 5940

Auergesellschaft Akt.-Ges., Berlin, *Abscheiden von Schwebstoffen aus einem strömenden Medium*, z. B. mit nebelförmigen Kampfstoffen durchsetzter Luft, wird derart durchgeführt, daß die Schwebstoffe durch Thermodiffusion zunächst aggregiert (d. h. Schwebeteilchen mit einem Radius von z. B. 0,25—1,0 · 10⁻⁵ cm zu größeren Teilchen zusammengeballt) u. dann mittels eines Grobfilters, z. B. aus Filz, abgetrennt werden. (Schwz. P. 241 897 vom 28/10. 1942, ausg. 16/8. 1946. D. Prior. 28/10. 1941.) HEINSEN. 5937

William R. Appeldorn, Detroit, Mich., V. St. A., *Luftentstaubung*. Die staubhaltige Luft wird, von einem Ventilator angesaugt, durch einen vorzugsweise kon. Ringraum mit stufenweise abnehmendem Durchgangsquerschnitt gedrückt. Leitbleche in dem Ringraum setzen den Luftstrom in rotierende Bewegung. Durch Zentrifugalwrkg. werden die Staubeilchen in die äußeren Zonen geschleudert. Beim Ausgang wird der Luftstrom in einen staubfreien u. einen mit Staub angereicherten Teil getrennt u. nur der letztere mit den üblichen Mitteln gereinigt, wodurch erheblich an Energie gespart wird. Die Anlage ist bes. für die Luftreinigung in Kampftanks geeignet. (A. P. 2 375 203 vom 9/9. 1943, ausg. 8/5. 1945.) HOLM. 5941

General Motors Corp., Dayton, O., übert. von: Stanley V. Cook, Dayton, und Charles E. Waring, Oakwood, O., V. St. A., *Lufttrocknung*. Die Luft für Kühlanlagen, elektr. u. opt. Apparate wird über ein Trockenmittel geleitet, das im wesentlichen aus wasserfreiem CaSO₄ mit einem feuchtigkeitsdurchlässigen Überzug aus einer 15%ig. Lsg. von Celluloseacetat in Aceton besteht. Eine Mischung von trockenem CaSO₄ mit der Celluloselg. kann geformt verwendet werden. Die Stücke werden durch Bespritzen mit der gleichen Lsg. überzogen. Der Vorteil des Trockenmittels gegenüber den bekannten besteht in seiner Staubfreiheit. (A. P. 2 388 390 vom 1/6. 1943, ausg. 6/11. 1945.) HOLM. 5941

Cities Service Oil Co., New York, N. Y., übert. von: John D. Morgan, South Orange, u. Percy B. Levitt, Millburn, N. J., V. St. A., *Reinigung der Luft in Unterseebooten*. Der Akkumulatorenraum von Unterseebooten, der bei der Unterwasserfahrt von brennbaren Gasen, wie SbH₃ u. H₂ gereinigt werden muß, wird mit Luft durchspült. Das Gasgemisch wird zunächst auf 350—450° F erhitzt; das sich dabei ausscheidende Sb wird entfernt u. der Luftstrom bei 600—700° F über ein Bett mit Platinschwarz als Katalysator geleitet, um den H₂ zu oxydieren. (A. P. 2 396 190 vom 28/9. 1943, ausg. 5/3. 1946.) HOLM. 5941

III. Elektrotechnik.

Robert F. Field, *Die Bildung ionisierter Wasserhülle auf Isolationsmaterialien bei hohen Feuchtigkeitsgraden*. Messungen der Oberflächenleitfähigkeit mit Gleich- u. Wechselstrom (bis 1 MHz) an den verschiedensten Isolationsmaterialien bei 0—100% relativer Feuchtigkeit ergeben: Bringt man die getrocknete Probe in 100%-Feuchtigkeitsatmosphäre, so bildet sich sofort eine Wasserhülle, deren Leitfähigkeit aber erst nach ca. 1 Stde. ihren konstanten Endwert erreicht. Dieser Maximalwert ist verschwindend klein bei bestimmten KW-stoff-Wachsen u. Siliconharzen u. mit am größten bei Glas u. Quarz. Elektr. Doppelschichten an der Grenzfläche zwischen W. u. Dielektrikum rufen merkwürdige Vergrößerungen der Kapazität u. des dielektr. Verlustes bei Tonfrequenzen hervor. (J. appl. Physics 17. 318—25. Mai 1946. Cambridge, Mass., General Radio Co.)

W. MAIER. 5956

L. C. Copeland und F. S. Griffith, *Die Reaktion in der Leclanché-Trockenzelle*. Die hauptsächlichste Rk. bei der Entladung der LECLANCHE-Trockenzelle ist $Zn + 2 MnO_2 = ZnO \cdot Mn_2O_3$. Daß diese Verb. auftreten muß, ist auf verschied. Weise festgestellt worden. Das Zn-Mn-Salz ist sehr stabil u. kann nicht weiter red. werden, im Gegensatz zu reinem Mn_2O_3 . Es werden Möglichkeiten erörtert, die Bldg. des Doppelsalzes zu verhindern, um dadurch die Kapazität der Zelle zu steigern, z. B. durch Einhalten des p_H 4,5 oder Erhöhung des Depolarisators in Form von Kohle besserer Leitfähigkeit u. größeren Volumengewichts. (Trans. electrochem. Soc. 89. Preprint 22. 255—64. 1946.) J. FISCHER. 5970

L. G. Schulz, *Elektronen hoher Energie aus einer Glimmentladungsröhre*. Eine Glimmentladungsröhre hoher Spannung ist eine bequeme u. einfache Quelle für Elektronen hoher Energie, jedoch stellt die Aufrechterhaltung der Stabilität ein besonderes Problem dar, weil eine Steigerung des Gasdruckes eine Erhöhung des Entladungsstromes bedingt, die ihrerseits wiederum den Gasdruck erhöht. Vf. macht an Hand einer Zeichnung Angaben über eine Konstruktion, bei der durch Änderung der Pumpgeschwindigkeit eine Regelung des Verhältnisses Gasdruck/Strom möglich ist, wodurch ein Vakuum von 10^{-6} aufrecht erhalten wird. Die angegebene Einrichtung wurde an einer Elektronenbeugungskamera mit 60 kV verwendet, ohne besondere Wartung zu verlangen. (Rev. sci. Instruments 16. 35—36. Febr. 1945.) KÜHNERT. 5974

W. Ch. van Geel, *Sperrschichtphotozellen*. Zusammenfassender Überblick über den Aufbau u. den Mechanismus von Sperrschichtphotozellen. Näher beschrieben wird die Selenphotozelle. (Philips' techn. Rdsch. 8. 65—71. März 1946.) GOTTFRIED. 5976

General Motors Co., Detroit, Mich., V. St. A., übert. von: Robert Ross Barrington, Laton, England, *Elektrisches Widerstandselement*. Um SiC-Widerstände auch für höhere Strombelastungen, bes. bei höheren Betriebstemp., stabil zu machen, werden dem fein gemahlene SiC 5—20% fein verteiltes, elektr. gut leitendes Metall, wie z. B. Cu, u. ein glasiges Bindemittel zugesetzt. Beispielsweise werden 64(%) fein gemahlene SiC mit einem feingemahlene Gemisch von 18 sehr fein zerteiltem Cu u. 18 ebenso fein zerteiltem Borsäureanhydrid gemischt, zur gewünschten Form zusammengepreßt u. auf ca. 900° erhitzt. Der so erhaltene Widerstandskörper soll, um Oxydation der Metallbeimengung zu verhindern, unter Luftabluß betrieben werden. Bei Verwendung als Vorwiderstand für Zündkerzen wird dies durch Unterbringung in deren Isolator erreicht. — Zeichnung. (A. P. 2 371 211 vom 4/5. 1942, ausg. 13/3. 1945, E. Prior. 10/7. 1941.) KLEIN. 5955

Edwin L. Wiegand Co., übert. von: Basil Horsfield, Pittsburgh, Pa., V. St. A., *Elektrischer Widerstand*. MgO u. H_3PO_4 werden in solchen Mengenverhältnissen miteinander verknüpft, daß sie eine steife plast. M. bilden. Dann wird ein weiteres feinverteiltes Isoliermaterial zugesetzt, das jedoch gut wärmeleitend sein muß, z. B. Zirkonoxyd u. Talkum, u. der Widerstandsdrat in diese M. eingebettet. Das Ganze wird schließlich bis zur vollständigen Erhärtung erhitzt u. hält dann eine Belastung von 30 Watt/sq.in. aus, ohne rissig zu werden. Eine erfindungsgemäße Mischung wird z. B. aus 36 (Teilen) MgO u. 64 85%ig. H_3PO_4 hergestellt, 14—15 davon werden dann mit 81—82 Zirkonoxyd u. 3—4 Talkum gemischt. (A. P. 2 363 329 vom 24/7. 1940, ausg. 21/11. 1944.) KALIX. 5955

Licentia Patent-Verwaltungs-Ges. m. b. H., Deutschland, *Herstellung von Kabeln mit Isolation aus plastischen Massen*. Um bei Kabeln für die Hochfrequenz-Nachrichtenübertragung die zur Isolation dienenden Folien oder Schnüre aus plast. Massen, wie z. B. Polystyrol, bei n. Raumtemp. auf die Leiter aufwickeln zu können u. trotzdem kein Ansteigen des Verlustfaktors infolge der sich bildenden, Feuchtigkeit aufnehmenden feinen Haarrisse zu erhalten, werden diese Isolierelemente vorher mit einer hauchdünnen fettigen Schicht, z. B. von Ölen geringer Viscosität u. mit geringen Hochfrequenzverlusten, wie z. B. Paraffin- oder Vaselineöl, überzogen. Dies kann z. B. mittels Filzbürsten erfolgen, die vor der Kabelisoliermaschine angeordnet werden. (F. P. 895 549 vom 3/4. 1944, ausg. 26/1. 1945. D. Prior. 12/8. 1942.) KLEIN. 5957

I. S. Morosow, UdSSR, *Gewinnung von Mangandioxyd als Depolarisator*, Braunstein wird mit reduzierenden Gasen bei 250° oder durch einfaches Erhitzen auf 750 bzw. 1000 bis 1050° in Braunit übergeführt. Das erhaltene Prod. wird vermahlen, mit gasförmigem Cl_2 in wss. Medium bei 75—85° oxydiert, abfiltriert, gewaschen u. getrocknet. (Russ. P. 65 522 vom 29/5. 1944, ausg. 31/12. 1945.) R. RICHTER. 5971

A. L. Markowitsch, UdSSR, *Galvanisches Bleizinkelement*. Die umkehrbare positive Elektrode des Elements besteht im beladenen Zustand aus Pb-Peroxyd, während die negative Elektrode aus Zn oder einem anderen verzinkten Metall besteht. Zum Zwecke der wiederholten Benutzung des Elements durch Laden der positiven Elektrode wird das saure oder neutrale Elektrolyt vor jedem Laden erneuert u. zur Verminderung der

Selbstentladung gegebenenfalls mit organ. Kolloidstoffen versetzt. (Russ. P. 65 428 vom 2/6. 1937, ausg. 31/10. 1945.) R. RICHTER. 5971

N. W. Okorokow und G. B. Lawitzki, UdSSR, *Thermoelement*, bestehend aus einer Cr-Al-Fe-Legierung mit 30—50% Cr, 5—10% Al u. Rest Fe u. aus einer Ni-Legierung bzw. Ni. Meßbereich: 280—1300°. (Russ. P. 65 416 vom 13/6. 1944, ausg. 31/10. 1945.) R. RICHTER. 5971

Soe. Rhodiacea, Paris, Frankreich, *Akkumulator*. Verwendung von Elektroden, deren Träger für die akt. M. aus Gespinnst oder Geweben aus Fäden einer organ. Substanz, wie Polyvinylchlorid, Polystyrol oder dgl., bestehen. Diese können auch — ohne die akt. M. — als Separatoren dienen. (Schwz. P. 240 297 vom 22/3. 1944, ausg. 1/4. 1946. F. Prior. 30/3. 1943.) BAUR. 5971

Karl Röthlisberger, Bern, Schweiz, *Mittel zur Verhinderung der Sulfatierung von Akkumulatoren und Entsulfatierung gebrauchter Akkumulatoren*. Es besteht aus einem Gemisch aus fettsaurem NH₄-Salz, Sulfaten von Schwer- u. Leichtmetallen (CuSO₄, MgSO₄, K-Alaun) u. einem weiteren Metallsalz (Fluorid eines Erdalkalimetalls oder Thalliumacetat). (Schwz. P. 238 581 vom 18/8. 1944, ausg. 17/12. 1945.) BAUR. 5971

Gerolamo Milo, Monza bei Mailand, Italien, *Entfernen von in elektrischen Elementen, besonders Akkumulatoren, enthaltenen Gasen*. Akt. Massen von elektr. Elementen, bes. Akkumulatoren mit porösen Elektroden, können in ihrem Innern Luft oder andere Gase enthalten. Diese werden mittels Unterdruck herausgesogen. (Schwz. P. 241 086 vom 18/4. 1944, ausg. 17/6. 1946.) BAUR. 5971

Anto Nelusso Asecari, Mailand, Italien, *Akkumulatorenplatte*. Sie besteht aus einem in der Polfahne endigenden Leiterblech, beidseitig auf dieses unmittelbar aufgelegten, zellartige Ausnehmungen aufweisenden Stützelementen aus nicht leitendem Werkstoff u. auf dem Leiterblech beidseitig festsetzenden Massekuchen. Jeder Massekuchen steht mit einem ihm zugeordneten, auf der andern Seite des Leiterbleches angeordneten Kuchen durch eine innerhalb des Massekuchenfeldes im Leiterblech angebrachte Öffnung hindurch in unmittelbarer u. leitender Verb., u. die Massekuchen sind an ihrem Rande von einem freien Zwischenraum umgeben. (Schwz. P. 242 231 vom 1/4. 1940, ausg. 1/10. 1946.) BAUR. 5971

Electric Auto-Lite Co., übert. von: Harland D. Wilson, Toledo, O., V. St. A., *Zusätze zu Akkuplatten*. Ein NH₃-haltiger Zusatz zu Akkuplatten, der die Gleichmäßigkeit der Entladung bei tiefen Temp. fördert, wird auf folgende Weise gewonnen: Sulfitablaugen werden mit CaO bis zu einem p_H-Werte von 9,6 neutralisiert, der entstehende CaSO₃-Nd. entfernt u. die überstehende Fl. bis zu einem Geh. von 47% festen Bestandteilen konzentriert. Dann wird mit NH₃ unter 140 lbs/sq.in. Druck ca. 1½ Std. auf 173° F erhitzt. Die festen Anteile werden abgetrennt u. bis zur pastenartigen Konsistenz mit einem N-Geh. von 3% getrocknet. Diese Paste wird dem Plattenmaterial zusammen mit den anderen üblichen Zusätzen, wie BaSO₄ u. Ruß, in Mengen von 0,1—3% zugesetzt. Man homogenisiert z. B. 10 (lbs) Paste, 10 BaSO₄, 3 Ruß, 2000 PbO u. 4 W. u. verarbeitet in der üblichen Weise zu Akkuplatten. (A. P. 2 367 453 vom 23/10. 1942, ausg. 1/1. 1945.) KALIX. 5971

Radio Corp. of America, übert. von: Humboldt W. Leverenz, South Orange, N. J., V. St. A., *Lumineszenzlichtquelle*. Die Lumineszenzmasse ist auf die hochreflektierende Innenwand eines metallenen oder mit Metall überzogenen u. mit einem lichtdurchlässigen Fenster versehenen Kolbens niedergeschlagen u. wird durch Bombardement mit Hochspannungselektronen aus einer durch ein Steuergitter regelbaren Elektronenquelle zur Lichtabgabe angeregt. Zur raschen Ableitung der dabei auf der Lumineszenzmasse entstehenden negativen Aufladung ist die Metallwand mit einer großen Anzahl feiner Haardrähte besetzt. (A. P. 2 392 161 vom 30/9. 1942, ausg. 1/1. 1946.) KLEIN. 5975

Federal Telephone & Radio Corp., New York, übert. von: Arthur J. Miller und Eugene P. Sauerborn, Newark, N. J., V. St. A., *Herstellung von Selengleichrichtern*. Zur Massenanfertigung solcher Elemente werden durch Ausstanzen mit einem Gratrand an der Unterseite versehene metallene Grundplatten in größerer Anzahl auf eine Tragplatte aus weichem Metall, z. B. Al, gelegt u. auf ihrer Oberseite mit Se-Puder überzogen. In einer Presse werden sie dann unter einem Druck von ca. 4000 lbs/sq.in. unter gleichzeitiger Erwärmung auf 100—150° in die Tragplatte eingedrückt u. mit dieser zusammen in einen Ofen zu einer zweiten Wärmebehandlung bei 150—217° eingebracht, wobei die Se-Oberfläche noch mit einem Gas oder mit Feuchtigkeit bedampft werden kann. Anschließend werden die Se-Oberflächen noch mit einer leitenden Legierung als Gegelektrode besprüht. — Zeichnung. (A. P. 2 379 919 vom 1/5. 1943, ausg. 10/7. 1945.) M. F. MÜLLER. 5977

* General Electric Co., übert. von: Arthur F. Winslow, *Quarzresonatoren*. Aus Quarz geschnittene u. roh geschliffene Resonatorelemente werden mit wss. HF behandelt, die

NH_4HF_2 (I) enthält. Ungefähr 35 g I werden in der hinreichenden Menge Säure gelöst, um 100 cm^3 Lsg. zu geben. I wirkt als Stabilisator u. gewährleistet eine gleichmäßige Entfernung der Säure. (A. P. 2 376 219, ausg. 15/5. 1945.) SCHWECHTEN. 5983

Byrhl F. Wheeler, Balston Spa, N. Y., V. St. A., **Joseph Vigneault** und **Martinien Lacombe**, Montreal, Quebec, Can., *Tauchsieder*. Das unmittelbar in das zu erhitzen W. eintauchbare, hochhitzebeständige u. chem. widerstandsfähige gußsteinartige Widerstandselement wird aus einer mit W. angerührten Paste gegossen, die aus einer feingemahlten Mischung von 40—80(%) Portlandzement, 30—60 kieseläurehaltigem Isoliermittel, wie z. B. Quarzsand, u. 2—15 nährlichen Cu- u. Fe-Sulfidzeren, wie *Chalcoit* (Cu_2S) u. *Pyrit* (FeS_2) oder *Chalcopyrit* (CuFeS_2) mit Spuren von Au u. Ag besteht. Als Stromzuführungen für das stabförmig ausgebildete Widerstandselement dienen zwei in einem Längsschlitz desselben an den Wandflächen leitend befestigte Metallstreifen. Der zwischen diesen beim Eintauchen ins W. infolge Flüssigkeitsleitung zusätzlich übertretende Strom ergänzt die Wärmewrgk. im Widerstandselement selbst. — Zeichnung. (A. P. 2 371 275 vom 26/12. 1942, ausg. 13/3. 1945.) KLEIN. 5991

Solvay & Cie., Brüssel, Belgien, *Elektrolysezelle*. Um die Überwachung der Elektrolyse zu erleichtern, ist die Zelle durch Wände in einzelne Kammern unterteilt, deren jede für sich während des Betriebs der Zelle geöffnet werden kann. Der Durchfluß des Elektrolyts durch die ganze Zelle ist möglich, da die Wände ein kurzes Stück unter dem Elektrolytspiegel endigen. Sie sind mit Öffnungen oberhalb des Elektrolytspiegels versehen für den Durchtritt der entstehenden Gase. (Schwz. P. 238 996 vom 23/10. 1943, ausg. 3/12. 1945. Belg. Prior. 23/7. 1943.) BAUR. 5993

Krebs & Co., Zürich, Schweiz, *Elektrolytische Zelle mit Quecksilberkathode*. Der Elektrolyt fließt durch einen mit Gefälle versehenen Trog, dessen mit Hg belegter Boden als Kathode wirkt u. über dem die Anoden angeordnet sind. An den Anoden sind gegen Cl widerstandsfähige Ablenkplatten eingebaut, welche den Elektrolyten veranlassen, zwischen Anode u. Kathode zu fließen. (Schwz. P. 235 756 vom 5/5. 1943, ausg. 16/4. 1945.) BAUR. 5993

Siemens-Planawerke Akt.-Ges. für Kohlefabrikate, Berlin-Lichtenberg, *Rohrförmige Elektrode aus Kohle*. Die Herst. einer solchen Elektrode mit Stromableiter aus einem Stück ist äußerst schwierig. Daher erhält der rohrförmige Teil der Elektrode einen sich in Achsrichtung erstreckenden Schlitz, in dem der Stromableitungskörper (Stift aus Kohle oder Metall) eingeschoben ist. u. durch die Federkraft des elast. rohrförmigen Kohlekörpers gehalten wird. (Schwz. P. 234 860 vom 3/7. 1943, ausg. 16/2. 1945. D. Prior. 8/7. 1942.) BAUR. 5993

Alfred Schmid, Berlin-Dahlem, *Durch Edelmetall aktivierte Kohlelektrode, besonders zur Durchführung elektrochemischer Verfahren*. Die Kohlelektroden werden mit Os u. mindestens einem andern Edelmetall der 8. Gruppe des period. Syst. versetzt. Aus ihren Salzen, welche in Lsg. auf die Elektroden aufgebracht werden, werden sie in Anwesenheit von Sauerstoff oder Luft reduziert. Auch können die Edelmetalle galvan. auf der Elektrode niedergeschlagen u. durch therm. Behandlung eingebrannt werden. (Schwz. P. 236 578 vom 22/12. 1942, ausg. 2/7. 1945. D. Prior. 22/12. 1941.) BAUR. 5993

IV. Wasser. Abwasser.

J. V. Brittain, *Das Filtrieren von Brauchwasser*. Überblick über Aufbereitung von Betriebswasser in Langsam- u. Schnellsandfiltern. (Mechan. Wld. Engng. Rec. 117. 62—64. 19/1. 1945.) MANZ. 6016

Václav Dyk, *Die Widerstandsfähigkeit einiger Fische bei Wasserverunreinigung durch Ferrosulfat*. Schädlicher Einfl. von Industrieabwasser auf die Fischhaltung. Nachw. durch Verss. mit FeSO_4 -Lsgg. in Winterreihe, Febr. (I) u. Frühjahrsreihe, Mai (II). Es wurde festgestellt: Bei I sind karpfenartige Fische widerstandsfähiger gegen Wasserverunreinigungen mit FeSO_4 als bei II. Verunreinigungen 1:1000 sind bei I für Schleie, Brachse, Gründlinge, Bitterlinge u. Moderlieschen ganz unschädlich. Karpfenbrut u. Schmerlen starben nach 48 Stunden. — Reihenfolge der Widerstandsfähigkeit überhaupt: Forelle, Prille, Bitterlinge, Moderlieschen, Karpfen, Gründlinge, Schmerlen, Schleie, Schlammbeißer. — Für prakt. Zwecke wird angeführt, daß bei Massenvergiftung der Wiesensaumgewächse mit FeSO_4 Gefahr nur den kleinen Forellenteichen u. Forelleneinsatzbächen, nicht aber den Karpfenteichen droht. (Sborník českoslov. Akad. Zemědělské [Ann. tschechoslow. Akad. Landwirtsch.] 17. 450—54. 15/2. 1943. Wodnian, Vers.-Stat. für Fischzucht u. Hydrobiol.) ROTTER. 6038

Jaroslav Vintika, *Schnellverfahren zur Prüfung des Wassers auf Bakterien*. Hinweis auf die Bedeutung von reinem W. für die Erzielung guter Molkereiprodukte. Da die bei W. zulässige Anzahl der Keime/ccm geringer ist als bei Milch, ist für deren Best. eine

Anreicherung notwendig. Die Filter zum THIESSEN'schen Filtrierapp. werden in gewechseltem dest. W. 2 mal 15 Min. ausgekocht, dann in den App. mit der matten Seite nach oben eingelegt, verschraubt, mit Watte verschlossen u. mit Wasserdampf sterilisiert. Auf einer Saugflasche wird eine gemessene Menge sterilen W. durchgesaugt, dann das zu prüfende Wasser. Das Filter wird mit steriler Pinzette auf noch fl. Agar in PETRI-Schale gegeben. Das Agar diffundiert durch das Filter. Nach der gewöhnlichen Inkubation bei 37° werden die gewachsenen Kolonien ausgezählt. Zweckmäßigste Filtergröße: 4 cm im Durchmesser, Porengröße 1 μ —50 μ oder 1 μ —0,5 μ . Herst. des Agarkulturbodens nach LEVIN, (Mlékařské Listy 36. 39—41. 18/2. 1944.) ROTTER. 6064

Permutit Co., New York, N. Y., V. St. A., übert. von: Eric Leighton Holmes, London, England, *Sulfitierte Kationenaustauscher*. Solche bes. wirksamen organ. Kationenaustauscher sind z. B. Anthrazitkohle, bituminöse u. halbbituminöse Kohle, Braunkohle, Asphalte u. auch synthet. Harze, die mit konz. H₂SO₄, rauchender H₂SO₄, Chlorsulfonsäure oder SO₂-Gas behandelt worden sind. Eine noch weit höhere Kapazität im Kationenaustausch erreichen diese sulfonierten Stoffe, wenn sie nachträglich noch einer Behandlung mit einer Lsg. aus einer lösl. Verb. von SO₂ unterzogen werden (Alkalisulfite, -bisulfite, -pyrosulfite, u. -metabisulfite). Z. B. werden 200 (Teile) bituminöse Kohle mit 600 20% ig. rauchender H₂SO₄ sulfoniert, dann gewaschen, mit Na₂CO₃ neutralisiert u. getrocknet. Die Wirksamkeit im Kationenaustausch wird mit hartem W. erprobt. Eine abgemessene Menge des sulfonierten Prod. wird in ein Rohr gebracht u. abgemessene Mengen von hartem W. werden hindurchgeleitet. Zunächst werden Mg u. Ca von der sulfonierten M. im Austausch mit Na absorbiert, Na-Ionen gehen in Lösung. Nach einer gewissen Zeit, wenn wieder hartes W. aus der sulfonierten M. hinaustritt, wird das W. trübe. Jetzt wird das Austauscherprod. mit NaCl-Lsg. regeneriert u. der Prozeß mehrmals wiederholt. Das Prod. wird dann ähnlich für die Austauschkapazität mit einer verd. H₂SO₄-Lsg. als Regenerant untersucht. Eine weit höhere Kapazität im Kationenaustausch wird nun erreicht, wenn man das sulfonierte Kohleprod. im Na-Austauschzustand 3 Stdn. unten einem Druck von ca. 2—7 at bei 130° mit der doppelten Gewichtsmenge einer 30% ig. Lsg. von Na₂S₂O₅ erhitzt. Das sulfitierte Prod. wird dann gewaschen u. für den Austausch mit Na- u. H-Ionen untersucht. Durch diese Sulfitierung wird die Kapazität im Kationenaustausch wesentlich erhöht. (A. P. 2 393 249 vom 5/9. 1942, ausg. 22/1. 1946. E. Prior. 10/9. 1941.) BEWERSDORF. 6021

Hall Laboratories, Inc., übert. von: Charles E. Kaufman, Pittsburgh, Pa., V. St. A., *Behandlung von Kesselspeisewasser*. Das W. wird durch einen K-Basenaustauscher geleitet, der die Ca- u. Mg-Ionen u. einen Teil der Na-Ionen entfernt, u. dann mit so viel Na- u. K-Salzen, z. B. Phosphaten oder Sulfiten, versetzt, daß deren Konz. das 10fache der ursprünglichen beträgt. Im Kessel findet dann keine SiO₂-Abscheidung statt. Um das Überführen von Kesselwasser in den Dampf zu vermeiden, u. um den niedergeschlagenen Schlamm zu entfernen, wird ein Teil des W. abgelassen. (A. P. 2 395 331 vom 21/6. 1943, ausg. 12/2. 1946.) HOLM. 6031

Permutit Co., New York, N. Y., V. St. A., übert. von Willem Rudolfs, Piscataway Township, Middlesex County, und Harry W. Gehm, Metuchen, N. J., V. St. A., *Koagulationsmasse für Abwässer*. Kloakenwasser, Industrieabwässer u. ähnliche Abwässer enthalten koll. suspendierte oder gelöste Stoffe, die wieder aus der Fl. abgetrennt werden müssen. Chloride (nicht Sulfate oder Carbonate) von Fe, Al, Zn, Sn, Ti, Cr, Mn oder Cu in Kombination mit Proteinen, wie Leim, Zein, Gluten, Casein, Albumin u. bes. Gelatine, ergeben ein wirksames Koagulationsmittel für Abwässer. Es werden z. B. 5 (Teile) FeCl₃ mit ca. 1—7 trockener Gelatine trocken zusammen vermahlen u. mit einer genügenden Menge W. geknetet, so daß eine gleichförmige Paste erhalten wird. Die Paste kann in diesem Zustande gelagert oder zu einem trockenen Prod. eingedampft werden. Sie kann mit W. beliebig verd. werden u. ergibt dann eine stabile Lösung. Ein weiteres gutes Koagulationsmittel wird hergestellt, indem man 3 (Teile) Gelatine in 20 heißem W. auflöst u. dann 2 FeCl₃ zufügt. Die Mischung wird schnell steif u. man muß sie zum Zwecke der vollständigen Rk. ebenfalls gut durchkneten. Auch diese M. kann so gelagert u. transportiert oder in W. aufgelöst oder zu Flocken getrocknet werden. Das Trockenprod., Paste u. sogar konz. Lsgg. sind völlig stabil, nicht hygrokop. u. nicht korrodierend. Für Kloakenwasser z. B. benötigt man 4—8 (Teile) Gelatine u. 20—60 FeCl₃ pro Million, das sind 50—80% derjenigen Menge, die erforderlich wäre, wenn man das Metallsalz für sich alleine verwenden würde. Es wird bei Benutzung solcher Kombinationsmischungen besser bei einem pH-Wert <7 gearbeitet als mit solchem >7. Die anfängliche Ausflockung dauert zwar länger, aber die Zeit zur Zusammenballung wird verkürzt. (A. P. 2 393 269 vom 2/10. 1941, ausg. 22/1. 1946.) BEWERSDORF. 6043

René Koechlin, Les Eaux Souterraines. Leur utilisation comme eau potable. Leur enrichissement artificiel. Lausanne: F. Rouge & Cie. 1945. (49 S. m. 7 Abb.)

Edmond Leclere, Eaux potables et eaux résiduaires. Les techniques de correction et d'épuration. Liège: H. Vaillant-Carmann. 1945. (384 S. m. 150 Fig.) fr. 350.—

V. Anorganische Industrie.

Earl H. Brown, James E. Cline, Maurice M. Felger und R. Bowen Howard jr., *Kontinuierliche Bestimmung der Wirksamkeit von Ammoniak in ammoniakalischen Lösungen.* Bei der von der TVA (Tennessee Valley Authority) errichteten Anlage für die NH_3 -Synth. wird das Synthesegas, nach der Entfernung der Hauptmenge des CO_2 durch W., von CO , CO_2 u. O_2 mittels einer ammoniakal. Cu-Lsg. befreit. Die Wirksamkeit des NH_3 in dieser Lsg. wird dadurch ermittelt, daß ein inertes Gas unter bestimmten Bedingungen (Druck, Temp. u. Geschwindigkeit) durch die Lsg. geführt u. die Konz. des NH_3 im Gas durch die beim Einleiten in eine Säure hervorgerufene Widerstandsänderung gemessen wird. (Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. 17. 280—82. 19/5. 1945.) NOUVEL. H 243

Earl H. Brown und James E. Cline, *Kontinuierliche photometrische Bestimmung von zweiwertigem Kupfer in ammoniakalischer Lösung.* (Vgl. vorst. Ref.) Bei der von der TVA errichteten Anlage für die NH_3 -Synth. wird das Synthesegas, nach der Entfernung der Hauptmenge des CO_2 mittels W., von CO , CO_2 u. O_2 mittels einer ammoniakal. Cu-Lsg. befreit. Der Geh. dieser Lsg. an zweiwertigem Cu wird dadurch ermittelt, daß man die Lsg. durch den ringförmigen Zwischenraum zwischen 2 konzentrischen Glasröhren einer Lichtquelle enthaltenden Lichtabsorptionszelle strömen läßt u. die Lichtausstrahlung durch ein Potentiometer in Verb. mit einer Photozelle mißt. (Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. 17. 284—85. 19/5. 1945.) NOUVEL. H 243

Earl H. Brown und Maurice M. Felger, *Bestimmung der Kohlenstoffoxyde in Wasserstoff-Stickstoff-Mischungen.* (Vgl. vorst. Ref.) Bei der von der TVA errichteten Anlage für die NH_3 -Synth. werden kleine Mengen CO u. CO_2 im Synthesegas kontinuierlich dadurch bestimmt, daß die durch Einleiten von CO_2 in eine $\text{Ba}(\text{OH})_2$ -Lsg. hervorgerufene Widerstandsänderung gemessen wird. Die Best. des CO erfolgt nach der Oxydation zu CO_2 mittels J_2O_5 . (Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. 17. 277—80. 19/5. 1945.) NOUVEL. H 243

Earl H. Brown, Maurice M. Felger und R. Bowen Howard jr., *Kontinuierliche Bestimmung von Kohlenmonoxyd in Konzentrationen bis 3,5% durch Messung der elektrischen Leitfähigkeit.* (Vgl. vorst. Ref.) Bei der von der TVA errichteten Anlage für die NH_3 -Synth. wird im Wassergas das CO durch Umsetzung mit H_2O in ein Gemisch von H_2 u. CO_2 übergeführt. Zur Best. des nicht umgesetzten CO mischt man das Gas mit Luft, wäscht das CO_2 mit einer KOH -Lsg. heraus, oxydiert das Gemisch von H_2 u. CO über einem CuO-Katalysator bei 300—350°, entfernt das H_2O durch Kondensation u. bestimmt das CO_2 durch Messung der beim Einleiten in eine $\text{Ba}(\text{OH})_2$ -Lsg. hervorgerufenen Widerstandsänderung. (Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. 17. 387—89. 19/5. 1945.) NOUVEL. H 243

Earl H. Brown und Maurice M. Felger, *Kontinuierliche Bestimmung von Kohlendioxyd durch Messung der elektrischen Leitfähigkeit.* (Vgl. vorst. Ref.) Bei der von der TVA errichteten Anlage für die NH_3 -Synth. werden die nach dem Waschen des Synthesegases mit W. verbleibenden geringen Mengen CO_2 (bis 2%) dadurch bestimmt, daß die beim Einleiten des Gases in eine KOH -Lsg. auftretende Widerstandsänderung gemessen wird. (Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. 17. 283—84. 19/5. 1945.) NOUVEL. H 243

Earl H. Brown und James E. Cline, *Bestimmung von Argon in Ammoniaksynthesegasen.* (Vgl. vorst. Ref.) Bei der von der TVA errichteten Anlage für die NH_3 -Synth. enthält das gereinigte Synthesegas H_2 , N_2 , CH_4 u. Ar. In diesem Gas reichern sich CH_4 u. Ar beim Kreislauf über dem zur Erzeugung von NH_3 benutzten Kontakt allmählich an. Zur Ermittlung des Ar-Geh. befreit man das Gas von NH_3 mit 30%ig. H_2SO_4 , oxydiert H_2 u. CH_4 bei 700° über einem Cu-Fe-Oxydkatalysator, entfernt das W. durch Kondensation u. das CO_2 durch KOH , trocknet mit konz. H_2SO_4 u. bestimmt in dem N_2 -Ar-Gemisch das Ar in einem Wärmeleitapparat. (Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. 17. 286—87. 19/5. 1945.) NOUVEL. H 243

Mario Talenti und Dalia Zambardi, *Über die chemische Haltbarkeit einiger Chlorprodukte.* Vergleichende Haltbarkeitsverss. mit Steridrol, Chloramin, Opichlorin, Chlorkalk, Antisapril u. Varch in Substanz u. in Lsg. bei gewöhnlicher Temp. u. bei 37° im Thermostaten über mehrere Monate bis Jahre hinaus. Aus den in Tabellen niedergelegten Resultaten wird eine Wirkungs- bzw. Haltbarkeitsreihe aufgestellt. Am haltbarsten waren Antisapril bei gewöhnlicher Temp., Opichlorin bei 37° in Substanz, am niedrigsten Chlorkalk bzw. Varch, in Lsg. standen Chloramin bzw. Antisapril an der Spitze, Varch bzw. Chlorkalk am Ende der Reihe. (Ann. Igiene 53. 9—14. Jan. 1943. Rom, Univ., Ist. d'Igiene.) GRIMME. H 247

Michel Zack, Frankreich, *Trennung von Gasgemischen*. Die Gemische werden nach bekanntem Verf. ionisiert u. dann der Einw. von elektr. oder magnet. Kräften oder von beiden zusammen ausgesetzt. Infolge der Differenz in der Beweglichkeit, Ladung u. M. der Ionen tritt dann eine Trennung der Komponenten ein. Das Verf. eignet sich bes. zur Abtrennung von O₂ aus Luft. Die dazu benutzte Vorr. wird ausführlich beschrieben. 4 Abbildungen. (F. P. 910 942 vom 22/5. 1939, ausg. 24/6. 1946.) KALIX. H 239

Ammoniaque Synthétique et Dérivés (Soc. An.), Belgien, *Katalytische Umwandlung von Kohlenoxyd und Wasser in Wasserdampf und Kohlensäure* unter Verwendung eines Katalysators, welcher im wesentlichen aus C, MgO u. Kalisalzen besteht. Zur Herst. des Katalysators wird Holzkohle in Stücken, z. B. in Würfeln von 1—8 cm³ aus Kirschen-, Rot- u. Weißbuchenholz, mit der Lsg. eines Mg-Salzes getränkt u. danach mit wss. NH₃-Lsg. behandelt. Nach dem Trocknen wird das Holz in Holzkohle übergeführt. Diese wird mit einer Lsg. eines Kalisalzes imprägniert. Zum Imprägnieren verwendet man z. B. MgCl₂ u. K₂CO₃. (F. P. 895 765 vom 22/6. 1943, ausg. 2/2. 1945. Belg. Priorr. 27/6. 1942 u. 5/3. 1943.) M. F. MÜLLER. H 243

Commercial Solvents Corp., übert. von: Philip F. Tryon, Terre Haute, Ind., V. St. A., *Herstellung von Hydroxylaminhydrochlorid und Carbonsäuren*. Erhitzt man prim. Nitroparaffine u. HCl unter Rückfluß, so erhält man eine Carbonsäure u. NH₂(OH)Cl (I). Eine bestimmte Menge der entstehenden Säure wird bei der Rk. als Lösungsm. verwendet. — Durch 24std. Erhitzen von 98 (Teilen) 1-Nitropropan, 190 HCl u. 200 C₂H₅COOH bei 102—107° unter Rückfluß erhält man in 88% ig. Ausbeute I. Nicht in Rk. getretene Umsetzungsteilnehmer u. die entstandene Säure werden bei 63—75° u. 200 mm abdest., der Rückstand auf 20° gekühlt, filtriert u. mit Ae. gewaschen. Die bei 60° getrockneten Krystalle von I liegen dann in 94% ig. Reinheit vor. In ähnlicher Weise erhält man I u. CH₃COOH aus Nitroäthan u. I u. C₃H₇COOH aus 1-Nitrobutan. (A. P. 2 381 410 vom 25/6. 1942, ausg. 7/8. 1945.) M. F. MÜLLER. H 243

Phillips Petroleum Co., übert. von: Maryan Matuszak, Bartlesville, Okla., V. St. A., *Entfernung von Schwefeldioxyd aus Flußsäure*. Die aus Flußspat durch Einw. von H₂SO₄ hergestellte HF enthält 0,1—1,0% SO₂, was ihre Verwendung als Katalysator bei Alkylierungen u. Polymerisierung von KW-stoffen erschwert. SO₂ kann daraus entfernt werden, indem man wasserfreie HF mit einem großen Überschuß von niedrigs. KW-stoffen mit 3—5 C-Atomen, z. B. Isobutan oder Isopentan, dest., die mit SO₂ ein niedrigs. azeotropes Gemisch bilden. Nach beendeter Rk. beträgt der Geh. der HF an SO₂ höchstens noch 0,0001%. Als KW-stoffe verwendet man zweckmäßig solche, auf die HF katalyt. wirkt, so daß nach beendetem Abdest. von SO₂ ein KW-stoff-HF-Gemisch hinterbleibt, das sofort zu weiteren Rk. verwendet werden kann. (A. P. 2 379 022 vom 15/5. 1943, ausg. 26/6. 1945.) KALIX. H 246

Solvay Process Co., New York, übert. von: Karl E. E. Laue, Syracuse, N. Y., V. St. A., *Lithiumhypochlorit*. LiOCl ist ein lösl., haltbares, festes Chlorbleichmittel. Im Gegensatz zu NaOCl, das in 40 Tagen ca. 30% des wirksamen Chlors verliert, beträgt der Verlust beim LiOCl nur ca. 2% in 53 Tagen. — Behandelt man eine gesätt. Lsg. von LiOH bei Raumtemp. mit Cl, so erhält man eine Lsg., die ca. 10 (%) LiOCl, 7 LiCl u. 1 LiOH enthält. Dampft man die Lsg. ein, bis sie 25 LiOCl enthält, so enthalten die ausgefallenen Krystalle 50 LiOCl, 8,6 LiCl, 0,7 LiOH u. 0,1 LiClO₃. Behandelt man eine Aufschlammung von festem LiOH mit Cl, so kann das Eindampfen unterbleiben. Die Krystalle können getrocknet werden u. enthalten dann (Bldg. des Monohydrats LiOCl·H₂O) ca. 26% H₂O. Dieses Prod. enthält 75 bis über 100% wirksames Cl. (A. P. 2 384 629 vom 17/5. 1939, ausg. 11/9. 1945.) M. F. MÜLLER. H 247

Imperial Chemical Industries Ltd., England, übert. von: Michael H. M. Arnold und Wm. E. Perry, Norton-on-Tees, England, *Schwefelnitrid*. (S₂N₄-Gemische, die sich gut absetzen, NH₄Cl-frei sind u. ohne Hydrolyse getrocknet werden können, erhält man dadurch, daß man S-Chloride mit NH₃ in einer inerten organ. Fl., die schwerer ist als H₂O, umsetzt, das Reaktionsgemisch nach Beendigung der Rk. in der NH₃-Atmosphäre beläßt u. das NH₄Cl aus der Aufschlammung mit H₂O extrahiert. — So leitet man in 842 g S₂Cl₂, die in 6 Liter CCl₄ verteilt sind, unter Rühren 50 Liter trocknes NH₃ in der Stde. ein, bis das Gemisch eine lachsrote Farbe annimmt u. nach Ammoniak riecht. Der durch Verdampfen eingetretene CCl₄-Verlust wird wieder ausgeglichen. Das NH₃-Einleiten wird nun 6 Stdn. fortgesetzt, bis eine Probe schnelles Absitzen zeigt. Man fügt dann ein gleiches Vol. H₂O hinzu, rührt 15 Min. u. dekantiert die wss. Schicht. Trocknet man den Filterkuchen von der CCl₄-Schicht bei 80°, so erhält man 430 g eines Prod., das 32,5% S₂N₄, 7% S₂NH u. im übrigen S enthält. Explosionsgefahr beim fertigen Prod. wird durch Zumischen von Füllstoffen, z. B. Talkum, nach dem Dekantieren vermieden. (A. P. 2 382 845 vom 1/7. 1941, ausg. 14/8. 1945. E. Priorr. 30/7. 1940.) M. F. MÜLLER. H 253

Phillips Petroleum Co., Del., übert. von: **Joseph C. Krejci**, Kaw, Okla., V. St. A., *Ruß-erzeugung*. Der Ruß wird durch schnelle unvollkommene Verbrennung eines vorerhitzten Gemisches aus einem vergasten Gasöl mit Naturgas u. Luft in einem waagerechten, zylindr. Ofen mit feuerfester Auskleidung erzeugt. Das Gemisch wird in der Achse des zylindr. Verbrennungsraumes eingeführt. Um die Flamme von der Innenwand fernzuhalten, wird ein Mantelraum aus Verbrennungsgasen erzeugt. Zu dem Zweck werden Gasbrenner tangential durch die Zylinderwand eingeführt. Die Prodd. werden beim Ausstritt aus dem Reaktionsraum durch Einspritzen von W. gekühlt, anschließend wird der Ruß von den Gasen getrennt. Der Ruß ist besonders geeignet für die Herst. lagerfähiger Gummiradreifen. (A. P. 2 375 796 vom 16/2. 1942, ausg. 15/5. 1945.) HOLM. H 260

Albert C. Ransom, übert. von: **Percival H. Mitchell**, Toronto, Ont., Canada, *Herstellung von Ruß* durch therm. Zers. von gasförmigen KW-stoffen in einem rechteckigen horizontalen Ofen, in welchem die Verbrennung u. Zers. in einer einzigen Kammer stattfindet. Die Verbrennungsprodd. dienen zum Vorwärmen der Luft. (A. P. 2 391 067 vom 8/1. 1942, ausg. 18/12. 1945.) M. F. MÜLLER. H 260

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. Main, *Herstellung von Antimonchloriden*. Wasserfreie Antimonchloride können aus *Antimonoxiden* erhalten werden, wenn man sie auf Temp. von ca. 200° erhitzt u. dann COCl₂ oder ein Gemisch von CO u. Cl₂ einwirken läßt. Die Rk. erfolgt dann nach der Gleichung: Sb₂O₄ + 4 COCl₂ → SbCl₃ + SbCl₅ + 4CO₂. Durch Dest. in einem Cl₂-Strom kann man aus dem Gemisch reines SbCl₃ durch Red. mit Sb-Pulver reines SbCl₃ gewinnen. Reines SbCl₃ kann man auch in einer einzigen Rk. darstellen, wenn man Cl₂ mit einem großen Überschuß von CO verwendet. Dann tritt die Nebenrk. SbCl₅ + CO → SbCl₃ + COCl₂ ein. Man brikettiert z. B. Antimonoxyd unter Zusatz von einigen % Sulfitleuge u. erhitzt die Stücke mit oxydierender Flamme eine Zeitlang auf 400°, wobei sie sich vollständig in Sb₂O₄ umwandeln. Die Stücke werden dann in einen anderen Raum gebracht u. von unten nach oben COCl₂ oder CO + Cl₂ von 400—500° durchgeleitet. Dann dest. oben das Gemisch der Chloride u. CO₂ ab. (F. P. 896 559 vom 16/7. 1943, ausg. 26/2. 1945. D. Prior. 31/7. 1942.) KALIX. H 266

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. Main, *Herstellung von Antimontrichlorid*. Aus *Antimontrisulfid* kann durch Chlorierung mit *Phosgen* bei Temp. über 300° u. unter dem F. des Sb₂S₃, vorzugsweise bei 350—500°, reines wasserfreies SbCl₃ gewonnen werden. Dabei findet folgende Rk. statt: Sb₂S₃ + 3 COCl₂ = 2 SbCl₃ + 3 COS + 74 kcal. Das dazu verwendete Sb₂S₃-Mineral wird in nußgroße Stücke zerkleinert, durch Warmluft gut getrocknet u. dann in einen besonderen Reaktionsraum gebracht, wo von unten nach oben bei 350—500° COCl₂ oder ein stöchiometr. Gemisch von CO + Cl₂ durchgeleitet wird. Im letzteren Falle müssen die Mengenverhältnisse genau eingehalten werden, da sonst SbCl₅ als Nebenprod. entsteht. Die Reaktionsprodd. dest. oben ab; durch Abkühlen mit W. von 80° kondensiert man 90% des SbCl₃, der Rest der Gase wird durch W. oder verd. Alkalien geleitet, wobei COS hydrolysiert wird u. der entstehende H₂S aus dem SbCl₃ wieder Sb₂S₃ ausfällt. (F. P. 896 580 vom 17/7. 1943, ausg. 26/2. 1945. D. Prior. 31/7. 1942.) KALIX. H 266

* **Dario Nobili**, *Sintern von Dolomit bei 1500—1520° nicht übersteigenden Temperaturen*. Der vorher zu analysierende Dolomit wird mit einem Flußmittel, z. B. Oxyde von Al oder Fe u. Bauxit, versetzt. Das Material wird dann so weit gemahlen, daß die Höchstmenge, die auf 90 Maschen per qcm zurückgehalten wird, 2—3% nicht überschreitet, mit 3—5% H₂O zu einer granulierten M. verknetet, getrocknet u. in einem Drehrohrföfen bei 1500—1520° gesintert. (It. P. 421 755, ausg. 16/2. 1946.) ROICK. H 282

Idaho Maryland Mines Corp., San Francisco, übert. von: **Hellmuth R. Brandenburg**, Cowell, Calif., *Magnesiumoxyd aus hydratisierten Magnesiumsilicaten* erhält man durch 2std. Calcinieren der nicht stabilen, wasserhaltigen Silicate bei 1200° F (649° C) in Ggw. von Dampf. Das gebundene H₂O beträgt dann ca. 1—1,5%. Calciniert man bis zu diesem Geh. ohne Dampf, so beträgt die Ausbeute an brauchbarem MgO bis zu 14%. Das nach dem vorliegenden Verf. durchgeführte Calcinieren mit Dampf ergibt größere Ausbeuten an MgO, u. zwar bis zu 16%. (A. P. 2 384 008 vom 19/9. 1942, ausg. 4/9. 1945.) M. F. MÜLLER. H 282

Idaho Maryland Mines Corp., San Francisco, übert. von: **Hellmuth R. Brandenburg**, Cowell, Calif., V. St. A., *Gewinnung von Magnesiumsalzen*. Aus dem nach A. P. 2 384 008 (vgl. vorst. Ref.) durch Calcinieren von MgSiO₃ erhältlichem Prod. gewinnt man das Mg-Salz durch Verrühren mit der entsprechenden Säure. Man filtriert, gibt MgO u. Bleiglatte hinzu u. erhöht die Temp. auf mindestens 224° F (107° C), um Al, Mn, Ni, Cr u. Si auszufällen. Die Lsg. wird dann filtriert, u. das Filtrat ergibt beim Eindampfen das gewünschte Salz in einer Reinheit von ca. 99,6%. (A. P. 2 384 009 vom 23/10. 1942, ausg. 4/9. 1945.) M. F. MÜLLER. H 282

Idaho Maryland Mines Corp., San Francisco, übert. von: Hellmuth R. Brandenburg, Grass Valley, Calif., V. St. A., *Magnesiumsulfat*. Das nach A. P. 2384008 (vgl. vorvorst. Ref.) durch Calcinieren von $MgSiO_3$ erhaltliche Prod. behandelt man mit H_2SO_4 , um wasserlösl. Sulfid- u. Sulfatsalze herzustellen, gibt dann genügend W. hinzu, um eine Aufschlammung herzustellen, erhitzt, um SO_2 zu entfernen, u. behandelt zur vollständigen Umwandlung in die Sulfate mit Cl_2 . Man gibt schließlich genügend MgO hinzu, um das $Fe_2(SO_4)_3$ als Hydroxyd auszufällen, dampft die Aufschlammung zum Teil ein, um lösl. SiO_2 u. $CaSO_4$ abzuscheiden, u. filtriert. Man erhält eine klare, $MgSO_4$ enthaltende Flüssigkeit. (A. P. 2384010 vom 8/6. 1943, ausg. 4/9. 1945.) M. F. MÜLLER. H 282

* Virgilio Fornaris, *Quecksilberchlorid*. Zur Herst. von $HgCl_2$ aus den Elementen mischt man bestimmte Mengen W. u. Hg bei Raumtemp. in einem Cl enthaltenden Autoklaven. Die zur Synth. geeignete App. wird beschrieben. (It. P. 413 100, ausg. 27/3. 1946.)

ROICK. H 290

Dyckerhoff, Portlandzementwerke, Deutschland, *Gewinnung von Aluminat aus Alhaltigen Stoffen*. Al-haltige Stoffe, die außerdem noch viel Si enthalten, z. B. manche Tone, Bauxite u. Schlacken, werden mit natürlichem Kalkstein zusammengeschmolzen. Erfindungsgemäß wird dabei der Ca -Zusatz so bemessen, daß *Ca-Bisilicat* u. *Ca-Monoaluminat* in mol. Mengenverhältnissen von 2,5—4,5 entstehen. Dann erhält man als Reaktionsprod. ein feinkörniges Pulver, das nicht sintert u. mit W. auch nicht abbindet, so daß daraus mit $NaOH$ leicht Na -Aluminat gewonnen werden kann. Zweckmäßig verwendet man $CaCO_3$ im Überschuß von einigen % über die Menge, die zur Bldg. der obenbeschriebenen Reaktionsprod. erforderlich ist. Geht man z. B. von einer Schlacke mit 42,5% SiO_2 , 25,0% Al_2O_3 , 6,0% Fe_2O_3 , 4,5% CaO , 18,5% Glühverlust u. 4,5% sonstigen Oxyden aus, so erhält man bei der beschriebenen Behandlung mit 10% $CaCO_3$ -Überschuß ein Pulver von folgender Zus.: 57,6% CaO , 23,9% SiO_2 , 13,2% Al_2O_3 , 3,8% Fe_2O_3 u. 1,5% sonstige Oxyde. (F. P. 898 260 vom 23/9. 1943, ausg. 18/4. 1945. D. Prior. 10/9. 1942.)

KALIX. H 294

* Luigi Bagnolo, *Autoklavkonzentrationsverfahren zur Herstellung von Natriumaluminat nach dem Bayerverfahren*. Bei der Herst. von $NaAlO_2$ nach dem BAYER-Verf. wird die Konz. der Soda u. der Aufschluß des Bauxits gleichzeitig in einem einzigen Autoklavkonzentratoren vorgenommen. (It. P. 416 222, ausg. 20/11. 1946.)

ROICK. H294

Aktieselskabet Norsk Aluminium, übert. von: Mayne Hafstad und Dag Nickelsen, *Aufarbeitung von Schlacken, die hauptsächlich aus Calciumaluminat bestehen*. Die Schlacken werden nicht, wie bisher üblich, erst nach ihrer vollständigen Abkühlung gemahlen, sondern sofort nach ihrer Verfestigung bei Temp. von 600—800°. Man zerkleinert sie dabei nur zu Stücken bis Faustgröße. Diese bringt man vor ihrer vollständigen Abkühlung in eine von außen gekühlte, dauernd sich drehende Trommel, wobei sie von selbst zu Pulver zerfallen, ohne daß noch eine zusätzliche mechan. Kraft angewandt zu werden braucht. (F. P. 900 622 vom 25/9. 1943, ausg. 4/7. 1945. N. Prior. 25/2. 1942.) KALIX. H 294

E. I. du Pont de Nemours & Co., übert. von: Carl M. Olson, Wilmington, Del., V. St. A., *Herstellung von Titanoxyd aus Titansalzen*. Titansalzsg. werden in der üblichen Weise hydrolysiert u. das Hydrolysenprod. in der Weise zur Krystallisation gebracht, daß man von der Lsg. zunächst nur 1—10% einem Verdünnungsmittel, vorzugsweise W., zusetzt, dessen Vol. geringer als das der Ti -Salzsg. ist. Die Mischung muß bei 90—100° innerhalb von 30 Sek. unter kräftigem Rühren erfolgen, damit sich Krystallkeime bilden, dann gibt man den Rest der Ti -Salzsg. innerhalb von 1½ Min. zu, ohne zwischen beiden Zugaben eine Unterbrechung eintreten zu lassen. Man gibt z. B. 13 Liter $TiSO_4$ -Lsg. von 91° zu 4,57 Liter W. mit einer Geschwindigkeit von 800 $cm^3/Min.$ in den ersten 30 Sek. u. den Rest innerhalb von 1½ Minuten. Dann wird noch 5 Stdn. auf Temp. nahe dem Kp. erhitzt, bis die Hydrolyse vollständig ist. Dann wird der Nd. filtriert u. calciniert. (A. P. 2319 824 vom 18/7. 1939, ausg. 25/5. 1943.)

KALIX. H 321

Titangesellschaft m. b. H., Deutschland, *Herstellung von Titansulfatlösungen*. Das Rohmaterial, bes. Ti -haltige Sande u. Tone sowie Ilmenit, wird zunächst mit 96% ig. H_2SO_4 zu einer dünnen Paste verrührt, wobei man die Temp. in den Grenzen von 10—40° hält, vorzugsweise auf 30°. Dann wird der Rest konz. oder rauchende H_2SO_4 zugesetzt, wobei unter Einblasen von Luft dauernd stark gerührt werden muß. Die zur Einleitung der Rk. nötige Wärme wird durch Zusatz von W. oder verd. H_2SO_4 erzeugt. Hierzu sind ca. 2100 Liter W. für ein Gemisch aus 10 t Ilmenit mit 44% TiO_2 u. 8900 Liter 96% ig. H_2SO_4 nötig. Bei Anwendung geringerer Wassermengen entsteht ein stärker bas. $TiSO_4$. (F. P. 905 027 vom 13/6. 1944, ausg. 22/11. 1945. D. Prior. 12/10. 1942.) KALIX. H 321

André Michel Antoine Fleuret, Frankreich, *Herstellung löslicher radioaktiver Salze des Thoriums* von nachstehenden Formeln: $(HO-C_6H_4-SO_3)_4Th, H_2O$; $[HO-C_6H_3-(SO_3)_2]_2Th, H_2O$; $[(HO)_2-C_6H_3-SO_3]_4Th, H_2O$; $[(HO)_2-C_6H_2-(SO_3)_2]_2Th, H_2O$; $[HO-$

$C_6H_5-(SO_3)_3Th_3$, H_2O . Diese Th-Phenolsulfonate werden durch Umsetzung von Lsgg. von Ca- oder Ba-Phenolsulfonaten mit Lsgg. von $Th(SO_4)_2$ hergestellt, wobei die ersten genannten Salze in geringem Überschuß verwendet werden. — Z. B. löst man 21 (Teile) phenolsulfonsaures Ba in 100 warmem W. u. gibt eine durch Auflösen von 8,6 $Th(SO_4)_2$ (Geh. an Oxyd 53—54%) in 250 kaltem W. bereitete Lsg. zu, rührt 6—8 Stdn., erwärmt auf dem Wasserbad, filtriert, engt das Filtrat auf 60 Volumenteile ein, filtriert, engt weiter auf 30 Teile ein u. sammelt das sich beim Abkühlen abscheidende krystallin. Produkt. Nach Umkrystallisierung hat die Verb. die Zus. $(HO-C_6H_4-SO_3)_4Th$ (28,5% Th-Oxyd). — In analoger Weise werden Salze erhalten, die sich von anderen Phenolen, z. B. Resorcin, Brenzcatechin, u. höhersulfonierten Phenolen ableiten. — Die Salze können auch durch Umsetzung von $Th(NO_3)_4$ mit K-Phenolsulfonaten oder von $ThCl_4$ mit Pb-Phenolsulfonaten hergestellt werden. — Löslichkeit: ca. 1 (Teil) Salz auf 2 Wasser. Mit $Th(SO_4)_2$ u. allg. mit Metallsulfaten bilden sich weniger lösl. Additionsverbindungen. (F. P. 907 821 vom 16/5. 1944, ausg. 22/3. 1946.) DONLE. H 324

* **Marvin I. Udy**, *Wiedergewinnung von Natriumchromat*. Man gewinnt verhältnismäßig reines Na_2CrO_4 aus Na-Chromat enthaltendem Material in der Weise, daß man das Rohmaterial mit einer wss. Fl. auslaugt, die NaOH in einer Menge enthält, die 10—30% des Gewichtes des W. in der Fl. entspricht. Nach Abtrennung der Auslaugfl. vom Ungelösten wird diese erhitzt u. die Abscheidung von festem Na_2CrO_4 bewirkt. Die Mutterlauge wird nach erfolgtem Abtrennen zum Behandeln weiteren Rohmaterials verwendet. (E. P. 553 083, ausg. 20/12. 1943.) SCHWECHTEN. H 335

* **Chromium Mining and Smelting Corp.**, übert. von: **Evan A. MacColl**, *Wasserfreies Calciumchromat*. Man erhitzt eine wss. Lsg. von $Ca(NO_3)_2$ u. Na_2CrO_4 unter Druck bis über ca. 180°. (Can. P. 433 401, ausg. 5/3. 1946.) ROICK. H 335

Pierre Guy Fassina, Frankreich, *Gleichzeitige Gewinnung von magnetischen und nicht-magnetischen Eisenoxiden*. Als Ausgangsmaterial werden verd. schwefelsaure Lsgg. verwendet, die Fe^{++} u. Fe^{+++} -Ionen enthalten, wie sie beim Beizen von Fe mit H_2SO_4 oder beim Waschen von Pyrit entstehen. Daraus wird das Fe mit NH_3 , Alkalihydroxyden oder Alkalicarbonaten als Ferro- + Ferrihydroxyd ausgefällt u. das erstere zu Ferrihydroxyd, z. B. durch H_2O_2 oxydiert. Der Nd. wird ausgewaschen u. bei Temp. unter 400° getrocknet, wobei er magnet. bleibt. Trocknet man ihn bei Temp. über 570°, so erhält man unmagnet., schwach magnet. oder paramagnet. Eisenoxyde, die je nach der angewandten Temp. gefärbt sind. Die Färbung ist so stark, daß sie als Pigmente vom Typus des Okers oder Eisenrots verwendet werden können, während sich die magnet. Oxyde bes. zur Herst. von Elektroden für die Lichtbogenschweißung eignen. (F. P. 903 717 vom 7/7. 1943, ausg. 17/4. 1946.) KALIX. H 354

VI. Silicatchemie. Baustoffe.

N. K. Dertew, *Neue Methode der Glasschmelze mit Natriumchlorid statt Soda*. In geschmolzenem NaCl lösen sich 62% $CaSO_4$; bei längerem Erhitzen erfolgt Umsetzung nach $CaSO_4 + 2NaCl \rightarrow (Na_2SO_3) + CaO + Cl_2$ u. $Na_2SO_3 + \frac{1}{2} O_2 \rightarrow Na_2SO_4$ u. bei Ggw. von Wasserdampf u. Zusätzen (z. B. Kaolin oder Ton) nach $CaSO_4 + 2NaCl + H_2O \rightarrow Na_2SO_4 + CaO + 2HCl$. Um die bei 1100—1200° erfolgende Bldg. zweier fl. Phasen zu verhindern, setzt man zweckmäßig Kohlepulver zu. Beim Glasschmelzen ist es wesentlich, in einem Temperaturgebiet zu arbeiten, in dem der Dampfdruck des NaCl gering ist. Bei 500—1100° werden Laboratoriumsvers. durchgeführt, die bei Verwendung von Dampf-Luft-Gebläse die besten Ergebnisse mit folgender Chargenzus. liefern: 45 bis 51% Sand, 18,5% Ton, 14,5% Gips, 18,5—12,3% NaCl, 2% Kohle. Im Ton enthaltene Fe wird zu 74—77% als $FeCl_3$ verflüchtigt. Das erhaltene Glas ist gut durchsichtig u. blasen- u. schlierenfrei. Blasen u. Schlieren werden bei dem mit NaCl erschmolzenen Glas rascher u. bei niedrigerer Temp. entfernt als bei gewöhnlichem Glas. (Журнал Прикладной Химии [J. appl. Chem.] 19. 1007—17. Sept. 1946.) R. K. MÜLLER. 6174

E. G. Dorgelo, *Gesintertes Glas*. Kurzer zusammenfassender Überblick über die Eigg. von Sinterglas (D., elektr. Eigg., therm. Eigg. u. Spannungen) sowie seine Anwendung, speziell in der Röntgentechnik. (Philips' techn. Rdsch. 8. 2—7. Jan. 1946.)

GOTTFRIED. 6200

B. L. Steierman, *Vorkommen von Cassiterit als Steinbildung im Glas*. In einem unter Verwendung von Sand aus Santa Anna, Texas, erschmolzenen Glas wurden dunkle Steinschen beobachtet, die durch petrograph., röntgenograph. u. chem. Unters. als Cassiterit identifiziert wurden. (J. Amer. ceram. Soc. 29. 367. 1/12. 1946. Toledo, O., Owens-Illinois Glass Co.) HENTSCHEL. 6200

G. H. Spencer-Strong, *Entemaillieren*. Überblick über chem. u. mechan. Verfahren. (Steel Process. 32. 719—23. Nov. 1946. Penco Corp.) HABEL. 6212

Merwin A. Fay, *Rückblick auf die feuerfesten Stoffe im Jahre 1945*. Behandelt werden bes. die Zustellung des *Siemens-Martin-Ofens* mit bas. Steinen, Silicasteinen u. gestampften Pulverherden u. die Auskleidung des *Hochofens* im Gestell mit Kohlenstoffsteinen. (Blast Furnace Steel Plant 34, 105—07. 114. Jan. 1946. General Refractories Co.)

HABBEL. 6218

Jenaer Glaswerk Schott & Gen., Jena, *Auftragen sehr dünner Überzüge auf feste Stoffe*. Zum Überziehen fester Oberflächen mit monomol. Schichten von anderen Stoffen, bes. zum Auftragen reflexmindernder Schichten auf Glas, werden auf den höchstens bis 50° unter seinen Erweichungspunkt, vorzugsweise auf höchstens 250°, erwärmten Gegenstand koll. Lsgg. von Hydroxyden der schichtbildenden Elemente oder von Chloriden, die mit W. leicht Hydroxyde bilden, aufgesprüht. Man verwendet dazu die Elemente der 3. bis 5. Gruppe des Period. Syst. außer C u. N oder Gemische davon oder mehrere Schichten verschied. Elemente übereinander. Im letzteren Falle beginnt man mit derjenigen Schicht, die den höchsten Geh. an Lösungsm. oder den niedrigsten Brechungsexponenten hat. Zur Herst. von Schichten mit niedrigem Brechungsexponenten benutzt man die Oxyde von Si u. Al, für solche mit hohem Brechungsvermögen die Oxyde von Ti, Zr, Sn u. Pb. Zur Erzielung poröser Schichten setzt man der aufzusprühenden Lsg. Stoffe zu, die beim Auftreffen auf die erwärmte Oberfläche verdampfen oder sich zers. unter Gasentw., z. B. Paraffine oder organ. Säuren. Zur Vermeidung von Trübungen beim Aufsprühen von Chloriden setzt man diesen halogenabspaltende Stoffe zu, z. B. SiCl_4 oder HCl , in CCl_4 gelöst. Bei Verwendung von Chloriden, die sich nur bei Temp. zers., die höher als die der zu behandelnden Oberfläche sind, setzt man der aufzusprühenden Lsg. brennbare Gase zu u. entzündet das Gemisch vor dem Auftragen; zur Regelung der Flammentemp. können außerdem noch inerte Gase zugemischt werden. Außer zur Anbringung von reflexmindernden Schichten auf Glas kann das Verf. auch zum Auftragen von Korrosionsschutzschichten auf Metalloberflächen, bes. auf Metallspiegeln, ferner zur opt. Korrektur geschliffener Gläser (bei Anwendung von Schichten mit dem gleichen Brechungsexponenten wie das Glas) u. zur Anbringung von Geheimzeichen auf Glas verwendet werden, die nur bei Anwendung bestimmter Interferenzen erkannt werden können. (F. P. 896 925 vom 2/8. 1943, ausg. 7/3. 1945. D. Prior. 27/5. 1939.)

KALIX. 6189

Radio Corp. of America, übert. von: **James H. Reynolds**, Indianapolis, Ind., V. St. A., *Mittel zum Überziehen von Glaslinsen*. Einer Mischung von gleichen Teilen CaF_2 u. AlF_3 wird eine geringe Menge inertes Material (Al_2O_3) zugesetzt. Die Gesamt Mischung wird auf ein Gefäß aus Platin oder Eisen—Chrom-Legierung geschüttet, das in einer Vakuumglocke auf zwei Verbindungsstücken isoliert ruht. Darüber wird ein zweites, schüsselartiges Gefäß gestülpt. Die Vakuumglocke wird dann luftleer gepumpt u. das Gefäß mit der Mischung elektr. auf ca. 1000° erhitzt. Das Material verflüchtigt sich u. setzt sich an der Innenseite des übergestülpten Gefäßes ab. Wenn eine genügende Menge kondensiert ist, wird die Temp. red., Luft wird zugeleitet u. das kondensierte Material aus dem aufgelegten Gefäß entnommen. Es wird nochmals eine geringe Menge Al_2O_3 zugemischt u. das Ganze auf eine Unterlage aus W gebracht, von wo es dann wiederum verdampft wird, um auf die Linsen niedergeschlagen zu werden. (A. P. 2 372 639 vom 18/4. 1942, ausg. 27/3. 1945.)

BEWERSDORF. 6189

Pittsburgh Plate Glass Co., Allegheny County, übert. von: **Frederick W. Adams**, Pittsburgh, Pa., V. St. A., *Herabsetzung des Spiegelglanzes von polierten Glasoberflächen* durch Aufbringen eines Überzuges aus einem inerten granulierten Material, z. B. Sand, Glasschleifstaub, Carborundum oder Tonerde, u. einem Bindemittel, z. B. Kautschuk, Polyvinylchlorid, Mischpolymerisate von Vinylchlorid u. Vinylacetat (I), ferner chloriertes Diphenyl, Methacrylsäuremethylesterharz, Paraffin, Bienenwachs oder dgl. — Eine 23% ig. Acetonlsg. von I wird mit der 2—10fachen Gewichtsmenge Sand verrührt unter Zusatz von Isopropylalkohol. Durch Zusatz von W. bei 0—40° wird ein Nd. erzeugt, welcher filtriert u. getrocknet wird. — Mit diesem Prod. wird Glas überzogen u. danach durch Eintauchen in eine 5—15% ig. HF-Lsg. geätzt. Die Säure wird aus der porösen Überzugsschicht mit W. herausgewaschen u. die Schicht durch Abkratzen oder Ablösen entfernt. (A. P. 2 381 479 vom 13/3. 1943, ausg. 7/8. 1945.)

M. F. MÜLLER. 6189

Thermal Syndicate Ltd., England, *Formstücke aus feuerfestem Material*. Zur Plastifizierung von sehr magerem Rohmaterial für die Herst. feuerfester Stücke, z. B. von reinem Al_2O_3 oder MgO oder einem Gemisch aus beiden, wird eine Suspension von Salzen dieser Metalle mit aliphat. oder aromat. Säuren in Terpentinöl verwendet. Hiervon wird so viel zugesetzt, bis die M. gut formbar geworden ist, diese gepreßt, z. B. zu elektr. Isolatoren, getrocknet, dann erst bei 300 u. schließlich bei mindestens 1600° gebrannt. Eine solche M. besteht z. B. aus: 925 (Gewichtsteilen) Al_2O_3 , 65 Al-Stearat u. 120 Ter-

pentinöl. (F. P. 913 505 vom 21/8. 1945, ausg. 12/9. 1946. E. Priorr. 29/7. 1939 u. 15/4. 1940.)

Hartford-Empire Co., Hartford, übert. von: **Reinhold A. Schaefer**, Rocky Hill, Conn., V. St. A., *Herstellung wärmeisolierender feuerfester Steine für die Glasindustrie*. Aus feuerfesten, flußmittelfreien keram. Stoffen wird unter Verwendung einer NH_3 -Lsg. ein Gießschlicker hergestellt, dem kurz vor dem Verformen Al-Pulver als gaserzeugendes Mittel zur Porenldg. in der M. zugesetzt wird. Die M. wird in poröse Formen gegossen, wobei sich, bedingt durch die Feuchtigkeitsaufnahme der Form, nur im Innern des Formlings Poren ausbilden, während seine Oberfläche dicht bleibt. Der Formling wird nach dem Trocknen gebrannt. Zum Anmachen von 10 lbs. einer feuerfesten M. werden $100 \text{ cm}^3 \text{ NH}_3$ -Lsg. verwendet, der dann 10 g Al-Pulver zugesetzt werden. (A. P. 2 364 317 vom 16/9. 1941, ausg. 5/12. 1944.)

KALIX. 6219

HANS HOFFMANN. 6219

Carborundum Co., übert. von: **John P. Swentzel**, Niagara Falls, N. Y., V. St. A., *Feuerfeste Gegenstände aus SiC*. Diese enthalten zur Verhinderung der Oxydation der Zermürbung bei Erhitzen 0,5–50% einer Mn- oder Si-Legierung, wie sie als Desoxydationsmittel für Fe-Metalle benutzt wird. Verwendung finden Mn-Cu-, Fe-Si-, Ca-Si-, Ca-Mn-Si-, Ba-Si-, Ni-Zr- u. ZrSi-Legierungen. Die therm. Leitfähigkeit wächst mit dem Geh. der Zusatzlegierung. Beispiel: Zwecks Herst. möglichst dichter feuerfester Steine werden 93 (Teile) körniges SiC mit 7 SiC-Pulver unter Zusatz von 2 Fe-Mn-Si-Pulver u. 3 eines trockenen organ. Bindemittels unter Vormischung der drei zuletztgenannten Bestandteile miteinander vermengt, worauf die M. mit W. angefeuchtet, unter hohem Druck verformt u. nach dem Trocknen bei $1300\text{--}1450^\circ$ gebrannt wird. (A. P. 2 364 108 vom 25/9. 1940, ausg. 5/12. 1944.)

HANS HOFFMANN. 6219

National Casket Co., übert. von: **Murray J. MacDonald**, Katonah, Christopher S. Schwendler, Woodside, N. Y., und **Frederik C. Schwendler**, Dayton, O., V. St. A., *Erhärtable plastische Magnesiamörtel zur Herstellung von Gegenständen mit relativ großer Oberfläche und kleiner Querschnittsfläche*, wie Platten, Schmuckkästchen, Kasten, Sarkophage, Denkmäler u. a. Gegenstände, die dem Wetter ausgesetzt sind. Der Mörtel besteht im wesentlichen aus 37,8–55 (Gewichtsteilen) gebranntem Magnesit, 1,7–27 Kieselerde, 3–48 Asbestfasern, 10,5–16,0 Diatomeenerde, 5–39,6 Bimsstein u. 4,0–6,0 Asphaltemulsion. Zu dieser Mischung werden noch 73,5–150 Plastifizierungslsg. aus ca. 37,4% MgCl_2 , 8,2% MgSO_4 u. 54,4% W. gegeben. Man kann als Füllstoffe für solche Mörtel auch vegetabil. Fasern, Sägespäne u. Holzmehl hinzuziehen. Z. B. wird ein Mörtel aus 38,4–55 (Gewichtsteilen) gebranntem Magnesit, 37,3 bis 39,5 Kieselerde, 10,0–16,0 Sägespäne, 3–6,8 Holzmehl, 2–7 Asbestfasern, 4–5 vegetabil. Fasern, 15–20 Bimsstein u. 9–10 Talk hergestellt. Dazu kommen 75,4–150 Plastifizierungslsg. Die trockenen Bestandteile werden gut durchgemischt. In den Mischer wird dann unter Weitermischen die Plastifizierungslsg. eingebracht. Die Mörtelmischung wird im Durchschnitt in solcher Konsistenz hergestellt, daß sie teigförmig ist, um zu jeglicher Formung geeignet zu sein. Im Falle der Benutzung als Oberflächenmischung wird sie dünner angesetzt, da sie in diesem Falle aufgesprüht oder aufgespritzt wird. Das Abbinden u. Erhärten dauert ca. 8–10 Stdn. ohne besondere Wärmeeinwirkung. Danach kann nach der Formung der Formling aus der Form ausgeschalt werden. Er wird noch einer Lagerung von 10–14 Tagen ausgesetzt, dann ist der Formkörper verwendungsfähig. Die erhaltenen Gegenstände sind leicht von Gewicht, von hoher mechan. Festigkeit, porös, stoßfest u. widerstandsfähig gegen W., Säuren u. Alkalien. (A. P. 2 383 609 vom 8/5. 1941, ausg. 28/8. 1945.)

BEWERSDORF. 6229

Eternitwerke Ludwig Hatschek, Deutschland, *Herstellung von Zementplatten mit Einlagen von Cellulosefasern*. Zur Erhöhung der mechan. Festigkeit der Platten muß die verwendete Celluloseart (Holz- oder Papierfaser oder andere Cellulosearten) vollständig von *Lignin*, *Hemicellulose* u. *Pentosanen* befreit werden, da diese Stoffe das Abbinden des Zements erschweren. Die verwendete Cellulose muß möglichst reine α -Cellulose darstellen; die Reinigung kann nach einem bekannten Verf. erfolgen. (F. P. 895 184 vom 2/6. 1943, ausg. 17/1. 1945. D. Prior. 17/6. 1942.)

KALIX. H 6229

Gustav Adolf Kienitz und **Paul Knichalik**, Deutschland, *Verwertung harzreicher Holzabfälle*. Aus bes. harzreichen Holzteilen, z. B. aus Baumstümpfen von Nadelhölzern, wird das Harz in der üblichen Weise mit Bzl., Bzn. usw. extrahiert, jedoch nicht restlos, sondern nur bis zu einem Geh. von ca. 5%. Dann wird das Holz bis auf die Feinheit von Sägemehl durch Schleifen oder auf andre Weise zerkleinert, mit etwa der 3fachen Menge seines Gewichtes an gebranntem und gelöschtem Kalk gemischt u. zu Bauelementen in Form von Platten, Bausteinen usw. gepreßt. Diese werden in einer CO_2 -Atmosphäre getrocknet, um den durch das Harz nicht gebundenen Kalk zu neutralisieren. Der Preßmasse können zur Erhöhung der Festigkeit geringe Mengen von Al-Verbb. zugesetzt werden, ferner

langfaseriges anorgan. oder organ. Material sowie Stoffe, die Fäulnis u. Insektenfraß verhindern sollen. (F. P. 889 691 vom 6/1. 1943, ausg. 17/1. 1944. D. Priorr. 4/8. u. 11/9. 1942.)
KALIX. H 6229

Johns-Manville Corp., New York, N. Y., übert. von: **Harold T. Cass**, Somerville, N. J., V. St. A., *Herstellung von Schlackenwollgranalien für Wärmeisolierzwecke*. Beim Verblasen von Schlackenwolle werden in den Schlackenwollstrahl Bindemittel, wie durch Hitze härtbare Kunstharze, z. B. Phenol-Formaldehyd-Harze, Lignin-Furfurol-Harze oder Glyptalharze, oder trocknende Öle, wie Lein-, Perilla- oder Oiticicaöl, eingespritzt, worauf die abgelegte M. durch eine besondere Vorr. in Granalien zerteilt wird. Der Bindemittelzusatz beträgt 0,5 bis 5% vom Gewicht der Mineralwolle. Die Granalien sind plast., wasserbeständig u. leicht zu verpacken. (A. P. 2 375 284 vom 28/1. 1942, ausg. 8/5. 1945.)
HANS HOFFMANN. H 6329

P. M. E. Lijdsman, *Bouwmaterialen, Natuursteen*. Amsterdam: De technische Boekhandel, H. Stam. 1944. (243 S. m. 204 Abb. u. 4 Tafeln.)

Max Hottinger und Alfred Imhof, *Wärme-Isolierung. Wärmetechn. Grundlagen u. Technologie d. Isolierstoffe*. Zürich: Schweizer Dr.- u. Verlagshaus. 1945. (205 S.) 8° = SDV-Fachbücher. Sfr. 10,50.

VII. Agrikulturchemie. Schädlingsbekämpfung.

E. J. Hewitt, *Die Faktoren der Bodenacidität. Fortschrittsbericht I. 1945*. Bericht über Sandkulturvers. mit Blumenkohl u. Stangenbohnen betreffend erhöhten Boden-pH u. Mn-Geh. der Böden. Erhöhte Ca-Zufuhr verringert die Mn-Schäden, bei stark erniedrigter P-Zufuhr machen sich Al-Schädigungen bemerkbar. Saure Böden neigen zu Mangelercheinungen von N, P, Ca, Mg u. K. Zum Nachw. eines Mn-Überschusses eignen sich am besten die Blätter. (Annu. Rep. agric. horticult. Res. Stat., Long Ashton Bristol 1945. 51—60.)
GRIMME. 6304

A. Pollard, Margaret E. Kieser, Alice Crang und T. Wallace, *Faktoren, welche die Qualität von Kartoffeln beeinflussen*. 2. Mitt. Die Unters. erstreckten sich vor allem auf die Faktoren, welche die Kochqualität u. das Schwarzwerden beim Kochen beeinflussen. Von großem Einfl. auf die Qualität sind Standort u. Bodenkultur, aber auch K- u. P-Mangel können zu Schädigungen führen. Nachträgliche Gaben von KCl u. NaCl können zu Chloridschädigungen der Pflanze führen, ohne jedoch Ertrag u. Kochqualität zu beeinflussen. In Sandkulturen führt die Gabe von P, K u. Fe nicht zum Schwarzkochen, dagegen ergab ein Fe-Mangel bei hoher P-Konz. eine typ. Tiefgelbfärbung beim Kochen. (Annu. Rep. agric. horticult. Res. Stat., Long Ashton Bristol 1945. 209—21.)
GRIMME. 6304

T. Wallace und E. Catlow, *Düngungsversuche bei Kulturpflanzen*. 9. Mitt. *Einfluß von Stalldünger und verschiedenen Mineraldüngern bei drei Kartoffelsorten*. Düngungsvers. mit den 3 Kartoffelsorten Majestic, Kerrs Pink u. Red King. Beobachtet wurden Krautwachstum, Blattausbldg., Mineralstatus der Blätter, Knollenernte u. Kochverh. der Knollen. N- u. K-Mangel bedingt Knollenverluste, P-Mangel erzeugt zunächst kümmerwuchs, beeinträchtigt aber nicht den Knollenertrag. Letzterer ähnelt bei Stalldünggabe dem einer mineral. N-P-K-Düngung. Bei den verschied. Sorten treten die Mangelercheinungen verschied. stark auf. Generell ergab K-Mangel schlechte Kochqualität (Schwärzung). (Annu. Rep. agric. horticult. Res. Stat., Long Ashton Bristol 1945. 95—102.)
GRIMME. 6304

T. Wallace und E. Catlow, *Düngungsversuche bei Kulturpflanzen*. 10. Mitt. *Einfluß von Stalldünger und andern Düngungsmaßnahmen bei Gartenrüben*. (9. vgl. vorst. Ref.) Bericht über Düngungsvers. mit verschied. Sorten von Gartenrüben. Die höchsten Erträge wurden erzielt bei vollständiger N-P-K-Düngung mit Hornmehl als N-Quelle, geringste Erträge mit reiner Mineraldüngung + MgSO₄. (Annu. Rep. agric. horticult. Res. Stat., Long Ashton Bristol 1945. 102—04.)
GRIMME. 6304

A. Mehlich und J. B. Fielding Reed, *Einfluß der Kolloidtype und des Calciumsättigungsgrades auf die Fruchtmerkmale von Erdnüssen*. Züchtung von Erdnüssen in Freiraum, die eine Trennung von Wurzelmedium (Norfolksand) u. Fruchtmedium (Kolloidtone usw.) der Pflanzen ermöglichten. Variiert wurden hierbei Kationenadsorptionskapazität, Ca-Niveau, Ca-Sättigung. In einem Parallelvers. im Gewächshaus wurden die organ. u. Mineralkolloide als Wurzelmedien für die vegetative Entw. der Erdnußpflanze verwendet. Resultate: Der Kolloidtyp im Fruchtmedium hatte einen deutlichen Einfl. auf das zur Erzeugung hochwertiger Erdnüsse erforderliche Ca-Niveau. Montmorillonit- sowie organ. Systeme ergaben geringerwertige Früchte. Ca-Geh. der Schalen war jeweils am höchsten bei Züchtung der Wurzeln in organ. Kolloid. (Proc. Soil Sci. Soc. America 11. 201—05. 1946.)
SCHEIFELE. 6304

B. T. P. Barker und L. F. Burroughs, *Die Erzeugung von Apfelweinf Früchten bei Buschbäumen. Probe-Ernteveruche*. 2. Mitt. *Wachstum 1943*. Bericht über Kulturverss. mit 18 verschied. Buschäpfelorten mit besonderer Berücksichtigung von Ertrag, Saftreichtum, Säuregrad des Saftes u. Einfl. der Düngung auf die genannten Eigenschaften. Von allem der Standort scheint von großem Einfl. zu sein. (Annu. Rep. agric. horticult. Res. Stat., Long Ashton Bristol 1945. 170—78.) GRIMME 6304

B. T. P. Barker und L. F. Burroughs, *Die Erzeugung von Apfelweinf Früchten bei Buschbäumen. Probe-Ernteveruche*. 3. Mitt. *Wachstum 1944*. (Vgl. vorst. Ref.) Fortsetzung früherer Versuche. Bisher lassen sich noch keine eindeutigen Schlüsse ziehen. (Annu. Rep. agric. horticult. Res. Stat., Long Ashton Bristol 1945. 178—84.) GRIMME 6304

C. T. Gimingham, *Neue Beiträge englischer Forscher zu den Methoden der Insektenbekämpfung*. Sichtung neuer engl. Schriftums. Besprochen werden die Verwendung von Teeröl u. Petroleum, Dinitro-o-kresol, organ. Rhodanverbb., Derris u. Pyrethrum zur Schädlingsbekämpfung, sowie speziell Bekämpfungsmaßnahmen gegen den Himbeerkäfer, Apfel- u. Pflaumensägewespe, Kohlwurzel- u. Zwiebelfliege, Schnecken u. Trockenfruchtschädlinge. (Ann. appl. Biol. 27. 161—75. Mai 1940. Harpenden.) GRIMME 6312

P. Müller, *Über Zusammenhänge zwischen Konstitution und insekticider Wirkung*. 1. Mitt. *Dichlordiphenyltrichloräthanderivate und verwandte Verbindungen*. HCl-Abspaltung u. insekticide Wirksamkeit von p,p'-DDT (I) u. verwandten Verb. wer den verglichen. Testtier vor allem *Calliphora vomitoria*.—DDT-Reihe: Am wirksamsten ist p,p'-Difluordiphenyltrichloräthan (II). 4,4'-Dibromdiphenyltrichloräthan ist nur so wirksam wie das unsubstituierte Diphenyltrichloräthan, also bedeutend weniger akt. als I. 4,4'-Dioxydiphenyltrichloräthan ist unwirksam, während die 4,4'-Dimethoxyverb. so akt. ist wie I. Beim Vgl. der drei Isomeren des Bis-[dimethylphenyl]-trichloräthans ergibt sich, daß das Bis-[3,4-dimethylphenyl]-trichloräthan (III) die gleiche Wirksamkeit wie I zeigt, während die entsprechenden 2,4- u. 2,5-Derivv. unwirksam sind. Die unsymm. substituierten Verb. Monochlordiphenyltrichloräthan, 4-Chlor-4'-methylidiphenyltrichloräthan, 4-Chlor-4'-n-propyldiphenyltrichloräthan sind gleich stark insekticide wie I.—DDD-Reihe: 4,4'-Dibromdiphenyldichloräthan ist deutlich schwächer wirksam als das Chlor- (IV) u. Fluorderivat (V). Diphenyldichloräthan erweist sich ebenso wie die drei Isomeren des Bis-[dimethylphenyl]-dichloräthans (VI) als unwirksam. Diphenyltrichlorpropenreihe: Alle Verb. dieser Gruppe sind ganz allg. weniger wirksam als diejenigen der DDT- u. DDD-Reihe. Diphenyltrichlorpropen (VII) ist genau so wirksam wie die entsprechenden Difluor-(VIII) u. Dichlorverbb.(IX). Zwischen HCl-Abspaltung u. insekticider Wrkg. der untersuchten Verb. besteht keine Parallelität.—Die physikal. Eigg. folgender Verb. werden angegeben: II (F. 43—44°), III (F. 82°), Bis-[2-methyl-4-chlorphenyl]-trichloräthan (F. 99—100°) IV (F. 111°), V (F. 77°), 3,4-VI (F. 95°), 2,5-VI (F. 128°), 2,4-VI (F. 104°), VII (Kp._{0,25} 164—165°), VIII (Kp._{0,2} 149—150°), IX (Kp._{0,2} 181—184°), 4,4'-Dibrom-VII (Kp._{0,06} 203—205°), 4,4'-Dimethyl-VII (Kp._{0,06} 164°), 3,3'.4,4'-Tetramethyl-VII (F. 63—64°), 2,2'.4,4'-Tetramethyl-VII (Kp._{0,06} 170—172°), 2,2'.5,5'-Tetramethyl-VII (F. 111—112°), 4,4'-Dimethoxy-VII (Kp._{0,15} 202—203°). (Helv. chim. Acta 29. 1560—80. 1/10. 1946. Basel, Geigy A.-G., Wiss. Labor.) RIEMSCHEIDER 6312

R. Domenjoz, *Die biologische Wirksamkeit einiger DDT-Derivate*. Für 10 DDT-Körper u. 10 DDT-Derivv. werden die Ergebnisse einiger biol., chem. u. physikal. Unters. mitgeteilt. Bestimmt wurden die insekticide Wirksamkeit für 6 Insektenarten, die DL 50 für Mäuse, die HCl-Abspaltung sowie die Löslichkeit in Aceton u. Olivenöl. Die größte insekticide Wrkg. besaß der p,p'-DFDT-Wirkstoff, während der m,p'-DDT-Wirkstoff für Mäuse am giftigsten ist. Insekticide Wirksamkeit u. Lipoidlöslichkeit gehen nicht parallel, ebenso nicht Wirksamkeit der DDT-Körper auf Insekten u. Warmblüter. (Helv. chim. Acta 29. 1317—22. 1/8. 1946. Basel, I. R. Geigy A.-G.)

RIEMSCHEIDER 6312

R. Menzel, *Die Bekämpfung der Kirschblütenmotte*. 2%ig. Dinitrokresolpräpp. übertrafen in jeder Beziehung 6%ig. Karbolium u. auch kombiniertes Teeröl-Dinitrokresol. Spritzzeit bis Ende März. (Schweiz. Z. Obst- u. Weinbau 54. 109—11. 1/3. 1945.)

GRIMME 6312

W. G. Alexandrow, *Die Bestimmung der Beweglichkeit des Kaliums im Boden durch die Kobaltnitritmethode*. Die Schwierigkeit, die sich aus dem Schwanke der Zus. der mit Na-Co-Nitrit erhaltenen Ndd. zwischen $\text{KNa}_2\text{Co}(\text{NO}_2)_6$ u. $\text{K}_3\text{Co}(\text{NO}_2)_6$ ergibt, kann nach Vf. dadurch ausgeschaltet werden, daß gleichzeitig mit der Analyse der Proben unter den gleichen Bedingungen eine K-Best. in 1 ml einer Standardlg. von KCl durchgeführt wird. Hierfür erfolgt eine Titration des Nd. von je 2 Proben von 1 ml KCl-Standardlg. mit Na-Co-Nitrit durch zuvor eingestellte Permanganatlg. zu Beginn u. zu Ende der Analyse der Bodenproben. (Почвоведение [Bodenkunde] 1946. 749—52. Lehrstuhl für Agrochemie des Kuibyschew-Inst.)

FÖRSTER 6324

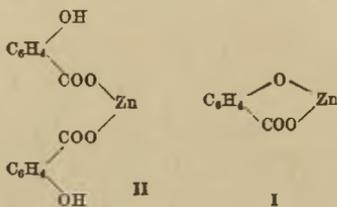
O. J. Attoe und E. Truog, *Schnelle photometrische Bestimmung von austauschbarem Kalium und Natrium*. Mit einem Flammenphotometer wurden austauschfähiges K u. Na in Böden ermittelt. Lsgg., die starke Säuren, Basen u. deren Salze enthielten, gaben niedrige Werte für K u. Na infolge erhöhter Oberflächenspannung der untersuchten Lsg. u. eines verzögernden Einfl. auf die Zerstäubung. In gleicher Weise wirkten Ca- u. Mg-Salze. Bei Best. von Zusätzen bekannter Mengen K u. Na zu den Auszügen von 10 verschied. Böden betrug der mittlere Fehler 2,2% für K u. 2,1% für Na. Die Flammenphotometermeth. erfordert nur 2—3 Min. für eine Best.; die Resultate stimmen gut mit denen nach anderen Methoden überein. (Proc. Soil Sci. Soc. America 11, 221—26. 1946. Madison, Wis., Univ., Dep. of Soils.)

SCHEIFELE. 6324

Progil (S. A.), Frankreich (Rhône), und Charles Chabrolin, Tunis, *Unkraut- und Kryptogamenvertilgungsmittel*. Als solche verwendet man Chloriderivv. von Phenolen u. Homologen, bes. Pentachlorphenol (I) u. seine Salze mit Alkalien, Erdalkalien oder anderen Metallen, in Form von Lsgg. (z. B. in Gasöl) oder wss. Brühen, die außerdem Kreide, Kaolin (II), Talk usw. enthalten können. Keine Vergiftung des Bodens. — Beispiel: Man zerkleinert I mit 60% II, rührt mit W. an u. zerstäubt bei einer Konz. von 3% ca. 1200 Liter/ha. — Auch Trichlorphenol-Na oder p-Chlor-m-kresol-Na eignen sich. (F. P. 893 535 vom 4/7. 1942, ausg. 30/7. 1944.)

DONLE. 6313

Montecatini Soc. Gen. per l'Industria Mineraria e Chimica, Italien, *Kryptogamenbekämpfungsmittel für landwirtschaftliche Zwecke*, gek. durch einen Geh. an neutralem, bas. oder saurem Salicylat eines Schwermetalls. Bes. geeignet ist das bas. Zn-Salicylat (I), das folgendermaßen hergestellt wird: Man setzt Na-Salicylat mit $ZnSO_4$ zum neutralen Zn-Salicylat (II) um u. fällt aus der Lsg. von II durch allmähliches Alkalisichmachen mit NaOH oder $Ca(OH)_2$ das bas. Salz I aus, das zusammen mit Verdünnungstoffen ($CaCO_3$, Gips, Kaolin, Bentonit usw.) u./oder oberflächenakt. Stoffen (Bisulfitlauge, Alkohol- u. Fettsäuresulfonaten usw.) sowie klebenden Substanzen (Casein, Gelatine usw.) verwendet werden kann. (F. P. 893 513 vom 14/4. 1943, ausg. 30/7. 1944. It. Prior. 30/3. 1942.)



DONLE. 6313

Montecatini Soc. Gen. per l'Industria Mineraria e Chimica, Italien, *Mittel gegen Kryptogamen, besonders gegen Peronospora. Urotropin* wird mit Zn-Salzen, z. B. $ZnSO_4$ oder $ZnCl_2$, im Mengenverhältnis 20 : 1,8 versetzt, das Gemisch in 2—5%ig., wss. Suspensionen übergeführt u. auf pH 6—7 gestellt. (F. P. 893 514 vom 14/4. 1943, ausg. 30/7. 1944. It. Prior. 30/3. 1942.)

DONLE. 6313

Montecatini Soc. Gen. per l'Industria Mineraria e Chimica, Italien, *Mittel gegen Kryptogamen, besonders Peronospora des Weinstocks*, auf Grundlage von β -Naphthol u./oder anderen Naphthalinderivv., z. B. Nitro-, Nitrosonaphtholen, Halogenaphthalinverb. usw., gek. durch einen Zusatz von Metallsalzen, wie von Zn, Al, Fe, Hg, Cd. Die Präpp. können mit inerten Füllmitteln (Gips, Kaolin, $CaCO_3$, Bentonit) u./oder Klebmitteln u./oder oberflächenakt. Stoffen (Casein, Gelatine, Bisulfitrestlauge, sulfonierten Alkoholen) vermennt werden. Man wendet sie in ca. 2%ig., wss. Suspension an, deren pH auf 6—7 gestellt wird. (F. P. 895 175 vom 2/6. 1943, ausg. 17/1. 1945. It. Prior. 30/3. 1942.)

DONLE. 6313

S. A. Vitex, Frankreich, *Herstellung von Hg-Salzen und -Komplexen von Maleinsäureharzen*, die durch Dienkondensation von Maleinsäureanhydrid mit Terpenen, Fettsäuren, Harzsäuren oder ihren Derivv. gewonnen wurden, durch Behandlung, z. B. Zerreiben oder Zermahlen, mit gelbem HgO. Man arbeitet zweckmäßig in Ggw. eines Lösungsm., wie Bzl., u. eines Katalysators, wie Essigsäure oder Hg-Acetat; die Anhydridfunktion des Maleinsäureharzes wird zweckmäßig zuvor geöffnet, etwa mit Hilfe von Wasserdampf oder durch Einw. von überschüssigem, kalten Alkali u. Zers. des Salzes. — Die Prodd. werden zur *Herst. von Anstrichmitteln oder Pigmenten mit Giftwrkg., bes. gegenüber Kryptogamen* verwendet. — Beispiel für die Zus. eines Unterwasseranstrichmittels: 10% Hg-Abietomaleat, 35% Cu-Abietomaleat, 4% Leinöl, 50% Bzl., 1% Sikkativ. — Weitere Beispiele. (F. P. 906 566 vom 6/3. 1944, ausg. 14/1. 1946.)

DONLE. 6313

Ciba, S. A., Schweiz, *Schädlingsbekämpfungsmittel* stellen Hg-Verbb. mit der allg. Formel $R-Hg-S-R_1-A$ dar. Hierin bedeutet R eine Alkyl-, Aryl-, Cycloalkyl- oder heterocycl. u. R_1 eine Alkyl-, Aryl- oder Aralkylengruppe, ferner A eine alkylamino-gene Gruppe. Beispiele hierfür sind: Äthylmercurithioäthyl-dimethylamin, Äthylmercurithioäthyl-diäthylamin, Propylmercurithioäthyl-dimethylamin, Dodecylmercurithioäthyl-dimethylamin, Propylmercurithioäthyl-diäthylamin, Äthylmercurithioäthyl-piperidin, Phenylmer-

curithioäthylidimethylamin, F. 105—106°, *Pyridylmercurithioäthylidimethylamin* u. *Äthylmercurithiophenylidimethylamin*. Diese tert. Mercurithioamine werden durch Rkk. zwischen Hg-Hydroxyd oder organ. Hg-Verbb. u. Thioaminen mit der allg. Formel —S—R₁—A hergestellt, z. B. mit Dialkylaminoalkyl- oder Dialkylaminophenylmercaptanen oder mit Disulfiden wie Bisdialkylaminoalkyl- oder Bisdialkylaminophenyldisulfiden. Man suspendiert z. B. 16 (Teile) Mercuriäthylbromid (oder -chlorid) in 150 A., gibt 5 Voll. einer 10n NaOH zu u. kocht 20 Minuten. Das Filtrat wird mit einer Lsg. von Dimethylaminoäthylmercaptan (I) gemischt, die man aus 7,5 I u. 5 Voll. 10n NaOH in 70 A. erhält. Das Gemisch wird 1 Stde. gekocht, der A. abdest., der Rückstand mit Ae. extrahiert u. dieser verdampft. Es hinterbleibt *Äthylmercurithioäthylidimethylamin* als farbloses Öl, Kp.₁ 124°. In analoger Weise können die übrigen obengenannten Verbb. gewonnen werden. Sie sind auch als Desinfektionsmittel verwendbar. (F. P. 911 918 vom 2/7. 1945, ausg. 24/7. 1946. Schwz. Priorr. 4/8. 1944 u. 4/6. 1945.)

KALIX. 6313

United States of America, übert. von: Charles F. Woodward, Abington, Pa., Florence B. Talley, Philadelphia, Pa., Elemer L. Mayer, Sanford, Fla., und Ernest G. Beinhart, Philadelphia, Pa., V. St. A., *Schädlingsbekämpfungsmittel*. Die Wrkg. von Mitteln, die *Nicotin* (I) enthalten, wird durch Zusatz von 2,2-Bis-(p-chlorphenyl)-1,1,1-trichloräthan (II) erheblich verstärkt. Beide Verbb. wirken zwar schon für sich allein insekticid, jedoch ist die Gesamtwrkg. von I + II viel größer als die Summe der einzelnen Effekte. Die Mengenverhältnisse von I: II sind beliebig, der Anteil von I im Gemisch soll jedoch mindestens 1% freier Nicotinbase entsprechen, der von II 0,1%. Außerdem können noch die üblichen inerten Zusätze, wie Bentonit, Kaolin usw., verwendet werden. Als I-Komponente kann man außer der freien Base auch *Nicotinsulfat*, *Cu-Nicotincyanid* u. *Cu-Nicotinaminolaurat* benutzen. Die Verbb. sind bes. wirksam zur Bekämpfung des Melonen- u. Heerwurms. (A. P. 2 392 961 vom 7/3. 1945, ausg. 15/1. 1946.)

KALIX. 6313

Resinous Products & Chemical Co., übert. von: Herman A. Bruson, Philadelphia, Pa., V. St. A., *Zwischenprodukte für die Herstellung von Schädlingsbekämpfungsmitteln* bilden die *Norpolycyclopentadienmonohalogenide*, die durch Erwärmen von Cyclopentadienen mit wss. Halogenwasserstoffen (I) außer HF erhalten werden. Hierbei wird auch bei großem Überschuß I nur an eine Doppelbindung angelagert. Bei 5std. Erhitzen von gleichen Teilen Dicyclopentadien mit 35% ig. HCl auf 60—70° entsteht *Nordicyclopentadien·HCl*, Kp.₁₀₋₁₂ 102—104°, D.₂₅⁴ = 1,1121, n_D²⁵ = 1,5205, in 85% ig. Ausbeute. In analoger Weise lassen sich *Nordicyclopentadien·HBr*, Kp.₁₁ 113—114°, u. *Norticyclopentadien·HJ*, Kp.₁₁ 130—132°, gewinnen. Durch höheres Erhitzen (150—200°) erhält man die entsprechenden Tri-, Tetra- u. Pentacyclopentadienmonohalogenide, z. B. *Nortricyclopentadien·HCl* (Gemisch aus α- u. β-Isomer), Kp.₁₁ 175°. Auch Gemische von verschied. Cyclopentadienen lassen sich auf diese Weise halogenieren. (A. P. 2 382 037 vom 20/2. 1943, ausg. 14/8. 1945.)

KALIX. 6313

United States of America, Claude Wickard, übert. von: Charles Verne Bowen, Bethesda, Md., und Lloyd E. Smith, Washington, D. C., V. St. A., *Insektienbekämpfungsmittel*. Zur Bekämpfung von Apfelwicklerlarven sind 3-Nitroacenaphthen u. *Dinitroacenaphthen* bes. geeignet, da sie die jungen Triebe nicht angreifen u. für Warmblüter ungiftig sind. Sie werden als Spritzmittel in einer Konz. von 2 lbs auf 100 gal. Lösungsm. (zusammen mit geeigneten Netzmitteln) oder als Pulver angewandt, wobei auch andere Insektienbekämpfungsmittel wie z. B. Derris- oder Pyrethrumpräpp. zugesetzt werden können, so daß die Verbb. auch zur gleichzeitigen Bekämpfung andrer Schädlinge geeignet sind. (A. P. 2 392 455 vom 9/6. 1941, ausg. 8/1. 1946.)

KALIX. 6313

E. I. du Pont de Nemours & Co., Wilmington, übert. von: Euclid W. Bousquet und Hubert G. Guy, Newark, Del., V. St. A., *Schädlingsbekämpfungsmittel* stellen die Mono- u. Di-Halogensubstitutionsprodd. von Phenoxydiphenolen dar. Sie werden durch Rk. zwischen halogeniertem Bzl. u. Metallsalzen von Phenylphenol in Ggw. von Cu bei 200 bis 350° hergestellt. Dabei entsteht ein Gemisch von o-, p- u. m-Isomeren, das in Bzl., Ae., CCl₄ u. Aceton lösl. ist. Die Reaktionsprodd. werden in Form von Staub mit 0,5% akt. Bestandteilen oder als 2% ig. Lsg. zur Bekämpfung von blattfressenden Pflanzenschädlingen oder von Textilschädlingen angewandt, wobei sie mit anderen insekticid wirkenden Mitteln gemischt werden können. Bes. wirksam sind die halogenierten *Phenylxenylläther*. (A. P. 2 365 047 vom 29/5. 1941, ausg. 13/12. 1944.)

KALIX. 6313

* Henry V. A. Briscoe, Joseph A. Kitchener und Peter Alexander, *Schutz für Körnerfrüchte gegen Vorratsschädlinge*. Es wurde gefunden, daß sonst nur als inerte Zusätze für Insektienbekämpfungsmittel angesehene Stoffe wie kryst. *γ-Al-Oxyhydrat* feinsten Korngröße u. von sehr geringer Raumdichte schon für sich allein genügen, um Insekten von

Getreidevorräten fernzuhalten, wenn sie in Mengen von ca. 0,1% zugemischt werden. (E. P. 572 311, ausg. 2/10. 1945.)
KALIX. 6313

Mediol und Martinelli, *Compendio di Chimica Agraria, ad uso degli Ist. Tecnici Agrari*. Genua: Dante Alighieri. 1946. L. 320.—

Menozi und Pratołanga, *Chimica Vegetale e Agraria*. Vol. II: *Chimica Agraria. Il terreno ed il fertilizzanti*. 2a ed. riv. Mailand: Hoepli. 1946. (389 S. m. Abb.) L. 480.—

VIII. Metallurgie. Metallographie. Metallverarbeitung.

C. Bulgăreanu, *Untersuchung über die in den Flotationsanlagen der Roşia-Montană verarbeiteten gold- und silberhaltigen Erze*. Die in der Hauptsache aus Sulfiden (Pyrit, Markasit, Zinkblende, Bleiglanz, Kupferkies, Arsenkies, Antimonglanz, Manganblende usw.) bestehenden Erze enthalten teilweise bis zu 14 g/t Au, im Mittel 4,15 g/t; das Konzentrat wird auf ca. 43 g/t angereichert. Die einzelnen Phasen der auf die Au-Gewinnung gerichteten Flotation werden in Diagrammen wiedergegeben. (An. Minelor Romănia [Ann. Mines Roum.] 26. 179—85. Okt. 1943.)
R. K. MÜLLER. 6362

Owen R. Rice, *Drei Hochofenfragen*. Grundlegende Betriebskennwerte von mehr als 100 Öfen werden mitgeteilt. Der tägliche Koksdurchsatz je m² Gestellringdurchmesser wird angegeben u. der Zusammenhang zwischen Koksverbrauch u. Gichtstaubentfall wird nachgewiesen. Der Einfl. der Betriebsintensität auf die Gesteigungskosten wird erörtert u. die Beziehung zwischen Gestelldurchmesser u. Koksverbrauch gezeigt. Ferner beeinflusst eine relativ große Kühlwassermenge bei großen Öfen in stärkerem Maße den Wärmeverbrauch des Ofens. Der berechnete relativ wirksame Ofeninhalt ist bei großen Öfen geringer als bei kleinen. Es wird das günstigste Verhältnis von Gestelldurchmesser, Ofenhöhe u. Gichtweite erörtert. Nach Erörterung dieser Betriebskennwerte werden drei Fragen beantwortet: 1. Ein langsames Blasen scheint den Koksverbrauch zu verringern, jedoch nicht zu einem prakt. oder wirtschaftlichen Grad innerhalb des Rahmens einer annehmbaren Produktionsgeschwindigkeit. 2. Kleine Öfen zeigen einen niedrigeren Koksverbrauch als große u. 3. Verhältnismäßig große Ofenräume scheinen zu einem niedrigeren Koksverbrauch zu führen. (Blast Furnace Steel Plant 33. 1523—29. Dez. 1945. Freyn Engineering Comp.)
HOCHSTEIN. 6370

John O. Griggs, *Fortschritte bei der Gestaltung und dem Betrieb von Siemens-Martin-Öfen*. (Blast Furnace Steel Plant 34. 480—81. 483—86. April 1946. Chicago Heights, Ill. American Locomotive Co.)
HABEL. 6370

H. K. Work und W. R. Webb, *Betrieb eines Versuchs-Siemens-Martin-Ofens*. Inhaltsgleich mit einem Teil der C. 1947. 1695 referierten Arbeit. (Blast Furnace Steel Plant 33. 1116—19. Sept. 1945. Jones & Laughlin Steel Corp.)
HABEL. 6370

A. K. Moore, *Betrieb eines 180-Tonnen-Siemens-Martin-Ofens mit basischen Köpfen und Gewölbe*. (Blast Furnace Steel Plant 34. 97—99. Jan. 1946. Hamilton, Canada, Steel Co. of Canada, Ltd.)
HABEL. 6370

L. A. Lambing, *Ofenhaltbarkeit und Reparatur*. Beschreibung von Hilfsvorr. zur Instandhaltung u. Reparatur von SIEMENS-MARTIN-Öfen. (Proc. Conf., nat. Open Hearth Committee Iron Steel Divis., Amer. Inst. Min. metallurg. Engr. 26. 41—48. 1943. Jones & Laughlin Steel Corp.)
HOCHSTEIN. 6370

Michael Tenenbaum und J. S. Griffith, *Die Auflösung des Kalksteins im basischen Siemens-Martin-Ofen*. Vff. geben eine genaue Beschreibung der 4 verschied. Modifikationen der vorkommenden Kalksteinarten: 1. feinkristalliner Kalkstein mit 98% CaCO₃; 2. weißer „Zuckerstein“ = ziemlich grobkörniger, rekrist. Calcit; 3. eine andere Modifikation, sehr fein, aus Fossilresten bestehend; 4. dunkle Grundmasse, allseitig durchdrungen von dünnen Adern aus grobkörnigem, kristallinem Calcit. Diese Arten verhalten sich beim Lösen in der Badschlacke ganz verschieden. Es werden Verss. beschrieben, bei denen Kalkstücke mehrere Male dem Bad wieder entnommen werden, um das Fortschreiten des Lösungsprozesses zu verfolgen. Die Durchdringung mit eisenreicher Schlacke wird in Schiffbildern gezeigt. Fortschreitender Kalkzerfall bis zu dem Punkt, wo der Kalk Schlackencharakter annimmt. Einfl. der Zugabe von Erz u. Flußspat. Beschreibung des Vorgangs der Calcinierung. Vff. entwerfen eine schemat. Zeichnung mit den 6 vorkommenden Zonen eines Kalkstücks, die sich im MARTIN-Ofen beim Loskochen der Schmelze bilden können. Ergebnis: Kleinere Kalkstücke schm. schneller, harte Kalkstücke zerspringen leichter u. werden schneller von fl. Schlacke durchdrungen. Die besten Lösungsverhältnisse ergeben sich bei grobkörniger, etwas weicher Struktur. (Proc. Conf., nat. Open Hearth Committee Iron Steel Divis., Amer. Inst. Min. metallurg. Engr. 29. 47—56. 1946. East Chicago, Inland Steel Co.)
MUND. 6370

R. J. Zemanek, *Verwendung von mexikanischem Graphit im Siemens-Martin-Ofen*. Als Vorteile werden genannt die leichte C-Löslichkeit beim Einschmelzen u. die Verminderung

des Roheisen- u. des Kalksatzes. Ferner werden behandelt das Zugeben des Graphits u. seine Verwendung zum Rückkohlern. (Blast Furnace Steel Plant 34. 100—04. Jan. 1946. Saginaw, Mich., United States Graphite Co.) HABEL. 6370

C. C. Downie, *Verbessertes Abstich von Schmelzkesseln für Metalle*. Für das Entleeren der Kessel ist am Boden ein Ablaufrohr vorgesehen, das durch 2 hintereinandergeschaltete Ventile am Rohrende verschlossen werden kann. Beide Ventile sind für sich getrennt zu betätigen. Um Metallspritzen von den Ventil- u. Verbindungsschrauben leicht entfernen zu können, werden diese vorher mit einer Graphitsuspension angestrichen. (Metal Treatment 9. 111—12. Herbst 1942.) HABEL. 6370

C. R. Funk, *Kokillenanstrichmittel*. In Abhängigkeit von der Stahlsorte u. dem Grad seiner Desoxydation, von der Gießtemp. u. -geschwindigkeit, von Desoxydationsmitteln wie Al, Ti, Si, vom Gießverf., von den physikal. Eigg. der Kokillen, von der Schlackenanalyse u. der Kokillenreinigung muß die Wahl des richtigen Anstrichmittels erfolgen. Es werden die Eigg. aller vorkommenden Kokillennebeschreibungen u. die Verwendung von Graphit, Zucker u. Pech empfohlen. (Blast Furnace Steel Plant 34. 1251—56. Okt. 1946. Latrobe, Pa., American Locomotive Co.) HOCHSTEIN. 6382

—, *Amerikanische Schichten für Naßguß mittlerer Graugußstücke*. Für Naßguß von Stücken bis zu 300 kg wird etwas Quarzmehl in W. eingerührt, Melasse u. dann ein Präp. „Delta“ (Emulsion von Bentonit in Leinöl) zugesetzt. Die Mischung wird in einem zylind. Behälter dauernd gerührt, die benötigte Menge unten an einem Hahn abgenommen oder sofort mittels der Pistole verspritzt. Nach Lufttrocknung wird eine brennbare Schlichte (Aufschwemmung von Graphit in Bzn., Bzl., Petroleum oder Alkohol) aufgespritzt u. zur Oberflächentrocknung angezündet. Es bildet sich eine Rußschicht, die sehr gute Oberflächenbeschaffenheit des Stücks ergibt. Für Pfannen wird das gleiche Verf. angewendet, um die feuerfeste Auskleidung vor dem Anbacken von Schlacken zu schützen. (Fonderie 1946. 300—03. Aug./Sept.) KRÄMER. 6382

T. J. Woods, *Ursprung, Beschreibung und Verhütung von Fehlern an Blöcken*. Die durch Mattschweiße von Spritzern hervorgerufenen fehlerhaften Schalen an Stahlblöcken können bei n. Guß auftreten, sind aber auch durch unsaubere Gießpraxis bedingt. Zu ihrer Vermeidung wird die Verwendung einer solchen Ausgabemessung empfohlen, die eine derartige Füllgeschwindigkeit der Kokillen ermöglicht, daß der fl. Stahl die Schalenbildung unter Vermeidung einer zu schnellen Abkühlung u. Oxydation verhindert. Auch muß ein Abstoppen des Gusses bes. am Blockende vermieden werden. Gießgespannungsuntersätze, die das Gießen verzögern, sind ebenfalls häufig Fehlerquellen. (Proc. Conf., nat. Open Hearth Committee Iron Steel Divis., Amer. Inst. Min. metallurg. Engr. 26. 71—78. 1943.) HOCHSTEIN. 6382

Govert Helmer, *Oberflächenfehler auf Gußblöcken und Halbzeugen*. Um die Entstehung von Oberflächensprüngen zu erklären, erörtert Vf. die Verhältnisse beim Erstarren von Stahlgußblöcken unter konstantem u. unter steigendem Stahldruck, das Gießen von verdichtetem u. unverdichtetem Material, spezielle Fehler, die Einflüsse verschiedener Kokillenschmiermittel, ferner auch Maßnahmen zur Verhütung von Fehlern (Kokillenform, Gießtechnik, Kokillennpflege) u. zur Beseitigung von Fehlern auf Gußoberflächen. In analoger Weise werden die Oberflächenfehler auf Halbzeug behandelt. Ausführliche Diskussion. (Jernkontorets Ann. 128. 457—520. 1944.) R. K. MÜLLER. 6382

H. L. Saunders und H. J. Tress, *Sintererde und Sintern*. Aus der Erörterung der in USA. für den Hochofen verwendeten Sintererde u. angewendeten Sinterverf. wird geschlossen, daß mit Einführung einer Temperaturüberwachung während des Sintervorganges eine Güteverbesserung der Sintererzeugnisse erreicht werden kann. Es ist ein Fehlschluß, anzunehmen, daß sich jedes eisenhaltige Material zum Sintern eignet. Zur Herst. hochwertiger Sintererzeugnisse ist die Kenntnis u. Beachtung nachfolgender Punkte ausschlaggebend: sorgfältige Auswahl der Rohmaterialien, Berechnung der Mischung, Klassierung aller Bestandteile, Abschätzung der Feuchtigkeit, Überwachung der Erzverteilung sowie eine Zeit-Temperatur-Regulierung. (Blast Furnace Steel Plant 33. 1385—90. Nov. 1945.) HOCHSTEIN. 6400

L. W. Fleming, *Maßnahmen zur Verbesserung von niedriggeköhlten beruhigten Einsatzstählen*. Erörterung der Maßnahmen bzgl. der richtigen Zus. des Schmelzeinsatzes, der Schmelzföhrung, Entkohlungsgeschwindigkeit, der Schlackenzus. sowie eines niedrigen S-Gehalts. Zur Erzeugung eines guten Einsatzstahls müssen ferner die Gießbedingungen genau eingehalten werden; außerdem ist eine richtige Behandlung der Blöcke im Tiefofen erforderlich. Die Blöcke müssen spätestens $3\frac{1}{2}$ Stdn. nach dem Gießen eingesetzt werden. Die Ofentemp. beträgt beim Einsetzen 2000° F (1095° C) u. beim Ziehen der Blöcke 2420° F (1325° C). Die Durchwärmzeit beläuft sich auf das $1\frac{1}{2}$ fache der zwischen dem Gießen u. dem Einsetzen verstrichenen Zeit. In der Diskussion werden u. a. Angaben

gleicher Art über Tiefziehqualitäten sowie unberuhigte Stähle mit 0,20% C gemacht. Ausführungen über die Vorzüge des unberuhigten Materials gegenüber dem halbberuhigten. Hinweise auf die Gieß-Rüttelmaschine bei JONES & LAUGHELLIN in Aliquippa; kurze Beschreibung dieses Verf.; Ausbildg. einer außerordentlich breiten blasenfreien Außenzone der Blöcke. (Proc. Conf., nat. Open Hearth Committee Iron Steel Divis., Amer. Inst. Min. metallurg. Engr. 29. 255—61. 1946. Carnegie-Illinois Steel Co.) MUND. 6408

C. T. Stott, Güte der Blockoberfläche und Höhe des Ausbringens in Abhängigkeit vom metallurgischen Verfahren bei halbberuhigtem Stahl. Vf. gibt einen Überblick über das richtige Schmelzverf. u. die geeignete Desoxydation bei der Herst. von halbberuhigtem Stahl mit 0,10—0,25% C. Eingegangen wird auf die Lunkerausbildg. durch Zusatz von Al-Granalien beim Gießen u. sonstige Maßnahmen in der Gießgrube. Das erreichbare Ausbringen vom Block bis zum Halbzeug beträgt für halbberuhigten Stahl 83—88%. (Proc. Conf., nat. Open Hearth Committee Iron Steel Divis., Amer. Inst. Min. metallurg. Engr. 28. 273—74. 1945. Bethlehem Steel Co.) MUND. 6408

T. B. Winkler und John Chipman, Reaktionen zwischen Bad und Schlacke bei der Entfernung von Phosphor aus dem Stahl. Auszug über umfassende Laboratoriumsverss. zur Ermittlung des Verh. des P bei der Umsetzung zwischen Stahlbad u. bas. Schlacke. Die Versuchseinrichtungen werden beschrieben. Zur Erhitzung der Schlacke wird ein von oben wirkender Lichtbogen angewandt. Das Syst. wird jedoch möglichst frei von Kohlenstoff gehalten. Die Entphosphorung geht höchstwahrscheinlich nach der Gleichung vor sich: $2\text{P (im Stahl)} + 5\text{O (im Stahl)} + 4\text{CaO (in der Schlacke)} = 4\text{CaO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5$ (in der Schlacke). Das CaO ist gelöster freier Kalk in der Schlacke, sein Anteil steigt mit der Basizität. In Kurven wird die Entphosphorung in Abhängigkeit von der Basizität gezeigt. Die Entphosphorung steigt mit der Basizität, der Metall- u. Schlackenoxydation u. mit fallender Temperatur. In der Diskussion werden einige Zahlenbeispiele der Entphosphorung bei verschied. Temp. u. Basizitäten behandelt. Hingewiesen wird auf die Bedeutung des Abschlackens u. des Si-Gehaltes. 10—11% Schlacke werden als das Günstigste angesehen. (Proc. Conf., nat. Open Hearth Committee Iron Steel Divis., Amer. Inst. Min. metallurg. Engr. 29. 133—40. 1946.) MUND. 6408

Nicholas J. Grant und John Chipman, Die Schwefelgleichgewichte zwischen Bad und Schlacke. Auszug über Laboratoriumsverss. zur Unters. des Verh. von S u. Al_2O_3 . Die Verss. wurden in der gleichen App., wie sie bei der vorst. referierten Arbeit benutzt wurde, durchgeführt. Proben mit verschiedenartigen $\text{CaO-MgO-SiO}_2\text{-FeO}$ -Schlacken, CaO -freien, aber bis 40% MnO -haltigen, Al_2O_3 mit u. ohne SiO_2 -haltigen, ferner CaF_2 -haltigen u. solchen mit u. ohne P_2O_5 wurden untersucht. Es wird festgestellt, daß MnO genau so gut entschwefelnd wirkt wie CaO , während CaF_2 das S-Gleichgewicht Bad/Schlacke nicht beeinflusst. Eine zu hohe Temp. erschwert die Schwefelung. Nach Ansicht der Vf. gibt es im SIEMENS-MARTIN-Ofen keine Rk. nach der Gleichung: $\text{CaO} + \text{FeS} = \text{CaS} + \text{FeO}$. Das prakt. vorkommende höchste Verhältnis ist $(\text{S})/(\text{S}) = 10$, meistens = 8. Auf mol. Basis betrachtet ist Al_2O_3 in bas. Schlacken eine ebenso starke Säure wie SiO_2 . Die FeO -Gehh. von 3—70% sind bei Temp. von 1550—1675° ohne meßbaren Einfl. auf das S-Gleichgewicht. Dieses wird bei jeder Schmelze gegen Ende der Koch- bzw. Fertigmachperiode erreicht. In einer Diskussion wurde u. a. der S-Geh. erörtert, welcher sich aus den verschied. Einsatzgattierungen ergibt. Das übliche Abschlacken bringt für die Entschwefelung keinen besonderen Vorteil, da in der Vorschlacke nur 12—15% des Gesamt-S enthalten sind. Das beste Mischereisen liegt hoch im Mn- u. niedrig im S-Gehalt. (Proc. Conf., nat. Open Hearth Committee Iron Steel Divis., Amer. Inst. Min. metallurg. Engr. 29. 140—51. 1946.) MUND. 6408

Georgia Leffingwell und Milton A. Lesser, Verwendung von Glycerin bei der Stahlbehandlung. Überblick über die Verwendung von Glycerin als Bestandteil von Abschreckmitteln, von Reinigungsmitteln, von Lsgg. zum elektrolyt. Polieren, von Form- u. Kernsand, von Schmiermitteln zur Erleichterung des Drahtziehens u. von metallograph. Ätzmitteln. — Zahlreiche Schrifttumsangaben. (Steel Process. 32. 579—81. Sept. 1946.) HABEL. 6408

D. L. Martin und Florence E. Wiley, Induktive Härtung von Kohlenstoffstählen: Eine Untersuchung der Wirkung der Temperatur, der Zusammensetzung und des früheren Gefüges auf die Härte und das Gefüge nach der Härtung. Durch Unterss. wird festgestellt, daß die metallurg. Grundregeln der induktiven Härtung sich nicht von denen der üblichen Härtungsverf. unterscheiden. Die Eig. von induktiv gehärteten Stählen sind häufig verschieden, jedoch wird dies auf die martensit. Oberflächenschicht u. auf das Fehlen einer Homogenisierung im Austenit zurückgeführt. Die maximale Erhitzungstemp. ist bei der induktiven Erhitzung die wichtige Variable. Um ausreichende Eig. zu erhalten, ist es notwendig, den Stahl auf eine hohe Temp. zu erhitzen, wo die C-Diffusion sehr

schnell verläuft. Ein zunehmender C-Geh. des Stahles erleichtert die Bldg. von Austenit während der induktiven Erhitzung u. steigert die maximale Härte in den abgeschreckten Proben. Die Zementitverteilung in der ferrit. Grundmasse beeinflußt die Härtekenneiwerte des Stahles sehr stark. Ein sorbit. Gefüge läßt den Austenit sich schon bei niedrigeren Temp. umwandeln als ein ofengekühltes oder luftgekühltes Gefüge. — Ausführliche Schrifttumsangaben. Diskussion. (Trans. Amer. Soc. Metals 34, 351—406. 1945. Schenectady, N. Y., General Electric Co.)
HOCHSTEIN. 6408

S. W. Poole und F. L. Becker, *Mittel zur Erhöhung der Härbarkeit*. Es werden die wichtigsten in den USA. verwendeten Mittel angegeben, welche der Unterdrückung der Kornvergrößerung u. damit der Verbesserung der Härbarkeit dienen. Einige schwachlegierte Mn-haltige Stähle werden mit diesen Mitteln behandelt, die auf der Grundlage Ti-Al-V u. Si aufgebaut sind u. wahlweise noch Zr, Mn, Cu, B oder Ca enthalten. Angaben über die zugesetzten Mengen werden gemacht. Spektroskop. Best. der Elemente im Stahl ermöglicht eine genaue Ermittlung des Ausbringens der Zusatzmittel. Ferrotitan u. Al werden zur Feinkornbildg. verwendet. Tabelle über das Ausbringen von Al bei Zugabe in der Pfanne bei Stählen von 0,06—0,90% C. Es wurde gefunden, daß der Mindestgeh. von Al im Stahl 0,014% betragen muß, um ein Feinkorn zu erhalten. Weitere Angaben werden gemacht über die Verwendung von B als Härtesteigerer, den Einfl. des N₂- u. O₂-Geh. auf die Wrkg. von B u. über das Ausbringen der Elemente B, Ti, V u. Si. Nach chem. Betrachtungen über die Wirkungsweise der Zusatzmittel werden Verss. mit Na₂B₄O₇ bei Cr-Stahl erörtert. Abschließend wird eine Beschreibung der Probenahme u. Durchführung der spektroskop. Prüfung gegeben, welche der chem. wegen der großen Fehlermöglichkeiten bei den geringen Gehh. vorzuziehen ist. (Proc. Conf., nat. Open Hearth Committee Iron Steel Divis., Amer. Inst. Min. metallurg. Engr. 27, 193—97. 1944.)
MUND. 6408

W. E. Bardgett, *Faktoren, die die Wirkung des Nitrierens auf die Dauerwechselfestigkeit beeinflussen*. Stähle mit ca. 0,3—0,4 (%) C, 0,5—0,6 Mn, 3,0—3,3 Cr, 0,5—0,9 Mo u. 0,0—0,2 V wurden vergütet u. dann im nichtnitrierten u. nitrierten Zustand auf Dauerwechselfestigkeit u. Korrosionsermüdung untersucht; hierbei wurde der Einfl. von Nitriehärte u. -tiefe, Reinheitsgrad, Einkerbung u. Korrosionsangriff auf die Dauerwechselfestigkeit festgestellt. Schrifttumsangaben. (Metal Treatment 10, 87—101. Sommer 1943. United Steel Co., Ltd.)
HABEL. 6408

Paul Bastien, *Das austenitische Gefüge des Stahls*. Das austenit. Korn des Stahls wird definiert u. seine Entstehung an Hand des Fe-C-Diagramms erklärt. Zunehmende Temp. u. Dauer bei der Zementation bewirken eine Vergrößerung des Kornes. Freier Al-Geh. infolge von Desoxydation ist günstig im Sinne einer Feinkörnigkeit. Verschied. Verschmiedungsgrade u. Schmiedendtemp. sind ohne Einfl., während stärkere Kaltverformung mit entsprechender Nachbehandlung feines Gefüge nach sich zieht. Gegossener, wärmebehandelter u. geschmiedeter Stahl gleicher Zus. haben gleiche Korngrößen. Der Einfl. der Korngröße tritt beim Härten u. Einsatzhärten gegenüber dem der Legierungselemente zurück. Feines Korn ergibt größere Kerbschlagzähigkeitswerte als grobes Korn. (Métaux Corrosion Usure 18. (19.) 178—88. Okt. 1943.)
BAEDEKER. 6408

Paul Bastien und Louis Alanore, *Statistische Untersuchung über die Kerbschlagzähigkeit von halbweichem, im basischen Lichtbogenofen erschmolzenem Stahl*. An 133 Schmelzen bas. erschmolzenen Lichtbogenstahls mit einer Durchschnittsanalyse von 0,18 (%) C, 0,36 Si, 0,71 Mn, 0,018 P u. 0,014 S mit 33,3 kg/mm² mittlerer Streckgrenze, 49,85 kg/mm² Zugfestigkeit, 34,3% Bruchdehnung u. 9,1 mkg/cm² Kerbschlagzähigkeit wurde die Abhängigkeit der Kerbschlagzähigkeit von verschied. Faktoren großzahlmäßig untersucht. Steigende Zugfestigkeit u. steigender Geh. an S erniedrigen die Kerbschlagzähigkeit, während bei n. Analysengrenzen C u. Si keinen Einfl. ausüben u. Mn eine geringe Erhöhung bewirkt. Eine Entnahme der Proben mehr zur Mitte des Stückes hin bringt eine etwas höhere Kerbschlagzähigkeit. (Rev. Métallurg. 43, 289—96. Nov./Dez. 1946.)
BAEDEKER. 6408

Paul Bastien, *Untersuchungen über die Beizsprödigkeit des Stahles. 2. Mitt. Verhalten des in extra weichen geglähten Stahl durch Säureangriff oder Elektrolyse eingeführten Wasserstoffs*. In 2 mm starke, bei 950° geglähte Drähte aus SIEMENS-MARTIN-Stahl, Armcoeisen u. THOMAS-Stahl mit geringem C-Geh. wurde H₂ durch Säureangriff oder Elektrolyse eingeführt. Die Biegezahlen wurden durch die H₂-Aufnahme herabgesetzt. Durch Lagerung von 0—1000 Stdn. in Quecksilber wurden sie auf 80% der Werte der Drähte ohne H₂-Aufnahme erhöht, ausgenommen Armcoeisen, das die niedrigen Werte behielt. Durch Erhitzen von 18 auf 250° wird H₂ schneller ausgetrieben. Es besteht eine Beziehung zwischen Temp. u. Zeit, d. h. mit abnehmender Glühtemp. ist eine längere Zeit zur Entfernung des H₂ erforderlich. Eine restlose Entfernung des H₂ wurde nicht festgestellt. (Rev. Métallurg. 42, 205—17. Juli 1945.)
BAEDEKER. 6408

G. Husson, *Die klassischen Baustähle und ihre Austauschstähle*. Überblick über Zuss., Wärmebehandlung u. Eigenschaften. — Zahlreiche tabellar. Zusammenstellungen. (Rev. Ind. minérale 1946. 373—91. Okt.) HABELL. 6410

Otto Graf, *Beurteilung der Eigenschaften hochfester Baustähle für geschweißte Tragwerke*. Ausführungen über die zulässige Beanspruchung, die Eigenspannungen der Träger u. die Schweißempfindlichkeit des Werkstoffes beim Bau geschweißter Tragwerke aus Stahl St 52. Es sind Stähle zu wählen, die auch beim Vorhandensein scharfer Kerben u. bei den prakt. möglichen tiefsten Temp. eine große Verformung ertragen, ohne zu brechen. (Z. Ver. dtsh. Ing. 87. 422—24. 10/7. 1943. Stuttgart.) HABELL. 6410

C. E. Loos, *Behandlung von hochfestem Baustahl*. Für den niedrig legierten Hochbaustahl „Corten“ werden Angaben gemacht über das Warm- u. Kaltverarbeiten, das Bearbeiten (Abschneiden, Lochen, Aufreiben, Sägen, Fräsen, Bohren u. Brennschneiden), die Wärmebehandlung (Normalisieren bei 1650° F [900° C] u. Spannungsfreiglühen bei 1150° F [620° C]), das Nieten, Galvanisieren u. Schweißen. (Steel Process. 31. 755—59. Dez. 1945. Pittsburgh, Pa., Carnegie-Illinois Steel Corp.) HABELL. 6410

W. H. Wills, *Herstellung von Schnelldrehstahl*. Behandelt werden Stähle mit 0,7 bis 0,8 (%) C, 18 W, 4 Cr u. 1—2 V, mit 0,7 C, 18 W, 4 Cr, 1 V u. 5 Co, mit 0,8 C, 18 W, 4 Cr, 2 V u. 8 Co, mit 0,75 C, 14 W, 4 Cr, 2 V u. 5 Co, mit 0,8 C, 6 W, 4 Cr, 5 Mo u. 1,8 V, mit 0,8 C, 1,5 W, 4 Cr, 9 Mo u. 1 V, mit 0,8 C, 1,5 W, 4 Cr, 8,5 Mo, 1,25 V u. 5 Co sowie der W-freie Stahl mit 0,85 C, 4 Cr, 9 Mo u. 2 V. Erörtert werden das Schmelzen, Vorschmieden, Schleifen, Warmwalzen, Glühen u. Kaltziehen. (Steel Process. 31. 703—08. Nov. 1945. Dunkirk, N. Y., Allegheny Ludlum Steel Corp.) HABELL. 6410

—, *Verbesserung von Schnelldrehstählen*. Durch ein nicht näher gek. Verf. der ELECTRIC STEEL CO., Latrobe, Pa., sollen die Carbide im Schnelldrehstahl gleichmäßiger verteilt werden. Dieses „Desegating“-Verf. vermeidet eine Anhäufung der freien Carbide im Kern. Die Vorzüge des Verf. werden angegeben. (Steel Process. 32. 459. Juli 1946.) HABELL. 6410

Arthur Street, *Mechanische Eigenschaften von Zinkspritzgusslegierungen*. In England sind vor dem Weltkrieg hauptsächlich die folgenden Legierungen verwendet worden: (I) mit 2,5—2,9 (%) Cu, 3,9—4,3 Al, 0,02—0,1 Mg; (II) mit \leq 0,03 Cu, 3,9—4,3 Al, 0,03—0,06 Mg (B. S. S. 1004/A); (III) mit 0,75—1,25 Cu, 3,9—4,3 Al, 0,03—0,06 Mg (B. S. S. 1004/B). Von diesen sind die Legierungen II u. III der Legierung I gegenüber durch höhere Stabilität bei lang andauernder Erhitzung überlegen. Durch Gestaltung der Spritzgußstücke u. Verbesserung der Gießtechnik wurde eine Steigerung der Festigkeitseigg. sowohl im Ausgangszustand als auch in den verschied. Alterungszuständen erreicht, was bei den Legierungen II u. III durch Gegenüberstellung der in den Jahren 1938 u. 1944 erreichten Werte für Zugfestigkeit, Dehnung u. Streckgrenze gezeigt wird. Ein Vgl. der Kerbzähigkeitswerte der 3 Legierungen im Ausgangszustand u. nach einer Alterung unter verschied. Bedingungen (7 Jahre bei Raumtemp. bzw. 10 Tage bei 95° in Dampf, bzw. 2 Jahre bei 95° im Trockenen) zeigt bei der Legierung II nur geringe Abfälle, im Gegensatz zur Legierung I. Bei der Legierung III tritt bei der 7jährigen Alterung kaum eine Veränderung ein, während bei den übrigen Proben ein stärkerer Abfall zu verzeichnen ist. Durch 6std. Glühen bei 95—105° kann man bei der Legierung II eine prakt. vollständige Konstanz der Abmessungen erreichen. Aus den Änderungen, die die Festigkeitseigg. bei Temp. zwischen —40 u. +100° erfahren, ergibt sich, daß die Legierungen keinen Beanspruchungen über 100° ausgesetzt werden sollten. Bei den tiefen Temp. tritt zwar eine Verschlechterung der Duktilität u. Kerbzähigkeit ein, doch werden die Kerbzähigkeitswerte von Gußeisen u. Al-Legierungen nicht unterschritten. Nach Erreichung der Raumtemp. erhält man die ursprünglichen Festigkeitswerte. Zum Schluß wird über die Änderungen berichtet, die die Ermüdungsfestigkeit der 3 Legierungen nach Alterung bei Raum- bzw. erhöhter Temp. in Dampf bzw. trockener Luft erfährt. (Engineering 158. 514—15. 29/12. 1944.) GEISSLER. 6426

—, *Verwendung von Zink-Legierungen für Lager*. Es werden die Zn-Legierungen „Zamak 5“ mit 4 (%) Al, 0,5—1 Cu u. 0,02 Mg, „Zamak 2“ mit 4 Al, 2,5—3 Cu u. 0,02 Mg u. „Zamak Beta“ mit 10 Al, 0,5—1 Cu u. 0,02 Mg im Vgl. zu Bronze mit 12—14 Sn u. Weißmetall mit 80 Sn behandelt. Die Zn-Legierungen erfahren durch steigende Belastungen bei längerer Zeit nur geringfügige Temperaturerhöhungen u. verursachen bei der Welle einen geringeren Verschleiß gegenüber den anderen Metallen. Die Reibungskoeffizienten u. Abnutzung der Zn-Lager sind jedoch größer, so daß ihre Verwendung begrenzt ist. (Métaux Corrosion Usure 18. (19.) 111—16. Juni 1943.) BAEDKER. 6426

J. Herenguel, *Einige Eigenschaften der Legierung Zamak Lambda*. Untersucht wurde die Zn-Legierung „Zamak Lambda“ bzw. ZnAl 1 mit 0,8 (%) Al u. 0,4 Cu, 18—20 kg/mm² Zugfestigkeit u. 40—55% Bruchdehnung. Die elektr. Leitfähigkeit liegt bei 16,6 bis 16,9 m/mm² u. ist ca. 25% der des Cu. Mit ansteigender Temp. nehmen Dehnung zu u.

Festigkeit ab. Eine Kaltverformung von 50—60% steigert die Festigkeit um 2 kg/mm², setzt aber die Dehnung um $\frac{1}{3}$ herab. Ein Anlassen bis 250° verbessert zwar die Kriechfestigkeit der Legierung, verschlechtert aber die mechan. Eigenschaften. Durch stärkere Belastung wird die Standzeit bis zum Bruch stark herabgesetzt, so daß eine Verwendung als elektr. Leitungsmaterial infolge des Kriechens nicht in Frage kommt. (*Métaux Corrosion Usure* 18. (19.) 219—24. Dez. 1943. Sté. des Tréfileries et Laminoirs du Havre.)

BAEDEKER. 6428

Jean Duport, *Naßguß von Messingarmaturen*. Ein Messing mit 67 (%) Cu u. 33 Zn ist einem Messing mit 65 Cu u. 35 Zn vorzuziehen, da letzteres zu Haarrissen neigt. Abweichungen der Zus. sollen bzgl. dieses Verhältnisses unter 0,5% liegen. Die schädlichen Beimengungen Fe, Ni, Al, Mn u. Sn dürfen nicht über 3% liegen, wenn das Stück auf Druck beansprucht wird. Der Bruchanteil der Gattierung muß in seiner Zus. bekannt sein. Wird nur Bruch gesetzt, muß mit 150—200 g P—Cu (15% ig. P—Cu)/100 kg Metall desoxydiert werden. Die Gießtemp. liegt zwischen 1010 u. 1070°. Nach einem empir. Meßverf. zeigt das leichte Vibrieren einer eingetauchten Eisenstange die richtige Gießtemp. an. Es wird darauf hingewiesen, daß gute Sandaufbereitung unerlässlich ist. (*Fonderie* 1946. 31—33. Jan.)

KRÄMER. 6432

E. Portman, *Gußstücke aus Nickelbronze*. Als vollwertiger Ersatz für die vor dem Kriege für Gußzwecke allg. verwendete Cu—Sn—Zn—Ni—Legierung mit 86 (%) Cu, 10 Sn, 3 Zn u. 1 Ni wurde eine zinnärmere Ni—Bronze mit 87 Cu, 4 Sn, 4 Ni, 4 Zn u. 1 Pb ermittelt. Die Legierung läßt sich aus Altmetallen (Neusilber, Getriebebronze u. dgl.) zu einwandfreien Werkstoffen verschmelzen. Die Herst. in einem kernlosen Induktionshochfrequenzofen u. die Gießpraxis werden geschildert. (*Metal Ind.* [London] 66. 26. 12/1. 1945.)

GEISSLER. 6432

Deutsche Edelstahlwerke A. G., Deutschland (Erfinder: Carl Ballhausen und Wilhelm Telorac), *Durchführung von Reaktionen zwischen festen Stoffen*, von denen mindestens einer elektr. leitend ist, z. B. Red. von Erzen oder Aufkohlung von Metallen. Die pulverförmige Mischung wird zwischen 2 stromführenden Walzen, vorzugsweise aus Graphit oder Kohle, hindurchgepreßt u. dabei durch Stromdurchgang auf Reaktionstemp. erhitzt. Um während des Durchganges durch den Walzenspalt eine größere Beschickungsmenge behandeln zu können, bildet man die Mantelfläche der zweckmäßig nebeneinander angeordneten Walzen wellenförmig aus, so daß die Wellen längs zur Walzenachse verlaufen u. beim Drehen zahnartig ineinandergreifen. Nach F. P. 900 500 arbeitet man mit nebeneinanderliegenden glatten Walzen u. aufgesetztem Beschickungstrichter, in dem ein senkrechter, entsprechend dem Spaltquerschnitt gestalteter, auf u. ab gehender Stempel arbeitet, um die Beschickung durch den Spalt zu pressen. Man vermeidet ein Loslösen der behandelten M. von der Walzenoberfläche infolge Schrumpfungsvorgängen, was zur Lichtbogenbildg. führen kann. Außerdem wird ein Luftzutritt bei der Rk. verhindert. Im F. P. 900 501 ist vorgesehen, den Transformator für die Erzeugung des niedrig gespannten Stromes (10000 A bei 10 V) in der einen Walze koaxial unterzubringen. (F. PP. 900499 vom 10/12. 1943, ausg. 2/7. 1945. D. Prior. 10/12. 1942, 900 500 vom 10/12. 1943, ausg. 29/6. 1945. D. Prior. 11/12. 1942 u. 900 501 vom 10/12. 1943, ausg. 2/7. 1945. D. Prior. 12/12. 1942.) GEISSLER. 6381

Peerpatco Incorp., Del., übert. von: Norman J. Dunbeck, Eifort, O., V. St. A., *Masse für Gußformen aus Sand*. Als Bindemittel werden entweder 2—8 Gew.-% eines aus Bentonit u. KNO₃, Na-Alaun oder (NH₄)₂CO₃ oder $\frac{1}{2}$ —8 Gew.-% eines aus Bentonit u. 1—25% ig. HCl bestehenden Gemisches benutzt. — Durch entsprechend bemessenen Zusatz eines dieser sauren Salze oder der Säure zum Bentonit kann bei der im übrigen naßfesten, gasdurchlässigen u. schwer sinternenden Formmasse jeder Trockenfestigkeitsgrad erhalten werden. (A. PP. 2 237 592 u. 2 237 593 vom 27/11. 1939, ausg. 8/4. 1941.)

FALKENSTEIN. 6383

Cornell Joel Grossmann, Millburn, N. J., V. St. A., *Hitzebeständige Gußformmasse* besteht aus einer Mischung von 70—95 (%) SiO₂ u. 5—30 eines Zr- oder Ti—Mg-Doppelsilicates. 60—80% der SiO₂ besitzen einen Feinheitsgrad von 20—200, 20—40% der SiO₂, sowie das Doppelsilicat einen solchen über 200 Maschen. An Stelle des Zr- oder Ti—Mg-Doppelsilicates kann Mg-Trisilicat treten. Die Mischung wird mit H₃PO₄ oder einem ähnlichen Bindemittel zu einer plast. M. verarbeitet, die in mehreren Schichten auf das Modell aufgetragen, getrocknet u. vor dem Einguß des Metalles vorgewärmt wird. — Die erhaltenen Formen sind dicht, an ihrer Oberfläche sehr fest, fehlerfrei u. ohne lose Bestandteile. Die M. eignet sich bes. zum Guß von Kleinteilen u. Zahnersatz. (A. PP. 2 333 700 u. 2 333 702 vom 8/7. 1940 bzw. 17/7. 1940, beide ausg. 4/3. 1941.) FALKENSTEIN. 6383

Titanium Alloy Mfg. Co., New York, übert. von: Eugene Wainer, Niagara Falls, N. Y., V. St. A., *Feuerfeste Masse für den Metallguß*. Zwecks Erzielung genauer Metallgußstücke wird als Formmasse eine Trockenmischung verwendet, welche neben

feuerfesten Grundstoffen noch geringe Mengen eines Chlorids, eines sauren Phosphates u. eines Stoffes, wie MgO, der mit dem Phosphat in Rk. tritt, enthält. Sämtliche Zuschlagstoffe sollen eine niedrige Hygroskopizität besitzen. Beispiel: 34 cm³ eines feuerfesten Grundstoffes werden mit 4 g Mg-Zirkonat, 6 g gemahlenem Magnesit, 9 g (NH₄)₂H₂PO₄, 4 g NH₄Cl, 1 g ZrC u. 2 g Pyrolusit vermischt. Zum Gebrauch wird die M. mit 18—20 cm³ W. angemacht u. erhärtet dann in ca. 2 Minuten. (A. P. 2 372 236 vom 27/9. 1941, ausg. 27/3. 1945.)

HANS HOFFMANN. 6383

Dr. F. Raschig G. m. b. H., Chemische Fabrik, Deutschland, Verbesserung der Sulfitablaugen als Bindemittel für Gußform- und Kernmassen. Die Bindefkraft der bei der Sulfitbehandlung von Cellulose entstehenden Laugenrückstände wird dadurch wesentlich erhöht, daß die in diesen gelösten Ca-Salze bzw. Salze zwei- oder mehrwertiger Metalle entweder ausgefällt oder durch Zusatzreagenzien unwirksam gemacht werden. Als solche kommen in Betracht: 1. die Salze organ. Säuren mit einwertigen Metallen, z. B. N-Formiat u. K-Acetat; 2. Harnstoff u. dessen Derivv., z. B. Phenylharnstoff, Diphenylguanidin u. Dicyandiamid; 3. aliphat. Verbb. mit mindestens 2 Hydroxylgruppen, z. B. Glykol u. Glycerin; 4. Amide, z. B. Acetamid u. Amidosulfosäure. Durch Zusatz von 10, bei Amiden von 20 kg dieser Reagenzien je 100 kg Sulfitablauge wird die Trockenfestigkeit der Formen oder Kerne von 1—5 auf 30—50 kg/cm² erhöht. (F. P. 897 297 vom 17/8. 1943, ausg. 16/3. 1945 D. Priorr. 19/3., 9/4., 27/6., 24/7., 7/11. 1942 u. 7/1. 1943.)

FALKENSTEIN. 6383

Chemische Werke Albert, Deutschland, Kernbindemittel für Gießereizwecke. Es besteht aus 25—50% Sulfitablauge u. 50—75% eines in der Wärme härtenden synthet. Harzes, z. B. eines Phenol-, Amin-, Harnstoff-, Thioharnstoff-, Melamin-, Amid- oder Formaldehydharzes. Die bei 150—200° getrockneten Sandkerne besitzen eine große mechan. Festigkeit u. sind gegen Luftfeuchtigkeit unempfindlich. (F. P. 894 793 vom 18/5. 1943, ausg. 5/1. 1945. D. Prior. 23/2. 1942.)

FALKENSTEIN. 6383

* **Marvin J. Udy, Herstellung fehlerfreier Gußstücke.** Zwecks Verminderung bzw. Verhütung der Lunkerbildg. wird die Oberfläche des noch fl. Metallblockes mit einem exotherm wirkenden Reaktionsgemisch bedeckt, das aus feinem Fe₂O₃, NaNO₃, einem C-freien Reduktionsmittel u. einem verhältnismäßig groben Wärmeabsorptionsmittel besteht. Der Reduktionsmittelanteil dieses Gemisches muß so groß sein, daß er mit dem ganzen NaNO₃-Anteil reagiert u. nur einen Teil des Fe₂O₃ reduziert. Das Reaktionsgemisch bildet eine Fe₂O₃-haltige, durch das Wärmeabsorptionsmittel verdickte Schlacke. (E. P. 574 598, ausg. 11/1. 1946.)

FALKENSTEIN. 6383

United States Pipe and Foundry Co., übert. von: **Arthur E. Schuh, Delanco, und Alfred Boyles, Burlington, N. J., V. St. A., Auskleiden von Schleudergußformen** zur Herst. langer Rohre. Auf die Innenwand der auf 250—800° F (121—427° C), vorzugsweise auf 350 bis 500° F (177—260° C) erhitzten Form wird eine Suspension von 500—1000 g SiO₂-, Al₂O₃-, MgO-, Be₂O₃-, Zr₂O₃- oder Cr₂O₃-Pulver u. 10—40 g feinem Bentonit je Liter W. aufgespritzt, die einen warzigen, durchschnittlich 0,05—0,2 mm dicken u. wärmeisolierenden Überzug bildet, der das axiale Vordringen des eingegossenen Metalles verzögert, dagegen dessen seitliche Ausbreitung an der Formwand beschleunigt. (A. P. 2 399 606 vom 4/12. 1943, ausg. 30/4. 1946 u. F. P. 912 565 vom 17/7. 1945, ausg. 13/8. 1946. A. Prior. 4/12. 1943.)

FALKENSTEIN. 6383

Central Foundry Co., übert. von: **John J. Nolan jr., New York, N. Y., V. St. A., Schleuderguß von Rohren.** Das in einer zweiteiligen Schleudergußform ohne wärmeisolierende Innenauskleidung u. Wasserkühlung bei 600—800 Umdrehungen je Min. gegossene Rohr wird durch Trennung der Formhälften unmittelbar nach seiner Erstarrung (bei 32—40 kg schweren Rohren ca. 10 Sek. nach Gießbeginn) u. mit einer Temp. von 1500—2100° F (815—1150° C), vorzugsweise von 1800° F (982° C), schnell aus der Form entfernt u. langsam an der Luft abgekühlt. Vor dem Gießen wird in den Einlaufkanal ein Formpulverhaufen aus einer 100—200 Maschen feinen Mischung aus 15 (%) Graphit u. 85 Al₂O₃, MgO oder MgSiO₃ eingebracht, der von dem fl. Gußeisen über die Formwand verteilt wird, diese schützt u. das Kleben des Eisens verhindert. — Neben einer Erhöhung der Gießleistung werden ungehärtete Graugußrohre mit im wesentlichen perlit. u. graphit. Gefüge erzielt, die keiner weiteren Glühbehandlung bedürfen. (A. P. 2 378 723 vom 3/8. 1943, ausg. 19/6. 1945.)

FALKENSTEIN. 6383

Braunschweiger Hüttenwerk G. m. b. H., Deutschland, Schleuderguß von Lagern. Die Stahlstützschale wird mit Pb-Bronzespänen teilweise gefüllt, an beiden Enden verschlossen u. unter Drehen von außen induktiv erhitzt. Nach dem Schmelzen der Bronzespäne wird unter weiterer Erhitzung die Drehzahl der Schale zunächst vermindert zwecks Vermeidung der durch die Fliehkraft bedingten Entmischung der Bronze, die infolge Pb-Anreicherung an der Schalenwandung eine Bindung des Cu der Bronze mit dem Fe der Stützschale verhindern würde. Hierauf wird die Drehzahl wieder erhöht, um die

Bronze gleichmäßig über die Schalenfläche zu verteilen. (F. P. 906 455 vom 25/4. 1944, ausg. 8/1. 1946. D. Prior. 22/6. 1943.) FALKENSTEIN. 6383

Glyco-Metall-Werke Daelen & Loos, Deutschland, *Behandlung der Außenflächen von Lagerringen bei der Herstellung von Lagern im Tauchverfahren.* Zwecks vollständiger Entfernung der außen anhaftenden Pb-Bronze von Lagerringen, die im Tauchverf. mit einem inneren Bronzeüberzug versehen worden sind, werden die Lagerringe unmittelbar nach Verlassen des Bronzebades mittels eines Deckels nach unten abgeschlossen u. in ein Metallbad getaucht, das die Pb-Bronze auf der äußeren Ringfläche löst. Danach werden die Ringe mittels einer rotierenden Stahlbürste von den anhaftenden Badresten befreit u. in W. oder Luft auf Raumtemp. abgekühlt. Das Metallbad besteht vorzugsweise aus Pb oder einer Pb-Legierung mit 13% Sb u. einem F. von 247°. (F. P. 895 420 vom 10/6. 1943, ausg. 24/1. 1945. D. Prior. 16/6. 1942.) FALKENSTEIN. 6383

Glyco-Metall-Werke Daelen & Loos, Deutschland, *Herstellung von doppelseitig mit Lagermetall überzogenen Ringlagern.* Das innere Lagerfutter wird angegossen, während der äußere, aus Messing, einer Cu- oder Pb-Legierung bestehende Lagermetallüberzug unter Einschaltung einer dünnen Hartlosteinlage durch Tauchlötung oder in einer Schutzgasatmosphäre durch Feuerlötung mit dem Lagerring verbunden wird. Das Hartlot kann auch auf den Lagerring galvan. aufgebracht werden. Pb-Bronzeüberzüge werden zweckmäßig in einer stark H₂-haltigen Schutzgasatmosphäre feuerverlötet, die eine Pb-Ausscheidung verhindert. (F. P. 896 971 vom 4/8. 1943, ausg. 8/3. 1945. D. Prior. 16/9. 1942). FALKENSTEIN. 6383

Glyco-Metall-Werke Daelen & Loos, Deutschland, *Herstellung von Verbundgußlagern.* Der mit dem Lagermetall zu überziehende Lagerring wird während der induktiven Erhitzung mittels zweier um 180° versetzter u. tangential in den Lagerring eintretender Schutzgasströme, die auf der inneren Ringfläche einen Gasschleier bilden, gereinigt bzw. vor Oxydation geschützt. Als Schutzgas wird bes. ein H₂-haltiges Gas, z. B. Leuchtgas, verwendet. Von Vorteil für die spätere Nachbearbeitung des Lagers ist eine ähnliche Schutzgasbehandlung der äußeren Ringfläche. (F. P. 895 482 vom 11/6. 1943, ausg. 25/1. 1945. D. Prior. 13/1. 1942.) FALKENSTEIN. 6383

Bi-Metallic Products Corp., übert. von: Frank G. Buffum, Chicago, Ill., V. St. A., *Herstellung und Behandlung von Tempergußstücken.* Durch Glühen z. B. einer aus weißem Gußeisen mit 2—2,5% C hergestellten Axt in einem nur ihre Schneide umgebenden u. entkohlenden Oxydationsmittel (z. B. Walzensinter) entsteht ein Schwarzkerntemperguß mit einem Rand-C-Geh. von 1—1,3%. Dieser Temperglühung folgt eine Verfestigung des körnigen Gefüges durch Kalthämmern. Hierauf wird nur die Randzone mit weißem Bruchgefüge durch entsprechend tiefes Eintauchen der Axt in ein zweckmäßig cyanidhaltiges Salzbad ca. 5 Min. auf 1550° F (843° C) erhitzt, wobei der außerhalb des Bades verbleibende Schwarzgußteil der Axt durch Abdecken des Bades mit einer ca. 10 mm dicken Kohlepulverschicht gegen Erhitzung durch Wärmestrahlung geschützt wird. Die Axt wird danach schroff abgeschreckt, vorzugsweise in einer Kältesalzlauge, schließlich bei 600° F (315° C) angelassen u. abgekühlt. — Die Werkstücke besitzen neben der Weichheit u. Zähigkeit des Tempergusses die günstigen Eigg. hochgekohlter Stähle. (A. P. 2 380 385 vom 25/1. 1941, ausg. 31/7. 1945.) FALKENSTEIN. 6407

Eastern Malleable Iron Co., Naugatuck, Conn., übert. von: Clarence P. Walker, Union City, V. St. A., *Temperguß mit Schleifmitteleinlagerungen* für Treppenstufen, Trittbretter an Eisenbahnwagen usw. Der Rohguß mit z. B. 2,25% C u. einem die Rostbeständigkeit erhöhenden Zusatz von 0,2 Cu wird in Sandformen vergossen, deren Wandung mit feinem Ton überzogen ist, in den feinkörnige Schleifstoffe eingebettet sind, die von der Oberflächenzone des Gußstückes aufgenommen werden. Dieses wird in der üblichen Weise bei 1550 bis 1650° F (843—900° C) getempert. Als Schleifstoffe kommen solche mit einem über diesen Temp. liegenden F. u. einem Feinheitsgrad von 8—40, vorzugsweise von 16 bis 20 Maschen in Betracht, z. B. Naturkorund, Kunstkorund (*Aloxit, Alundum*) oder Siliciumcarbid. — Wesentliche Erhöhung der Verschleißfestigkeit der Tempergußstücke. (A. P. 2 294 491 vom 16/3. 1940, ausg. 1/9. 1942.) FALKENSTEIN. 6407

Carpenter Steel Co., V. St. A., *Hochverschleißfeste Stähle* werden hergestellt aus Fe-Legierungen mit 1—6 (%) Nb u./oder 0,75—3 Ti u./oder 1—12 Ta, sowie einem C-Geh., der zur Bldg. von bes. harten Nb-, Ti- u./oder Ta-Carbiden ausreicht u. darüber hinaus 0,3—2% beträgt. Die Stähle enthalten vorzugsweise 1,5—4 Nb oder 0,75—2 Ti, außerdem 2—3 Mn oder 1—2 Cr u. 1—2 Mo oder 7—12 W, 2,75—4 Cr u. 0,2—0,6 V. Der zur Carbid-bldg. erforderliche zusätzliche C-Geh. beträgt 0,10—0,12 C je 1 Nb bzw. 0,20—0,24 C je 1 Ti bzw. 0,05—0,06 C je 1 Ta. Nach austenit. Glühung u. schroffer Abschreckung besitzen die Stähle eine ROCKWELL-C-Härte von 55—60. Sie sind warm u. kalt bearbeitbar. (F. P. 911 800 vom 25/6. 1945, ausg. 19/7. 1946. A. Prior. 3/4. 1944.) FALKENSTEIN. 6411

Deutsche Edelstahlwerke Akt.-Ges., Deutschland, *Wärmebehandlung von austenitischen Stählen.* Bei aus mehreren Teilen zusammenschweißenden Werkstücken aus einem

austenit. Stahl mit 0,07—0,1 (%) C, 18—20 Cr, 8—10 Ni u. 1,5—2,5 Si wird eine Festigkeit gegen interkristalline Korrosion erzielt, indem die Einzelteile vor der Schweißung kurze Zeit auf 980—1030° erhitzt u. in W. oder Luft schroff abgeschreckt werden, so daß sie ein rein austenit. Gefüge ohne ferrit. u. magnet. Bestandteile erhalten. (F. P. 894 148 vom 21/4. 1943, ausg. 14/12. 1944. D. Prior. 11/6. 1941.) FALKENSTEIN. 6411

* **Birmingham Electric Furnaces Ltd., Alfred G. E. Robiette und Peter F. Hancock, Wärmebehandlung von austenitischen Weißgußlegierungen** mit 2—6 (%) C, 9—18 Mn, 2—5 Ni, 1,5—4,5 Si u. bis zu 0,15 P. Die Gußstücke werden durch 5—30std. Glühen bei 850—1150°, vorzugsweise bei 1000—1100°, graphitisiert u. anschließend abgeschreckt. Sie sind sehr verschleißfest. (E. P. 573 521, ausg. 23/11. 1945.) FALKENSTEIN. 6411

Oberhütten Vereinigte Oberschlesische Hüttenwerke Akt.-Ges., Deutschland, Wärmebehandlung von Stählen für Abdreharbeiten. Zwecks Verbesserung ihrer Zähigkeit werden Stähle, welche die zähigkeitsvermindernden Elemente P u. S, gegebenenfalls auch Al u. Pb, enthalten, z. B. Stähle für Abdrehzwecke mit 0,08—0,12 (%) C, 0,55—0,80 Mn, 0,07—0,10 P u. 0,15—0,20 S oder mit 0,40—0,48 C, 0,4—0,6 Mn, 0,2—0,4 Si, 0,06 P u. 0,06 S nicht mehr, wie bisher, nach ihrer Warmverformung abgekühlt u. dann warmbehandelt, sondern aus der Warmhitze von einer bei oder etwas oberhalb Ar₃ liegenden Temp. in W., Öl oder im Warmbad abgeschreckt u. gegebenenfalls angelassen. (F. P. 899 838 vom 17/11. 1943, ausg. 12/6. 1945. D. Prior. 2/11. 1942.) FALKENSTEIN. 6411

Tuff-Hard Corp., übert. von: **Frederick A. Endress, Detroit, Mich., V. St. A., Wärmebehandlung von Schnelldrehstählen,** die W u./oder Mo enthalten u. durch Anlassen eine sek. Härtezunahme erfahren, z. B. eines 18—4—1-Schnellstahles (mit 18% W, 4 Cr u. 1 V). Der in 2 Phasen durchgehend auf ca. 1550° F (843° C) vorgewärmte Stahl wird so schnell wie möglich auf die Härtetemp. von 2150—2450° F (1177—1343° C) gebracht, indem er zunächst in einem Hochglühofen, dessen Heiztemp. um 300—450° F (149—232° C) über der Härtetemp. liegt, 20—120, vorzugsweise 40 Sek., erhitzt u. unmittelbar danach in einem zweiten Ofen, dessen Heiztemp. nur wenig, z. B. 50° F (10° C) über der Härtetemp. liegt, 30—60 Sek. durchgehend geglüht wird. Der Stahl wird dann in 5—15 Sek. auf 900° F (482° C), anschließend langsamer (in 75—120 Sek.) auf 400° F (204° C) abgeschreckt, u. schließlich entweder von dieser Temp. oder von Raumtemp. angelassen zu werden. — Bei gegenüber der üblichen Wärmebehandlung wesentlich verkürzter Behandlungszeit wird eine hohe Härte u. Zähigkeit erzielt, sowie die Verbrennung der Schneiden u. Kanten vermieden. Die kleineren u. gleichmäßiger verteilten Carbiddkörner im Gefüge der Schneiden bedingen eine Verbesserung der Schneidhaltigkeit u. einen glatten Schnitt. (A. P. 2 383 299 vom 6/9. 1943, ausg. 21/8. 1945.) FALKENSTEIN. 6411

Carnegie Illinois Steel Corp., N. J., übert. von: **Ernest H. Wyche, Niagara Falls, N. Y., V. St. A., Wärmebehandlung alternder korrosionsbeständiger Chrom-Nickel-Stähle** mit mindestens einem der carbidbildenden Elemente Ti, Nb, Zr usw., die als Carbiddbildner stärker sind als Cr, u. mit Ferritbildnern, die in einem solchen Verhältnis zu den Austenitbildnern stehen, daß bei der Abkühlung von der krit. Glüh- auf Raumtemp. innerhalb des unteren Temperaturbereiches ein verhältnismäßig kleiner Teil des Austenits in unter Dehnungsspannung stehenden Ferrit umgewandelt wird, der für das härtesteigernde Altern maßgebend ist. Zwecks Erhöhung ihrer durch n. oder künstliches Altern erzielten Härte werden Stähle dieser Art, z. B. Stähle mit 0,03—0,15 (%) C, 12—20 Cr, 2—10 Ni, 0,25—10 Mn, 0—1 Al u. entweder 0,4—2 Ti oder 0,5—3 Nb, bzw. Stähle mit 0,05—0,08 C, 15—18 Cr, 4—7 Ni, 0,2 + 5—12mal den C-Geh. an Ti, 0,3—1 Al, 0,5 Mn bei 7 Ni, oder 1—2,5 Mn bei 5 Ni bzw. 3—6 Mn bei 3 Ni, derart kaltgereckt, daß der Austenitanteil des Gefüges ganz oder überwiegend in Ferrit umgewandelt wird. Beispiel: Bei einem nach Abkühlung von der krit. Temp. zu 65% austenit. Stahlblech mit 0,08 C, 18,52 Cr, 7,1 Ni u. 0,84 Ti wird nach künstlicher Alterung durch ½std. Erhitzen bei 950° F (510° C) u. anschließendes Abkühlen an der Luft die ROCKWELL-B-Härte von 84 auf 91 erhöht. Durch Kaltrecken dieses Stahlbleches steigt bei einer Dickenabnahme von 17% die ROCKWELL-C-Härte von 28,5 auf 33,5 u. bei einer 50%ig. Abnahme von 38 auf 46,5. (A. P. 2 390 023 vom 25/8. 1944, ausg. 27/11. 1945.) FALKENSTEIN. 6411

Ernest H. Wyche und Raymond Smith, Pittsburgh, Pa., V. St. A., Wärmebehandlung alternder korrosionsbeständiger Chrom-Nickel-Stähle mit mindestens einem der carbidbildenden Elemente Ti, Nb, Ta usw., die als Carbiddbildner stärker sind als Cr, u. mit Ferritbildnern, die in einem solchen Verhältnis zu den Austenitbildnern stehen, daß bei der Abkühlung von der krit. Glüh- auf Raumtemp. innerhalb des unteren Temperaturbereiches ein Teil des Austenits in unter Dehnungsspannung stehenden Ferrit umgewandelt wird. Stähle dieser Art, z. B. mit 0,05—0,08 (%) C, 15—18 Cr, 4—7 Ni, 0,2 + 5—12mal den C-Geh. an Ti, 0,3—1 Al, 0,5 Mn bei 7 Ni, oder 1—2,5 Mn bei 5 Ni bzw. 3—6 Mn bei 3 Ni, werden zwecks Erzielung bestimmter Härte-, Festigkeits- u. Duktilitätsstufen bei

bestimmten Härtetemp., nämlich bei 1300, 1400 oder 1600° F (705, 760 oder 870° C) gegläht, danach unter Reproduktion ihres für das härtesteigernde Altern maßgebenden ferrit. Gefügeanteils abgekühlt u. gegebenenfalls durch ½std. Erhitzen bei ca. 950° F (510° C) künstlich gealtert. Die Glühung bei 1300° F (705° C) ergibt bei geringster Härte u. Festigkeit die höchste Duktilität, die Glühung bei 1600° F (870° C) bei größter Härte u. Festigkeit die geringste Duktilität, während die Glühung bei 1400° F (760° C) zu Mittelwerten dieser Eigg. führt. (A. P. 2 397 997 vom 21/6. 1944, ausg. 9/4. 1946.)

FALKENSTEIN. 6411

Eugen Mittelman, Chicago, Ill., V. St. A., *Örtliche Induktionshärtung von Stahlbändern*, bes. von Bandsägeblättern. Diese werden innerhalb einer nur die Zähne des Sägeblattes freilassenden Cu-Blechabschirmung kontinuierlich durch zwei hintereinanderliegende Hochfrequenzspulen geführt u. abgeschreckt. In der 1. Spule, deren Längsachse in der Bandebene liegt, wird die gezahnte Sägeblattkante auf ca. 1500° F (815° C) erhitzt. Diese Temp. wird in der 2. Spule, deren Längsachse senkrecht zur Bandebene verläuft, auf 1900—2400° F (1038—1316° C) erhöht. Der abgeschirmte Teil des Sägeblattes nimmt in der 1. Spule eine Temp. von ca. 600° F (315° C) u. in der 2. Spule eine solche von 800—1000° F (427—538° C) an, so daß dieser Teil ungehärtet u. zäh bleibt. (A. P. 2 371 459 vom 30/8. 1941, ausg. 13/3. 1945.)

FALKENSTEIN. 6409

Harry M. Brambery, Oak Park, Ill., V. St. A., *Nitrieren von Kolbenringen für Flugmotoren oder von sonstigen ringförmigen oder zylindr. Stahlwerkstücken mit kleinem Querschnitt*, z. B. von Zylinderlaufbüchsen oder Zahnradern aus einem beim Nitrieren sich dehrenden Nitrierstahl mit 0,20—0,27 (%) C, 0,4—0,7 Mn. bis zu 0,3 Si, 1,1—1,4 Al, 1,0—1,3 Cr, 0,2—0,3 Mo u. 3,25—3,75 Ni. Die zu mehreren neben- bzw. übereinander auf einem Spanndorn aufgereihten Kolbenringe werden mit geringem Spiel in eine zylindr. Stahlhohlform eingesetzt, deren Innendurchmesser dem Außendurchmesser des fertigen Kolbenringes nach dem Nitrieren entspricht, u. in dieser Stahlhohlform nach vorausgehender Wärmebehandlung nitriert, indem sie zunächst in nichtoxydierender Atmosphäre, vorzugsweise in einem starken Ammoniakgasstrom, ca. 2 Stdn. bei 925 ± 5° F (493—499° C) u. anschließend in einer n. Nitrieratmosphäre ca. 35 Stdn. bei 995 ± 5° F (532—538° C) gegläht werden. Die erste (2std.) Glühbehandlung unterhalb der für die Dissoziation des Ammoniakgases erforderlichen Temp. bewirkt noch keine Nitrierung der Kolbenringe, sondern eine Verbesserung der physikal. Eigg. des Kernes als Träger für die durch die anschließende Nitrierbehandlung in der 2. Glühphase bei höherer Temp. zu bildende harte Oberflächenzone. Während des Nitriervorganges dehnen sich die Kolbenringe, so daß sie sich fest gegen die durch Elektroplattierung gegen Stickstoffdiffusion geschützte Innenwand der Stahlhohlform anlegen u. hierbei in ihre endgültige Form gebracht werden. Die nitrierten Ringe sind verzugsfrei u. naßbeständig. (A. P. 2 390 417 vom 14/7. 1943, ausg. 4/12. 1945.)

FALKENSTEIN. 6411

Metal-Guß- und Preßwerk Heinrich Diehl G. m. b. H., Deutschland, *Zink-Aluminium-Kupfer-Legierung* mit hoher Geschwindigkeit besteht aus 0,8—1 (%) Al, 0,3 bis 0,4 Cu, bis zu 0,5 Mn, gegebenenfalls bis zu 0,05 Mg, Rest Zn mit einer Reinheit von 99,9—99,99. Das Mn bewirkt eine Steigerung von Härte, Zugfestigkeit u. Korrosionsbeständigkeit. Die Legierung ist gut kalt u. warm verformbar, bes. auf Profil- u. Schmiedepressen. Die Warmverformung ist in einem weiten Temperaturbereich möglich. (F. P. 899 037 vom 21/10. 1943, ausg. 15/5. 1945. D. Prior. 17/6. 1942.) GEISSLER. 6427

GEISSLER. 6427

* Henry Jacob und Jean P. Jacob, *Elektrolytische Gewinnung von Zinn hoher Reinheit aus Legierungen*, die keine Metalle enthalten, die edler sind als Sn. Die in Form von Anoden vorliegende Legierung wird in einem Cl-Ionen enthaltenden Elektrolyten, z. B. in einer Lsg., die 5% NaCl u. H₂SO₄ enthält, elektrolysiert. Das an der Kathode in Schwammform abgeschiedene Metall wird in einem 2. Bad als Anode geschaltet, das keine oder nur geringe Mengen Cl-Ionen enthält, vorzugsweise in einem Sulfatbad. (Schwz. P. 224 001. ausg. 31/10. 1942.)

GEISSLER. 6429

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Deutschland, und Duisburger Kupferhütte, Deutschland, *Elektrolytische Gewinnung von Blei, Wismut oder Cadmium* aus Lsgg. dieser Metalle. Die Laugen werden unter Verwendung einer Hg-Kathode elektrolysiert. Man arbeitet bei höheren Temp. u. geringen Metallgeh. im Amalgam, um dieses bei hoher Dünnflüssigkeit zu erhalten. Störungen durch Bldg. schwammiger MM. auf der Amalgamoberfläche werden auf diese Weise vermieden. Die Amalgame werden, zweckmäßig kontinuierlich, unter Rückgewinnung der Kondensationswärme der Hg-Dämpfe destilliert. Beispiel: Cd(OH)₂, das man durch Fällung mit Ca(OH)₂ aus von der Laugung zinksulfidhaltiger Erze hergestammenden Lsgg. erhalten hatte, wurde mit H₂SO₄ zu einer Lsg. mit ca. 90 g Cd im Liter verarbeitet. Diese elektrolysierte man bei 40° mit einer Stromdichte von 0,09 A/cm². Das Amalgam, das durchschnittlich ca. 6,7% Cd enthält, wurde durch Vakuumdest. auf ca. 80% Cd gebracht u. dann das Hg bei 570° unter Verwendung eines Rückflußkühlers

vollständig verdampft. (F. P. 52718 vom 15/1. 1943, ausg. 17/5. 1945. Zusatz zu F. P. 839 542; C. 1939. II. 1771.) GEISSLER. 6431

* Nippon Electric Battery Co., Herstellung von Blei-Legierungen mit 0,1—3(%) Sn u. 0,01—0,15 Ca. Eine elektrolyt. hergestellte Legierung aus ca. 1 Ca, Rest Pb wird geschmolzen u. durch Pb-Zusatz auf den erforderlichen Ca-Geh. gebracht, worauf man Sn zusetzt. Die Legierung besitzt verhältnismäßig hohe Zugfestigkeit u. ist widerstandsfähig gegen Säuren u. elektrolyt. Angriffe (15% Verlust in 400 Stdn. bei einem Strom von 4 A in einem auf 50° erhitzten Elektrolyten mit einer D. von 1,260 bei 15°). (Jap. P. 161 496. ausg. 1/2. 1944.) GEISSLER. 6431

Regents of the University of Minnesota, Minneapolis, übert. von: Ralph L. Dowdell, St. Paul, Minn., V. St. A., Herstellung von Schrotkugeln aus einer Pb—Mg-Legierung mit 90—99,5 (%) Pb u. 0,5—10 Mg. Diese wird in Ggw. eines gegen Oxydation schützenden Flußmittels, das vorzugsweise aus 55 CaCl₂, 34 MgCl₂, 9 BaCl₂ u. 2 CaF₂ besteht, erschmolzen u. unter Luftabschluß auf eine siebartig durchbrochene Platte geleitet, durch die sie in einer von O₂ u. Wasserdampf freien Propangasatmosphäre in ein W.-, Öl- oder CCl₄-Bad tropft. — Die Schrotkugeln sind in Form u. Größe von gleichmäßiger Beschaffenheit. (A. P. 2 287 029 vom 14/8. 1939, ausg. 23/6. 1942.) FALKENSTEIN. 6431

Edmund Nestler, Deutschland, Desoxydation von Kupfer, Nickel oder anderen schweren NE-Metallen. Die Metallschmelze wird mit Briketten behandelt, die aus rotem amorphem P u. einem leicht schm., auf das Metall nicht schädlich wirkenden Salz in einer Menge hergestellt wurden, daß auf 3—6 Teile P 1 Teil Salz kommt. In den Briketten, die ca. 25 g schwer sein sollen, bewirkt der Salzzusatz eine Verzögerung der Oxydation des P. Außerdem wird hierdurch das Metallbad in eine solche Bewegung versetzt, daß die Oxydationsprodd. an die Oberfläche steigen u. entfernt werden können. (F. P. 53 190 vom 29/10. 1943, ausg. 20/9. 1945. Zusatz zu F. P. 884 460; C. 1944. I. 1461.) GEISSLER. 6433

Beryllium Corp., Temple, Pa., übert. von: Michael George Corson, New York, N. Y., V. St. A., Aushärtbare Kupfer-Legierung besteht aus 30—35 Zn, 0,2—1 Be, 0,3—2 Ni oder Co, Rest Cu. Die Legierung ist durch Warmpressen oder Strangpressen verformbar. Im vergüteten Zustand betragen die Festigkeitswerte: Zugfestigkeit 90 000—125 000 lbs./sq.in. (63—88 kg/mm²); Dehnung 37—15%; Härte 95—115 ROCKWELL C. (A. P. 2 296 706 vom 29/8. 1941, ausg. 22/9. 1942.) GEISSLER. 6433

Western Cartridge Co., East Alton, übert. von: Edmund G. Mitchell und Godfrey Township, Madison County, Ill., V. St. A., Kupfer-Legierung besteht aus 80—95 (%) Cu, ferner Fe in einer Menge, die entsprechend dem Cu-Geh. von 1,25—3,25 bis auf 2—4 ansteigt, u. Zn als Rest. In erster Linie kommen Legierungen mit 90—92 Cu, 2—2,5 Fe, Rest Zn, in Frage. Sie besitzen höhere Zugfestigkeit u. Härte als die Fe-freien Legierungen. Vor solchen mit niedrigeren Fe-Gehh. zeichnen sie sich dadurch aus, daß diese Werte auch nach einem Glühen bei hohen Temp. (900°) erhalten bleiben, was auf eine Stabilisierung des Gefüges zurückgeführt wird. Auch die Dehnung wird durch das Glühen nicht geändert. Man verwendet die Legierungen für hart gelötete oder geschweißte Gegenstände, bes. Druckkessel, die höheren Drucken widerstehen als aus Fe-freien Legierungen hergestellte. (A. P. 2 295 180 vom 20/5. 1940, ausg. 8/9. 1942.) GEISSLER. 6433

Chase Brass & Copper Co., Inc., übert. von: Henry L. Burghoff, Waterbury, und Donald K. Crampton, Marion, Conn., V. St. A., Kupferlegierung besteht aus 85—90 (%) Cu, 0,5—1,25 Ni, 0,06—0,3 P, 0,2—2,5 Pb, Te oder Se u. 7—14 Zn. Die Summe der Gehh. an Cu u. Zn soll > 95 betragen. Die Gehh. an Pb, Se u. Te machen die Legierung für die Bearbeitung in Automaten geeignet. Die Gehaltsspannen liegen für Pb bei 0,75 bis 2,5 u. für Se u. Te bei 0,2—0,75. Ein etwaiger Geh. an Bi soll < 0,1, an Al < 0,2, an Si < 0,1 betragen. Die Legierung ist bes. korrosionsfest u. besitzt eine schöne Bronzefarbe. Sie bleibt beim Glühen nach dem Strangpressen oder Ziehen rißfrei. Durch Glühen bei 650—870°, Abkühlen u. Anlassen bei 370—540° ist sie vergütbar. Nach einem Strangpressen bei 790° ist ein besonderes Glühen nicht erforderlich. Die Zugfestigkeit beträgt bei Rohren mit 1—2 in. Durchmesser > 42 kg/qmm, bei Rohren unter 1 in. > 46 kg/qmm. (A. P. 2 309 100 vom 16/8. 1941, ausg. 26/1. 1943.) GEISSLER. 6433

Chase Brass & Copper Co., Inc., übert. von: Henry L. Burghoff, Waterbury, und Donald K. Crampton, Marion, Conn., V. St. A., Kupferlegierung besteht aus 5—30 (%) Ni, 0,03 bis 0,4 P, 4—30 Zn, Rest > 65 Cu. Die Summe der Gehh. an Ni, Zn u. Cu soll > 97, ein etwaiger Geh. an Pb < 1,5, an Fe < 1, an Mn < 1, an Sn < 0,5, an Al, Si u. Cr < 0,1 betragen. Die gut verarbeitbare Legierung wird durch Lösungsglühen bei 650—900° u. Anlassen bei 315—560° vergütet, was durch den P-Geh. hervorgerufen wird. Dieser bewirkt gleichzeitig Freiheit von Oxyden u. Gasen. Die Legierung zeichnet sich aus durch hohe Streckgrenze, Festigkeit, Geschmeidigkeit u. Korrosionsbeständigkeit gegen Salzlösungen. Außerdem besitzt sie eine schöne weiße Farbe. (A. P. 2 309 101 vom 6/8. 1941, ausg. 26/1. 1943.) GEISSLER. 6433

* **Yurin Hashimoto**, *Kupfer-Legierung für elektrische Widerstände* besteht aus 11—15 Mn, 0,05—0,5 Si, 16—28 Zn, Rest Cu. Mn u. Si werden der aus Cu u. Zn bestehenden Schmelze zugesetzt. Die Eigg. der Legierungen sind folgende: elektr. Widerstand: 41,9 bis $55 \mu \Omega/\text{cm}^2$ bei 20°, Temperaturkoeff. des elektr. Widerstands: $0,01-3,3 \cdot 10^{-5}$ je 1° zwischen 10 u. 60°, thermoelekt. Kraft gegenüber Cu: 1,3—1,6 $\mu \Omega$ je 1°, Zugfestigkeit: 40 bis 49,6 kg/cm², Dehnung: 18—32% auf 50 mm. (*Jap. P.* 161 491, ausg. 1/2. 1944.)

GEISSLER. 6433

Westinghouse Electric & Mfg. Co., East Pittsburgh, übert. von: Franz R. Hensei, Wilkinsburg, und Earl I. Larsen, Turtle Creek, Pa., V. St. A., *Vergütung von Kupfer-Legierungen* mit 0,08—2,54(%) Cr, Rest Cu. Die Legierungen werden bei Temp. zwischen 980° u. dem F. der Legierung geglüht, dann abgeschreckt u. bei 440—460° angelassen. Das Cr wird der Cu-Schmelze vorzugsweise in Pulverform zugesetzt. Zweckmäßig benutzt man Mischungen aus Cr- u. Cu-Pulver, die unter so hohem Druck verpreßt wurden, daß der Preßkörper in der Schmelze untersinkt. Der Einfl. der Anlaßtemp. u. -dauer u. des Cr-Geh. auf Härte, Zugfestigkeit, Streck- u. Proportionalitätsgrenze, Einschnürung, Dehnung u. elektr. Leitfähigkeit ist in Diagrammen dargestellt. (*A. P.* 2 281 691 vom 8/3. 1934, ausg. 5/5. 1942.)

GEISSLER. 6433

Chase Brass & Copper Co., Inc., übert. von: Henry L. Burghoff, Waterbury, und Donald K. Crampton, Marion, Conn., V. St. A., *Vergütbare Kupferlegierung* besteht aus 2 bis 10(%) Sn, 0,05—0,3 P, 0,35—2 Ni, Rest > 88 Cu. Die Summe an Cu u. Sn soll > 97,5, der P-Geh. $\frac{1}{3}-\frac{1}{10}$ des Ni-Geh. betragen. Ein etwaiger Geh. an Pb soll unter 1,5, an Al, Si oder Cr unter 0,1 liegen. Zur Vergütung wird die Legierung nach einem Lösungsglühen bei 650—870° bei 315—570° angelassen. Bei hoher Zugfestigkeit, Streckgrenze u. Geschmeidigkeit besitzt die Legierung hohe Federkraft, wobei das Ausmaß der Kaltverarbeitung geringer sein kann als bei den üblichen Zinnbronzen mit gleichem Sn-Gehalt. Außerdem ist sie widerstandsfähig gegen Salzlösungen (*A. P.* 2 309 102 vom 16/8. 1941, ausg. 26/1. 1943.)

GEISSLER. 6433

American Society for Testing Materials, *Electrodeposited Metallic Coatings*. Philadelphia: A. S. T. M. 1946. (60 S.) § 0,90.

O. Macchia, *La Protection Phosphatique des Métaux Ferreux*. Paris: Dunod. 1944. (221 S. m. 104 Abb.) fr. 225.—

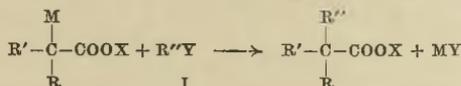
M. Merlub-Sobel, *Metals and Alloys Dictionary*. Brooklyn, N. Y.: Chemical Publishing Company, Inc. (238 S.) § 4,50.

IX. Organische Industrie.

E. I. du Pont de Nemours & Co., Wilmington, Del., übert. von: George Felix Hennion, South Bend, Ind., V. St. A., *Sulfonierung von organischen Verbindungen der aromatischen und heterocyclischen Reihe*, bes. von Bzl., Toluol, Naphthalin, Diphenyl, Phenol, β -Naphthylamin, Carbazol, unter Verwendung von H₂SO₄ u. BF₃ als Sulfonierungsmittel. Es werden 0,05 Mol BF₃ auf 1 Mol der zu sulfonierenden Substanz verwendet. — 128 (Gewichtsteile) *Naphthalinpulver* u. 205,8 100% ig. H₂SO₄ werden zu einer Paste verrührt, in welche 63 BF₃ eingeleitet werden, wobei eine beträchtliche Wärmeentw. eintritt. Das Gemisch wird 1½ Stdn. auf 100° erhitzt. Das Prod. enthält 17,29% organ. gebundenen Schwefel im wesentlichen als *Naphthalindisulfonsäure*. — *Phenol* wird in die *p*-Phenol-sulfonsäure u. *Carbazol* wird in das Disulfonat übergeführt. (*A. P.* 2 365 638 vom 21/2. 1940, ausg. 19/12. 1944.)

M. F. MÜLLER. 6567

Mallinckrodt Chemical Works, St. Louis, übert. von: Vernon H. Wallingford, Ferguson, und August H. Homeyer, St. Louis, Mo., V. St. A., *Alkylierung von organischen Verbindungen* zwecks Einführung von Alkyl-, Alkenyl- u. Aralkylgruppen in organ. Verb., bes. in Malonsäureester, Acetessigsäureester oder in andere β -Ketoester oder α -Cyanester in Form ihrer Alkalimetall- oder Erdalkalimetallverb., unter Einw. von *Alkylhalogeniden*, *Alkenylhalogeniden* oder *Aralkylhalogeniden* oder der entsprechenden *Disulfate* in einem *Dialkylcarbonat* enthaltenden Reaktionsmedium. Das Verf. wird durch die nebenst. Gleichung I wiedergegeben, worin R = H oder ein organ. Rest ist, R' bedeutet eine beliebige organ. Gruppe, R'' ist ein Alkyl-, Alkenyl- oder Aralkylrest, Y ist ein Halogen oder ein Sulfatrest, M ist ein Metall. — 54 (g) des sek.-*Butylmalonsäurediäthylesters* werden mit der äquivalenten Menge von alkoholfreiem *Na-Äthylat* in 100 *Diäthylcarbonat* umgesetzt. Dabei entsteht das Na-Deriv. des Esters in dem *Diäthylcarbonat* gelöst. In diese Lsg. werden 31,5 *Äthylbromid* eingetragen, worauf 50 Stdn. unter Rückfluß gekocht wird. Dabei entsteht der sek.-*Butyläthylmalonsäurediäthylester* (Kp._{1-3,5} 69—74°). — In gleicher Weise wird mit



sek.-*Butyläthylmalonsäurediäthylester* (Kp._{1-3,5} 69—74°). — In gleicher Weise wird mit

Allylbromid der *sek.-Butylallylmalonsäurediäthylester* (Kp.₅₋₆ 109—110,5°) hergestellt. — Das Na-Deriv. des *Äthylmalonsäurediäthylesters* wird in einer Lsg. von Diäthylcarbonat mit *Isoamylbromid* 30 Stdn. gekocht unter Bldg. des *Äthylisoamylmalonsäurediäthylesters* (Kp.₁₁ 130—133°). — Das *K-Deriv.* vom *Malonsäuredi-*sek.*-butylester* wird in *Di-*sek.*-butylcarbonat* gelöst u. mit *sek.-Butylbromid* durch Erhitzen 50 Stdn. bei 95—105° alkyliert. Es entsteht der *sek.-Butylmalonsäuredi-*sek.*-butylester* (Kp.₁₋₂ 92—96°). (A. P. 2 358 768 vom 7/4. 1941, ausg. 19/9. 1944.) M. F. MÜLLER. 6579

Ruhrchemie Akt.-Ges., Deutschland, *Katalytische Aromatisierung und Dehydrierung von Kohlenwasserstoffen*, die vorwiegend offene Ketten enthalten, wie *Hexan*, *Heptan* und *Octan*, mit Katalysatoren, die aus Oxyden von Al u. Cr bestehen. Die Katalysatoren werden, nachdem man sie von den während der Aromatisierung sich bildenden kohlehaltigen Ndd. durch Abbrennen befreit hat, mit H₂ oder H₂-haltigen Gasen, die prakt. frei von O₂ u. O-Verbb. sind u. bes. kaum Wasserdampf enthalten, behandelt. Der Geh. an W. soll nicht mehr als 5 g/m³ u. zweckmäßig weniger als 1 g/m³ betragen; dieser Trockenheitsgrad wird z. B. durch Abkühlung auf -5° erreicht. — Beispiele für die Aromatisierung of *Heptan* u. die Regenerierung der Katalysatoren. (F. P. 898 858 vom 14/10. 1943, ausg. 9/5. 1945. D. Prior. 9/7. 1940.) DONLE. 6599

* **Anglo-Iranian Oil Co. Ltd.**, Eric W. M. Fawcett und John N. Haresnape, *Alkane mit verzweigter Kette*. Es wird ein Verf. zur Umwandlung von n. aliphat. KW-stoffen, z. B. von *Hexan*, in KW-stoffe mit verzweigter Kette beschrieben, nach welchem der Ausgangsstoff bei erhöhter Temp. im Bereich von 50—250° F (10—121° C) mit einem KW-stoff-Metallhalogenidkatalysator in Berührung gebracht wird. Man bereitet den Katalysator, indem man n. KW-stoffe oder solche mit verzweigter Kette von mehr als 5 C-Atomen im Mol. bei erhöhter Temp. im Bereich von 100—250° F (38—121° C) mit einem wasserfreien Metallhalogenid in Berührung bringt. Die Konz. des Metallhalogenides im Katalysator wird während der Umwandlungsrk. konstant gehalten. (E. P. 556 481, ausg. 6/10. 1943.) RAETZ. H 510

* **Anglo-Iranian Oil Co. Ltd.** und Eric W. M. Fawcett, *Alkane mit verzweigter Kette*, z. B. *Isobutan*, werden hergestellt, indem man n. Alkane, z. B. *Butan*, u. einen Aluminiumhalogenidkatalysator, z. B. AlCl₃ oder AlBr₃, mit porösen oder aufsaugfähigen Stoffen oder Oberflächen bei einer 250° F (121° C) nicht überschreitenden Reaktionstemp. — entsprechend dem Ausgangsstoff u. dem verlangten Prod. — im Dampfzustand miteinander in Berührung bringt. (E. P. 556 894, ausg. 27/10. 1943.) RAETZ. H 510

* **Anglo-Iranian Oil Co. Ltd.**, übert. von: Eric W. M. Fawcett und Gwilym I. Jenkins, *Alkane mit verzweigter Kette*. Die Herst. von Alkanen mit verzweigter Kette aus n. Alkanen geschieht mittels eines katalyt. Verf., nach welchem ein n. Alkan der Reaktionstemp. unterworfen wird, während der Dampf eines Metallhalogenidkatalysators, z. B. von AlCl₃, der für KW-stoff-Isomerisationsrkk. Wirksamkeit u. einen meßbaren Dampfdruck bei oder unter der Reaktionstemp. besitzt, in die Suspension eingeleitet wird. Man verwendet zwei mit einem aufsaugfähigen Mittel gefüllte Gefäße, die für abwechselnden Gebrauch als Aufnahme- u. Sättigungsgefäß geeignet sind, so daß, wenn das eine Gefäß zur Aufnahme des Katalysatordampfes aus dem Gastrom dient, das andere als Sättigungsgefäß zum Beladen des n. Alkanes mit Katalysatordampf zur Anwendung gelangt. (E. P. 556 895, ausg. 27/10. 1943.) RAETZ. H 510

* **Anglo-Iranian Oil Co. Ltd.**, Eric W. M. Fawcett, Gwilym I. Jenkins und John Habeshaw, *Verzweigte Kohlenwasserstoffe*. Zur *Isomerisierung* von n. KW-stoffen, bes. von *Butan*, wird ein Katalysator benutzt, der aus einem flüchtigen, wasserfreien Metallhalogenid (Al-, Fe- oder Be-Halogenid) auf einem festen, porösen Träger besteht. Letzterer soll aus den Oxyden von Al, Si u. Ti zusammengesetzt sein, wobei der TiO₂-Geh. 5—25% betragen soll. Der Träger wird z. B. durch Entwässern von TiO₂-haltigem Bauxit hergestellt. (E. P. 576 086, ausg. 19/3. 1946) NOUVEL. H 510

* **Shell Development Co.**, übert. von: Martin D. Simo und Frank M. McMillan, *Katalytische Isomerisierung von gesättigten Kohlenwasserstoffen*. Die Isomerisation von 4—9 C-Atome im Mol. enthaltenden gesätt. KW-stoffen wird bewirkt, indem man die KW-stoffe unter Isomerisationsbedingungen mit einem Katalysator in Berührung bringt, der einen kleineren Anteil eines wasserfreien Aluminiumhalogenides u. einen größeren Anteil wirksam gemachter Tonerde enthält. (E. P. 556 803, ausg. 22/10. 1943.) RAETZ. H 510

Texaco Development Corp., übert. von: Preston Léonard Veltman, V. St. A., *Katalytische Umwandlung, besonders Isomerisieren von Kohlenwasserstoffen* in zwei u. mehr Zonen, in denen das KW-stoff-Material mit einem fl. Katalysatorgemisch in Kontakt gebracht wird, welches aus einem Metallhalogenid-KW-stoff-Komplex besteht. In der zweiten Behandlungszone wird eine geringe Menge von Olefin-KW-stoffen zugesetzt, welche sich mit dem freien Metallhalogenid umsetzen u. dadurch verhindern, daß das freie

Metallhalogenid mit dem aus der zweiten Reaktionszone entweichenden KW-stoffdampfgemisch nicht entweichen kann. — Z. B. wird *n*-Butan mit AlCl_3 in Ggw. von HCl als Aktivierungsmittel behandelt. In dem gebildeten fl. Katalysator-komplex wird durch Zuleiten von *Propylen* oder *Butylen* das freie AlCl_3 gebunden. Im allg. genügen 0,01 bis 1 Gew.-% Olefin, berechnet auf die Gesamtmenge des KW-stoff-Gemisches, welches in die zweite Reaktionszone eingeleitet wird. Die Umsetzung von Butan zu *Isobutan* beträgt 50—55%. (F. P. 913 446 vom 20/8. 1945, ausg. 10/9. 1946. A. Prior. 10/7. 1943.)

M. F. MÜLLER. 510

Texaco Development Corp., Eugène Edouard Sensel, William Rusler Smith und Arthur Raymond Goldsby, V. St. A., Isomerisierung von normalen Paraffinkohlenwasserstoffen, wie Pentan, Hexan, Heptan usw., durch katalyt. Behandlung mit einem Metallhalogenid, wie AlCl_3 , FeCl_3 , ZrCl_4 , ferner BF_3 , SbCl_5 , AlCl_2F , AlF_2Cl , in Ggw. von cycl. KW-stoffen, wie Naphthenen (Cyclopentan, -hexan usw.) u. Aromaten (Bzl., Toluol, Xylol), z. B. in Mengen von 10—25 Gewichts-%. Die Temp. liegen z. B. bei 18—50° oder höher (71 bzw. 93°). Die Ausgangsstoffe können vorgereinigt werden, etwa durch Behandlung mit Ätzalkali, H_2SO_4 oder Adsorbentien. — Aus der Reaktionszone wird laufend ein Teil des Reaktionsgemisches abgezogen; man trennt durch fraktionierte Dest. die isomerisierten KW-stoffe ab u. leitet die cycl. KW-stoffe enthaltenden Fraktionen kontinuierlich in die Reaktionszone zurück. Die Inaktivierung des Katalysators wird verzögert, die Spaltung der behandelten Paraffine unterdrückt. — Beispiel für die Isomerisierung von *n*-Pentan: Temp. 71°, AlCl_3 10%, HCl 0,5%, Cyclohexan 25%. Ergebnis: *n*-Butan, *Isobutan* u. niedrigere KW-stoffe 0%, *Isopentan* 16,4%, *n*-Pentan 59,3%, höhere KW-stoffe 24,3%. — Weitere Beispiele, Vorrichtung. (F. P. 914 364 vom 11/9. 1945, ausg. 5/10. 1946. A. Prior. 18/6. 1941 u. 15/1. 1943.)

DONLE. H 510

* **Anglo-Iranian Oil Co., Ltd.,** übert. von: Stanworth Wills Adey, *Alkylieren von Isobutan oder Isopentan.* *Isobutan* oder *Isopentan* werden mit einem oder mehreren niederen Olefinen in Ggw. von H_2SO_4 kondensiert. Das erhaltene Prod. wird gewaschen oder bei *n*. Temp. mit frischer H_2SO_4 unter Rühren zwecks Entfernung des S behandelt u. dann destilliert. (Can. P. 425 644, ausg. 20/2. 1945.)

HAUSWALD. H 510

* **Anglo-Iranian Oil Co., Ltd.,** übert. von: Donald A. Howes und Leslie Christopher Strang, *Isocotan.* Eine Mischung von Octenen u. höher polymerisierten Prodd., z. B. *Diisobuten* u. *Triisobuten*, wird gleichzeitig bei 300—600° F (149—316° C) unter einem Druck von 10—100 at in Ggw. von Sulfiden des W u. Ni hydriert u. depolymerisiert. (Can. P. 425 645, ausg. 20/2. 1945.)

HAUSWALD. H 510

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Deutschland, Herstellung von Dichloräthanen, dad. gek., daß man *Äthan* (I) in Gasphase nach üblicher Weise in *Athylchlorid* (II) umwandelt, dieses verflüssigt u. hieraus mit fl. Cl_2 , vorzugsweise in Ggw. reaktionsfördernder Stoffe u. unter Druck, dichlorierte Prodd. erzeugt. Das in den beiden Reaktionsstufen entstehende HCl -Gas kann mit Luft oder O_2 zu Cl_2 oxydiert u. dieses wieder eingesetzt werden. — Z. B. werden 3700 g II, durch Überleiten von 3 (Volumenteilen) I u. 2 Cl_2 über Aktivkohle bei 200° gewonnen, auf —50° gekühlt u. mit 100 g fl. Cl_2 gemischt. Dann bringt man die Rk. durch Bestrahlen mit einer in einem geschlossenen Glasrohr befindlichen Hg-Dampf-Lampe, die in das Gemisch eingetaucht wird, in Gang, hält die Temp. bei ca. —40° unter Rühren, bis die Lsg. farblos geworden ist, entfernt in einem mit Füllkörpern versehenen Turm mittels W. das HCl -Gas u. zerlegt das Prod. durch Dest. in II, I.1. u. I.2-*Dichloräthan* u. einen aus höheren Chlorierungsprodd. bestehenden Rückstand. — Verwendung für die *Herst. von Glykol, Vinylchlorid usw.* (F. P. 905 758 vom 11/7. 1944, ausg. 13/12. 1945. D. Prior. 24/11. 1942.)

DONLE. H 510

Imperial Chemical Industries Ltd., England, übert. von: Arthur E. W. Smith, Norton-on-Tees, England, I.2-Dinitroäthan (I). Durch Einleiten von reinem Äthylen in reines fl. NO_2 bei 0°, bis 30% der theoret. Menge aufgenommen sind, erhält man I (F. 39—40°, K_p 135°). (A. P. 2 384 047 vom 8/7. 1942, ausg. 4/9. 1945. E. Prior. 31/3. 1941.)

M. F. MÜLLER. H 510

Imperial Chemical Industries Ltd., England, übert. von: Arthur E. W. Smith und Charles W. Scaife, Norton-on-Tees, England, Organische Nitroverbindungen. Beim Einleiten von Äthylen in fl. NO_2 unterhalb 15° (vgl. vorst. Ref.) wird O_2 mitverwendet, um die Bldg. explosiver Prodd. zu verhindern. Z. B. leitet man reines trocknes Äthylen mit 15% O_2 bei 2° innerhalb von 7 Std. durch 4400 g reines NO_2 , bis 276,6 Liter aufgenommen sind, bläst überschüssiges NO_2 mit Luft ab u. trägt das Reaktionsgemisch in kalten Methylalkohol ein. Dabei fällt I.2-*Dinitroäthan* (475 g) aus. Die Mutterlauge wird mit Bzl. + W. behandelt. Aus der Benzolschicht wird 2-*Nitroäthylnitrat*, aus der Wasserschicht 2-*Nitroäthanol* gewonnen. (A. P. 2 384 048 vom 20/10. 1943, ausg. 4/9. 1945. E. Prior. 2/9. 1942.)

M. F. MÜLLER. H 510

* **Standard Oil Development Co.**, *Olefine* werden aus Paraffinen durch Erhitzen auf Spalttemp. in Ggw. eines Katalysators u. unter Kontrolle der Kontaktzeit durch Kühlen der Rk.-M. in dem Rk.-Gefäß mit W. hergestellt. (E. P. 557 624, ausg. 29/11. 1943.)

SCHWECHTEN. H 520

Deutsche Gold- und Silberscheideanstalt vormals Roessler, Deutschland, *Gewinnung von Olefinen aus Acetylenkohlenwasserstoffen*. Bei der Druckhydrierung von KW-stoffen mit C=C-Bindung in Ggw. von Cd als Katalysator wird diese zu einer C=C-Bindung hydriert, u. es entstehen nur sehr geringe Mengen von Paraffin-KW-stoffen. Dieselbe Rk. tritt auch bei Acetylen-deriv., wie Vinylacetylen, Propargylsäure, Propargylalkohol, Methylacetylen, Heptin u. Butinol ein. Als Katalysator verwendet man ein Gemisch aus 75% Cd + 25% Cu, das durch Red. der feinverteilten Oxyde hergestellt worden ist, u. hydriert bei ca. 250° mit 100 at Druck. (F. P. 904 887 vom 6/6. 1944, ausg. 19/11. 1945. D. Prior. 18/3. 1943.)

KALIX. H 520

Phillips Petroleum Co., Del., übert. von: **Charles E. Welling**, Bartlesville, Okla., V. St. A., *Gewinnung von ungesättigten aliphatischen Kohlenwasserstoffen aus ihren Gemischen mit gesättigten Kohlenwasserstoffen* durch selektive Lsg. der gasförmigen Prodd. in einem fl. Lösungsm. in Form von *Lävulinsäure* oder ihren *niedermol. aliphat. Alkylestern*. Nach diesem Verf. werden Gemische von Paraffinen, Olefinen u. Diolefinen, bes. solchen mit 4—6 C-Atomen, getrennt. — Ein gasförmiges KW-stoff-Gemisch, welches 25(%) Butadien, 51 1-Buten u. 24 n-Butan enthält, wird mit *Lävulinsäure* (99%ig) bei 160° F (71° C) u. einem Druck von 85 lbs/sq. in. destilliert. Der gelöste KW-stoff wird vom Lösungsm. durch Erhitzen u. durch Druckverminderung getrennt. Durch Wiederholung der Trennung wird die gelöste KW-stoff-Fraktion mit Butadien angereichert. (A. P. 2 392 277 vom 2/2. 1942, ausg. 1/1. 1946.)

M. F. MÜLLER. H 520

Imperial Chemical Industries Ltd., England, *Trennen von Äthylen aus Gasgemischen*. Das Verf. beruht auf abwechselnder Adsorption des Äthylens (I) an Aktivkohle, Silicagel oder dgl. im schwachen Gasstrom u. Freimachen des I mit Wasserdampf von mindestens 200° in jeweils getrennten Behältern; die abgekühlten Adsorptionsmittel gehen wieder in den Prozeß zurück, die Geschwindigkeit des Gasstromes soll ca. 3 cm/sek. betragen. (F. P. 917 047 vom 6/11. 1945, ausg. 23/12. 1946. E. Priorr. 30/8. 1943 u. 23/8. 1944.)

SCHINDLER. H 520

* **Imperial Chemical Industries Ltd.**, **Michael H. M. Arnold** und **Donald Baxter**, *Abtrennen von Äthylen aus gasförmigen Gemischen*. Adsorbierbare Bestandteile, wie Äthylen, die in gasförmigen Gemischen enthalten sind, werden mit Adsorbentien, wie C, SiO₂ oder Al₂O₃-Gel entfernt. In Trenngefäßen wird die Adsorption u. Desorption unter Verwendung einer fl. Schicht vorgenommen. Die Adsorbentien werden aus dem einen Gefäß in das andere übergeführt. (E. P. 569 691, ausg. 5/6. 1945.)

ROICK. H 520

Stockholms Superfosfat Fabriks Aktiebolag, Schweden, *Herstellung von trans-1.2-Dichloräthylen* (I). Man leitet Acetylen (II) durch eine salzsaure Lsg. von CuCl₂ in Ggw. von HgCl₂. Das Verf. kann kontinuierlich in der Weise durchgeführt werden, daß die Reaktionslsg. abwechselnd oder gleichzeitig mit II u. Cl₂ behandelt wird. — Z. B. wird reines II-Gas in 450 cm³ einer 2n-Lsg. von CuCl₂ in 25%ig. HCl eingeleitet, wobei pro Liter Lsg. 0,1 Mol HgCl₂ zugesetzt werden. Die Ausbeute an I beträgt nach 130 Min. 36,5 g (reine trans-Form vom Kp. 48°). — Das bei der Rk. entstehende Cu₂Cl₂ kann durch kontinuierliche Einleitung von gasförmiger HCl laufend in CuCl₂ regeneriert werden. (F. P. 905 835 vom 13/7. 1944, ausg. 14/12. 1945. Schwed. Prior. 29/6. 1943.)

DONLE. H 520

Imperial Chemical Industries Ltd., London, übert. von: **Arthur E. W. Smith**, **Charles W. Scaife** und **Robert H. Stanley**, Norton-on-Tees, England, *α-Nitroisobuten*. Durch Behandlung von (CH₃)₂C(NO₂)CH₂(NO₂) (I) mit einem Alkohol erhält man *1-Nitro-2-methylpropen* (II). — Eine Lsg. von 30 g I in 200 cm³ CH₃OH erhitzt man 16 Std. unter Rückfluß, entfernt den überschüssigen CH₃OH durch Dest. u. nimmt den Rückstand in Ae. auf. Nach dem Trocknen der äther. Lsg. über Na₂SO₄, Abtreiben des Ae. u. Destillieren des Rückstandes werden 14,9 g II erhalten. (A. P. 2 384 050 vom 15/12. 1943, ausg. 4/9. 1945. E. Prior. 4/12. 1942.)

M. F. MÜLLER. H 520

Standard Oil Development Co., V. St. A., *Extraktion von Diolefinen aus Kohlenwasserstoffgemischen*. Als Extraktionsmittel wird eine *ammoniakal. Lsg. von Cu-Acetat, Cu-Lactat, Cu-Tartrat, Cu-Formiat* oder *Cu-Glykolat* verwendet, die mindetsnes 2 Mol Cu im Liter enthält. Eine solche Lsg. wirkt nichtkorrodierend auf Fe- u. Stahlgefäße. Die vorzugsweise benutzte Lsg. enthält im Liter 3,2 Mol Cu⁺, 0,2 Mol Cu⁺⁺, 4 Mol Essigsäure u. 10,5 bis 11 Mol NH₃, ihr p_H-Wert beträgt 10,5—12,5. Auf poliertem Stahl verursacht diese Lsg. auch nach 7tägiger Erwärmung auf 101,6° noch keine Anzeichen von Korrosion. Aus einem Gemisch von 25% Butadien + 75% 2-Butenen werden durch das übliche Kontaktverf. bei 0° damit 93% des Butadiens extrahiert. (F. P. 913 050 vom 1/8. 1945, ausg. 27/8. 1946. A. Prior. 19/2. 1942.)

KALIX. H 520

Gesellschaft für Linde's Eismaschinen A.-G., Deutschland, *Abscheidung von Acetylen aus tief gekühlten oder verflüssigten Gasen durch Adsorption, z. B. mit Silicagel.* Man schaltet vor dem Adsorptionsmittel in der Fließrichtung ein feinporiges Filter oder dgl. ein, das von dem Adsorptionsmittel Kohlendäureschnee, Eis u. a. feste Abscheidungen fernhält. Das Verf. eignet sich für fl. u. für Gasphase u. wird z. B. zur Reinigung von fl. Luft verwendet. (F. P. 905 915 vom 19/7. 1944, ausg. 18/12. 1945. D. Prior. 20/4. 1943.)

DONLE. H 530

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Deutschland, *Herstellung von Methoxyvinylacetylen (I).* I erhält man ohne Anwendung von Druck, wenn man bei Einw. von CH_3OH auf Diacetylen den alkal. reagierenden Katalysator in einem oberhalb 65° sd. inerten Lösungsmittel, wie Dioxan, Dibutyläther, Glykoläther, Paraffinöl u. Äther des Vinylacetylen, z. B. Butoxyvinylacetylen, einwirken läßt. Man löst z. B. 20 g Na in 300 g CH_3OH u. verd. die Lsg. mit 600 g Dioxan. Bei 73° fügt man innerhalb 4 Stdn. 200 g rohes Diacetylen (75% ig., Rest Vinylacetylen) zu u. erhält nach Entfernung von 45 g Vinylacetylen u. unverbrauchtem CH_3OH (durch Dest.), Waschen mit W. bis zur Alkalifreiheit u. Dest. des Rohprod. nach Trocknung über K_2CO_3 bei 116—122° 174 g reines I. (F. P. 900 186 vom 29/11. 1943, ausg. 21/6. 1945.)

PROBST. H 530

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Deutschland, *Gewinnung von aliphatischen Alkoholen mit mehr als 2 C-Atomen oder ihren Schwefelsäureestern*, dad. gek., daß man unter den bei der Polymerisation von Äthylen in wss. Emulsion oder in wss. A. bei Ggw. von oxyd. Katalysatoren, bes. Persulfaten, erhältlichen Prodd. die nicht filmbildenden Alkohole oder ihre Schwefelsäureester von den filmbildenden Polymerisaten trennt. Je nach den Reaktionsbedingungen bilden sich nämlich Alkohole mit z. B. 6 u. mehr C-Atomen in gerader Kette (sowohl gesätt. u. ungesätt. Monoalkohole als auch Glykole) in wechselnden Mengen, z. B. 5% u. mehr, neben den filmbildenden Polymerisaten. Niedrigere Alkohole, mit ca. 6—10 C-Atomen, können mit Wasserdampf abdest. werden; während man höhere Alkohole zweckmäßig extrahiert. Die Schwefelsäureester bleiben bei der Koagulation der Polymerisatdispersion in Lsg. u. können durch Eindampfen isoliert werden; in Form ihrer wasserlös. Salze besitzen sie bemerkenswertes Netz-, Reinigungs- u. Emulgiervermögen, z. B. für die filmbildenden Äthylenpolymerisate u. für reines Polyäthylen. Die Fettalkohole lassen sich durch Behandlung mit H_2SO_4 , Äthylenoxyd usw. in capillarakt. Substanzen überführen. — Beispiele für die Isolierung eines Alkohols $\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{O}$ vom Kp. 193—196° (Decenol); eines festen Alkohols $\text{C}_{20}\text{H}_{40}\text{O}$ vom F. 64° (Eikosanol, Arachinalkohol); von Decandiolmonoschwefelsäureester usw. (F. P. 905 748 vom 10/7. 1944, ausg. 12/12. 1945. D. Prior. 28/12. 1942.)

DONLE. H 560

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Deutschland, *Herstellung von Alkoholen der Diacetylenreihe.* Man gewinnt solche Alkohole, auch in kontinuierlichem Verf., mit guter Ausbeute, wenn man Diacetylen (I) mit Aldehyden in Ggw. von Ag oder seinen Verb., bes. seinen Acetylenverb., umsetzt. Man arbeitet in fl. Phase u. in Ggw. eines inerten Lösungsm., wie W., Alkoholen oder Äthern, vorzugsweise bei 70—120°. — Die Katalysatoren können im Reaktionsgefäß oder in einem besondere Behälter hergestellt werden; Diacetylen-Ag wird z. B. aus der Suspension oder Lsg. einer Ag-Verb. durch Einleiten von I gefällt. Auch fein verteilt, durch Red. von gefällttem Ag_2O oder durch Zers. von Ag-Acetylenverb. erhältlich Ag ist brauchbar. Die Ag-Katalysatoren können auf Träger aufgebracht sein u. andere Schwermetalle oder ihre Verb., z. B. Au, Hg, Co, Ni enthalten, müssen jedoch, soweit als möglich, frei von Cu sein. Das Reaktionsmedium soll etwa neutrale Rk. haben. — Beispiele für die Herst. von Hexadiin-2,4-diol-(1.6) aus I u. Formylaldehyd. (F. P. 905 746 vom 10/7. 1944, ausg. 12/12. 1945. D. Prior. 8/7. 1942.)

DONLE. H 570

Soc. des Usines Chimiques Rhône-Poulenc (Erfinder: Michel-Marius Mosnier und Paul Jean-Clément Buisson), Frankreich, *Herstellung von Hexatriol-(1.2.6) (I). 2-Formyl-2,3-dihydropyran (2.6-Epoxyhexen-5-al) (II)* wird einer Reihe von Umsetzungen unterworfen, die mindestens eine Hydrierung der C:C-Bindung, eine Überführung der Aldehyd- in eine Alkoholgruppe u. eine Öffnung des Pyranringes (Umwandlung der cycl. Ätherfunktion in 2 Alkoholgruppen) bewirken. Die Hydrierung u. Kernöffnung können in beliebiger Reihenfolge oder gleichzeitig vor sich gehen, Man kann z. B. II völlig zum entsprechenden Epoxyhexanol hydrieren u. dann den Kern mit Hilfe eines Säurehalogenids oder -anhydrids, gegebenenfalls in Ggw. von Katalysatoren, wie Zn, ZnCl_2 , AlCl_3 , öffnen. Die dabei entstehenden Ester liefern bei Alkoholyse oder Verseifung I. — Es ist auch möglich, II unter Erhaltung der C:C-Bindung u. Red. der Aldehyd- zur Alkoholgruppe nach MEERWEIN-SCHMIDT zum Epihexenol zu reduzieren, dieses mit Essigsäureanhydrid u. Essigsäure in Epoxyhexenylacetat, dann Hexandiol-5,6-aldiacetat, durch Hydrierung in I-Diacetat u. durch Verseifung in I überzuführen; oder Epihexenol mit W. in neutralem, schwach saurem oder alkal. Medium zu Hexandiol-5,6-al zu hydrolysieren u.

diese Verb. zu I zu hydrieren; oder II selbst zu hydrolysieren, wobei wahrscheinlich als Zwischenprod. *Hexanol-2-dialentstcht*, u. ohne Isolierung dieses Prod. das Reaktionsgemisch direkt zu I zu hydrieren. — Z. B. erhitzt man 1610 (Teile) 2.6-Epoxyhexanol-(I) (durch völlige Hydrierung von II erhalten) mit 2900 Essigsäureanhydrid u. 10 ZnCl₂ 4 Stdn. unter Röhren am Rückfluß, dest. im Vakuum, erhitzt das erhaltene Epoxy-2.6-hexyl-1-acetat (Kp.₁₇ 99 bis 100°; 2000 Teile) 8 Stdn. mit 2600 Essigsäureanhydrid u. 80 ZnCl₂ am Rückfluß u. fraktioniert im Vakuum. Das anfallende Hexan-1.2.6-trioltriacetat, Kp.₆ 155—157°, (870 Teile) wird mit 1000 Methanol, das 1% HCl enthält, in einem mit Kolonne versehenen Gefäß erhitzt, das übergelende Prod. mit Baryt neutralisiert u. im Vakuum destilliert. I, Kp.₄ 176°. — Weitere Beispiele. — I dient als Glycerinersatz u. wird in der Textil-, Kautschuk-, kosmet., pharmazeut., Kunstharzindustrie usw. für vielerlei Zwecke verwendet. (F. P. 913 934 vom 7/7. 1943, ausg. 24/9. 1946.)

DONLE. H 580

E. I. du Pont de Nemours & Co., Wilmington, Del., übert. von: Morris S. Khraasch, Chicago, Ill., V. St. A., Umsetzungsprodukte von Sulfurylchlorid mit gesättigten aliphatischen Säuren. β-Sulfocarbonsäureanhydride kann man aus SO₂Cl₂ u. wasserfreien aliphat. C₃—C₆-Säuren durch Bestrahlung in Ggw. von organ. Basen erhalten. — Ein Gemisch von 185 (g) C₂H₅COOH (I) u. 135 SO₂Cl₂ erhitzt man 1 Stde. unter Rückfluß, entfernt den Überschub an I u. fällt β-Sulfopropionsäureanhydrid (II), F. 76—77°, mit Bzl. u. Ligroin. β-Sulfopropionsäure, F. 102—103°, erhält man, wenn die Ausgangsstoffe nicht sorgfältig genug getrocknet worden sind. Isobuttersäure ergibt 42% β-Sulfoisobuttersäureanhydrid (III), Kp.₃₋₅ 135—145° (Zers.), u. 28% α-Chlorisobuttersäure. Setzt man II in Benzollsg. mit C₆H₅NH₂ um, so erhält man C₆H₅NHCO(CH₂)₂SO₃H·C₆H₅NH₂, F. 216°; in ähnlicher Weise erhält man das entsprechende Salz von III, Zers. bei 238°. (A. P. 2 383 320 vom 9/12. 1940, ausg. 21/8. 1945.)

M. F. MÜLLER. H 600

Wm. S. Emerson, Urbana, Ill., V. St. A., Sekundäre und tertiäre Amine aus Stickstoffverbindungen. Reduzierende Alkylierung von Aminen, Nitro-, Nitroso- u. Azoverbb. mit Aldehyden oder Ketonen in Ggw. von H₂ u. einem Katalysator ergibt substituierte Amine. Sek., aber nicht tert. Amine erhält man durch Verwendung eines Aldehyds unter neutralen oder schwach alkal. Bedingungen; in saurem Medium werden ausschließlich tert. Amine erhalten. Ketone erfordern kräftigere Reaktionsmaßnahmen als Aldehyde u. ergeben nur sek. Amine. — Eine Lsg. von 1 Mol C₆H₅NH₂, 2 Mol CH₃CHO, 10—20 g geschmolzenem CH₃COONa in A. wird mit einem Ni-Katalysator bei 3at mit H₂ geschüttelt. Durch Dest. erhält man in 58% ig. Ausbeute C₆H₅NHC₂H₅. Mit Heptaldehyd erhält man Heptylanilin, Kp.₃₀ 125—130°, D.₂₀²⁰ = 0,906, n_D²⁰ = 1,5080. In ähnlicher Weise kann man die folgenden Verb. erhalten: 1-C₁₀H₇NHC₆H₅; 80%, Kp.₈ 155—167°, D.₂₀²⁰ = 1,004, n_D²⁰ = 1,5963 (HCl-Salz, F. 151—152°); p-CH₃O·C₆H₄NHC₆H₅; 51%, Kp.₃₀ 135 bis 140°, D.₂₀²⁰ = 1,017, n_D²⁰ = 1,5444 (p-BrC₆H₄SO₂-Deriv., F. 113—114°); p-CH₃O·C₆H₄NHC₄H₉; 65%, Kp.₆ 142—145°, D.₂₀²⁰ = 0,963, n_D²⁰ = 1,5207 (HCl-Salz, F. 187,5 bis 188°). — C₆H₅NO₂ u. C₃H₇CHO ergibt 77—81% C₆H₅NHC₄H₉, Kp. 235—245°. — Aus p-CH₃O·C₆H₄NO₂ u. C₂H₅CHO erhält man p-CH₃O·C₆H₄NHC₂H₅, u. 34% p-CH₃O·C₆H₄N·(C₆H₅)₂, Kp.₂₋₅ 175—200°, D.₂₀²⁰ = 0,943, n_D²⁰ = 1,5089. — Wird eine Lsg. von 0,1 Mol C₆H₅NO₂, 0,3 Mol C₆H₇CHO, 10 cm³ CH₃COOH u. 150 cm³ A. 96 Stdn. in Ggw. von 0,1 g Pt mit H₂ geschüttelt, so wird 71% C₆H₅N(C₆H₅)₂, Kp. 265—275°, erhalten. In ähnlicher Weise erhält man: 77% C₆H₅N(C₂H₅)₂ (Pikrat, F. 139—140°); 34% C₆H₅N(C₃H₇)₂ (CH₃J-Salz, F. 153—155°); 40% 1-C₁₀H₇N(C₂H₅)₂, Kp.₃₀ 155—165°, D.₂₀²⁰ = 1,015, n_D²⁰ = 1,5961 (Pikrat, F. 152—154°); 56% CH₃N(C₄H₉)₂, Kp. 155—163°, D.₂₀²⁰ = 0,782, n_D²⁰ = 1,4302 (Pikrat, F. 86,0—87,5°; HCl-Salz, F. 131,0—131,5°); 45% CH₃N(C₃H₇)₂, Kp. 110—122°, D.₂₀²⁰ = 0,743, n_D²⁰ = 1,4076 (Pikrat, F. 92—93°). — Aus (CH₃)₂CO u. C₆H₅NO₂ erhält man 54% iso-C₆H₇NHC₆H₅, Kp. 198—207° (Benzamid, F. 63—65°). Aus CH₃NO₂ u. (CH₃)₂CO erhält man unter ähnlichen Bedingungen 59% iso-C₆H₇NHC₃H₇, Kp. 45—55° (Pikrat, F. 133—135°). C₆H₅CHO u. C₆H₅CH₂NHC₆H₅ ergibt nur 3% C₆H₅·CH₂N(C₆H₅)(C₄H₉), Kp.₁₀ 175—182°, D.₂₀²⁰ = 1,019, n_D²⁰ = 1,5810. Die Ausbeute beträgt jedoch 38%, wenn C₆H₅CH₂NH(OH)C₆H₅ verwendet wird. — Schüttelt man eine Lsg. von 0,1 Mol C₆H₅N·NC₆H₅, 0,25 Mol C₃H₇CHO u. 2 g geschmolzenem CH₃COONa in 150 cm³ A. 1—2 Stdn. mit H₂ u. 10 g RANEY-Ni, so wird 71% C₆H₅NHC₄H₉ (p-BrC₆H₄SO₂-Deriv., F. 85—86°) erhalten. In ähnlicher Weise können hergestellt werden: 74% C₆H₅·NHC₇H₁₅ (p-BrC₆H₄SO₂-Deriv., F. 114—115°) u. 49% C₆H₅NHCH₂C₆H₅ (HCl-Salz, F. 210 bis 212°). Aus p-(CH₃)₂NC₆H₄N·NC₆H₅ u. C₃H₇CHO können 76% p-(CH₃)₂NC₆H₄N(C₆H₅)₂ (Pikrat, F. 121—122°) u. 73% C₆H₅NHC₄H₉ erhalten werden. Aus p-HOC₆H₄N·NC₆H₅ erhält man entsprechend 46% p-HOC₆H₄N(C₆H₅)₂ (Benzozat, F. 232—233°). Aus 1-Phenylazo-2-naphthol u. C₃H₇CHO wird 41% 1-(Dibutylamino)-2-naphthol, F. 106—107° (HCl-Salz, F. 225—227°), gewonnen. — C₆H₅NO wird mit C₃H₇CHO u. Ni sowie mit C₆H₅CHO red.; die Ausbeuten sind jedoch nicht so gut wie bei den oben beschriebenen Umsetzungen. (A. P. 2 380 420 vom 16/12. 1940, ausg. 31/7. 1945.)

M. F. MÜLLER. H 1310

Shell Development Co., übert. von: Gerald H. van de Griendt, San Francisco, Kenneth E. Marple, Oakland, und Leslie M. Peters, San Francisco, Calif., V. St. A., Herstellung von einwertigen aliphatischen und cycloaliphatischen Alkoholen durch Verseifung der entsprechenden halogenierten KW-stoffe, bes. von Cyclopentanol durch Verseifung von Cyclopentylchlorid, in einer wss. alkal. Lsg. von Na₂CO₃ bei 75—250° unter allmählichem Zusatz von NaOH in abnehmendem Maße unter Einhaltung einer Alkalität von 0,42n wss. Na₂CO₃-Lsg. u. 0,018n wss. NaHCO₃-Lösung. — Nach diesem Verf. werden z. B. verseift: Methylchlorid, Methylbromid, Äthylchlorid, n-Propylchlorid, Isopropylchlorid, n-Butylchlorid, Isobutylchlorid, sek.- u. tert.-Butylchlorid, Amylchloride. Aus der cycloaliphat. Reihe sind z. B. genannt: Methylcyclopentylchlorid, Cyclohexylchlorid, Methylcyclohexylchlorid, Äthylcyclohexylchlorid, Cycloheptylchloride. In der Aralkylreihe kommen in Betracht: Benzylchlorid, 1-Chlor-2-phenyläthan, 1-Chlor-3-phenylpropan, 2-Chlor-3-phenylpropan. Von den ungesätt. Verbb. sind z. B. erwähnt: Allylchlorid, Allylbromid, Crotylchlorid, Methylvinylcarbinylchlorid, Isopentenylchloride, 4-Chlorbuten-1, 5-Chlorpenten-1, 5-Chlorpenten-2, 3-Chlor-1-phenylpropan-1, 4-Chlor-1-phenylbuten-1, 3-Chlor-2-phenylpropan-1, Cyclopentenylchlorid, Methylcyclopentenylchlorid, Cyclohexenylchlorid, Dimethylcyclohexenylchlorid, 3-Chlorcyclopenten-1. — Nach dem Beispiel I wird Allylchlorid mit 5% NaOH in einer wss. Na₂CO₃-Lsg. verseift. Temp. 156°. Druck 200 lbs./sq.in. Die Alkalität wird in dem Verseifungsgemisch bei 0,010nNa₂CO₃ u. 0,022nNaHCO₃ gehalten. Es entsteht Allylalkohol neben einer geringen Menge Diallyläther (A. P. 2318 033 vom 22/7. 1939, ausg. 4/5. 1943.) M. F. MÜLLER. H 1870

Deutsche Hydrierwerke Akt.-Ges., Deutschland, Herstellung von Chloriden von Tetrahydronaphthalinsulfonsäuren. Aus 1.2.3.4-Tetrahydronaphthalin-5-sulfonsäure, 1.2.3.4-Tetrahydronaphthalin-6-sulfonsäure u. den 1.2.3.4-Tetrahydronaphthalindsulfonsäuren oder ihren Alkali- oder Erdalkalisalzen können durch Erhitzen mit einem Überschuß von Chlor-sulfonsäure (I) die entsprechenden Säurechloride gewonnen werden. Man mischt bei n. Temp. z. B. 175 (Gewichtsteile) des techn. Gemisches der beiden Isomeren von tetrahydronaphthalinmonosulfonsäurem K u. 455 (I) u. erhitzt ca. 6 Stdn. auf 100—105°, bis die Entw. von HCl-Gas beendet ist. Das Reaktionsgemisch wird dann auf 3000 Eis + 300 NaCl gegossen, der entstehende Nd. abfiltriert, mit NaCl-Lsg. gewaschen, in Bzl. gelöst, die Lsg. getrocknet u. das Bzl. abdestilliert. Es hinterbleiben 170 (= 73,8% Ausbeute) Tetrahydronaphthalindsulfonsäurechlorid, F. 100°. (F. P. 904 306 vom 16/5. 1944, ausg. 2/11. 1945. D. Prior. 15/2. 1941.) KALIX. H 2700

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Deutschland, Herstellung von Tetrahydrofuranen durch Erhitzen von 1.4-Glykolen in Ggw. von Katalysatoren u. unter Druck auf 200—300°, gek. durch die Verwendung von Cu als Katalysator. — Z. B. erhitzt man 500 Teile Butantriol-(1.2.4) 48 Stdn. in einem geschlossenen Behälter aus Cu auf 250° u. fraktioniert das Reaktionsprodukt. 93%ig. Ausbeute an 3-Oxytetrahydrofuran. — Aus einem Gemisch von Pentandiol-(1.4) u. Butandiol-(1.4) ein Gemisch von Methyltetrahydrofuran u. Tetrahydrofuran. — Das Verf. kann auch kontinuierlich, z. B. bei 60 at., durchgeführt werden. (F. P. 905 726 vom 8/7. 1944, ausg. 12/12. 1945. D. Prior. 17/12. 1942.) DONLE. H 3061

Monsanto Chemical Co., St. Louis, übert. von: Lucas P. Kyrides, Webster Groves, Mo., V. St. A., Aminopyrimidine. Halogenierte Pyrimidine werden in fl. NH₃ gelöst oder verteilt u. mit metall. Na behandelt. NaNH₂ wird mit NH₄Cl oder einem anderen NH₄-Salz zerstört, NH₃ verdampft u. der Rückstand mit einem organ. Lösungsm. extrahiert. — Behandelt man 5 (g) 2-Amino-4-methyl-6-chlorpyrimidin in 200 fl. NH₃ bei —35° bis —40° 2 Stdn. lang mit 2 Na, versetzt mit 2,3 NH₄Cl, treibt NH₃ ab u. extrahiert den Rückstand mit heißem Bzl., so erhält man 2,2 2-Amino-4-methylpyrimidin, F. 156°. In gleicher Weise können behandelt werden: 2-Amino-4-chlorpyrimidin, 2-Amino-4.6-dibrompyrimidin u. 2-Amino-4-jodpyrimidin. Das Verf. kann auch auf halogenierte Aminopyrimidine angewendet werden, in denen die Aminogruppe mit Alkyl-, Alkoxy-, Cycloalkyl-, Aralkyl-, Aminoalkyl- oder Arylresten substituiert ist. (A. P. 2385 761 vom 22/4. 1944, ausg. 25/9. 1945.) M. F. MÜLLER. H 3272

X. Färberei. Organische Farbstoffe.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., Färben von Mischgeweben, die Polyamidfasern enthalten. Um zu verhindern, daß in Mischgeweben substantive Farbstoffe stärker auf die Polyamidfäden als auf die aus tier. oder pflanzlichen Fasern ziehen, werden die Stoffe mit solchen hochmol. Säuren behandelt, die mit Polyamiden wasserunlös. Verbb. bilden. Bes. geeignet dazu sind z. B. Aralkylphenol- u. Naphtholsulfonsäuren u. ihre Kondensationsprodd. mit Formaldehyd, Benzidinsulfonsäuren, Diaminostilbensulfonsäure u. ihre Derivv., Anthrachinon- u. Triphenylmethansulfonsäure sowie Anthracencarbonsäuren. Die Behandlung kann vor oder während des Färbens erfolgen u. die Intensi-

tät der Anfärbung der Polyamidfasern ist dadurch genau regelbar. — Man kocht z. B. 1 Stde. lang ein Gewebe aus Polyamid- u. Viscosefasern in einer Lsg. aus Siriusrot 4 B (1 Teil), 20 Glaubersalz u. 2 „Eulan neu“ (I) in 2000 Wasser. An Stelle von I können auch *Katanol WL* u. das *Kondensationsprod. aus Phenolsulfonsäure u. Benzotrichlorid* verwendet werden. (F. P. 905 121 vom 16/6. 1944, ausg. 26/11. 1945. D. Prior. 24/3. 1943.)

KALIX. 7021

Soc. des Procédés Serge Beaune, Soc. An., Frankreich, *Mehrfarbindruck auf Papier und Textilien*. Auf eine Druckplatte wird ein mehrfarbiges Muster so aufgetragen, daß sich die einzelnen Farbtöne teilweise überdecken, so daß Mischfarben u. irisierende Farbwirkungen entstehen. Von der Druckplatte wird das Muster mit einem elast. Druckzylinder abgenommen u. auf Papier, Textilien, Metallflächen oder andere Gegenstände übertragen. — Ausführliche Beschreibung der Vorr., 5 Abbildungen. (F. P. 905 089 vom 15/6. 1944, ausg. 23/11. 1945.)

KALIX. 7023

Gesellschaft für Chemische Industrie in Basel, Basel, Schweiz, *Monoazofarbstoffe für Acetatseide*. In o-Stellung zur OH-Gruppe kupplungsfähige Phenole werden mit Diazoverbb. von arom. Aminen gekuppelt, deren 3- u. 4-C-Atome in bezug auf die NH₂-Gruppe Teile eines 5- oder 6-gliedrigen Heterocyclus bilden, der außer diesen C-Atomen noch 2 nicht aneinandergedundene O-Atome, sowie noch mindestens 1, höchstens jedoch noch 2 C-Atome, enthält. Als Aminoverbb., die aus den entsprechenden Nitroverbb. hergestellt werden können, kommen z. B. in Frage: der *Methylenäther von 4-Aminobrenzcatechin* (I), der *Methylenäther von 4-Nitro-5-brombrenzcatechin*, der *Äthylenäther von 4-Nitrobrenzcatechin*, der *Methylenäther von 5-Amino-2-oxybenzylalkohol* (II), der *Methylenäther von 5-Amino-2-oxy-3-methylbenzylalkohol* u. der *Methylenäther von 5-Amino-2-oxy-3-methoxybenzylalkohol*. Als Azokomponenten werden z. B. verwendet: *1-Oxy-4-methylbenzol* (III), *1-Oxy-3,4-dimethylbenzol*, *1-Oxy-4-chlor-3-methylbenzol*, *1-Oxy-3-chlor-4-methylbenzol*, *1-Oxy-3-methyl-4-acetylaminobenzol*, *1-Oxy-4-methyl-3-acetylaminobenzol*, *1-Oxy-4-methyl-3-aminobenzol* u. *1-Oxy-4-methoxybenzol* usw. — Man diazotiert z. B. eine Suspension von 15,1 (Teilen) I in 100 W. mit 7 NaNO₂ + 25 30% ig. HCl u. gibt eine Lsg. von 10,8 III, 15 Na₂CO₃ u. 10 80% ig. NaOH zu. Hierbei fällt der Farbstoff als gelbes, in A. u. Essigester lösl. Pulver aus, das in der üblichen Weise zu einer 20% ig. Paste verarbeitet wird. Als Diazokomponente kann auch das *4-Aminobenzoessäuresulfimid* verwendet werden. Auf die gleiche Weise erhält man einen gelben Farbstoff aus II u. III u. den übrigen obengenannten Azokomponenten. Die Ausfärbung wird in der üblichen Weise durchgeführt. (F. P. 898 679 vom 11/10. 1943, ausg. 3/5. 1945. Schwz. Prior. 12/10. 1942 u. 28/7. 1943.)

KALIX. 7053

Gesellschaft für Chemische Industrie in Basel, Basel, Schweiz, *In Wasser lösliche Farbstoffpräparate* erhält man durch Mischen von sulfonsäure- u. carboxylgruppenfreien Azofarbstoffen, die jedoch phenolartige Hydroxygruppen oder Hydroxygruppen, die durch Umwandlung von Keton- in Enolgruppen entstehen können, enthalten, z. B. Pyrazolone, Dioxychinoline, Oxybenzole oder Oxynaphthaline enthaltende Azofarbstoffe, mit Alkalisalzen von Säuren, deren Säurecharakter nicht stärker ist als der von Kohlensäure, z. B. Trinatriumphosphat (I), Dinatriumphosphat, Borax (II) usw., gegebenenfalls in Ggw. von Verteilungsmitteln, wie Sulfitablauge oder Verb., die seifenartige Eigg. besitzen, z. B. Alkalisalze von Schwefelsäureesternsalzen höherer Alkohole. — Die erhaltenen Farbstoffpräp. sind zum Färben von Acetatkunstseide (E) geeignet, wobei die mit warmem W. hergestellten Farbstofflsg. so schwach alkal. sind, daß für E keine Gefahr der Verseifung besteht. — Man mischt 10 (Teile) des Monoazofarbstoffs *1-Amino-2-nitro-4-methylbenzol* (III) → *3-Methyl-5-pyrazolon* (IV) mit 40 kryst. I. Trägt man dieses Gemisch in warmes W. ein, so erhält man eine klare gelbe Lsg., mit der man E färben kann. In gleicher Weise kann man ein Farbstoffpräp. mit dem Farbstoff *Anilin* → *1-Phenyl-3-methyl-5-pyrazolon* erhalten. — 10 des Farbstoffs III → IV kann auch mit 15 getrockneter Sulfitablauge (a) u. 40 II zu einem brauchbaren Prod. vermischt werden. — Das Gemisch aus 10 *1-Amino-4-nitrobenzol-2-methylsulfon* → *1-Amino-5-oxynaphthalin*, 20 a u. 50 I färbt, in W. gelöst, E in grünstichig blauen Tönen. — Acetyliert man den Farbstoff *1-Amino-4-methoxybenzol* → *1-Amino-3-oxybenzol* in der NH₂-Gruppe mit Essigsäureanhydrid u. vermischt 10 des so erhaltenen Farbstoffs mit 18 a u. 45 I, so färbt das Gemisch, in W. gelöst, E in gelben Tönen. — 1 Beispiel erläutert das Färben von E mit den neuen Farbstoffpräparaten. (F. P. 908 732 vom 28/1. 1944, ausg. 17/4. 1946. Schwz. Prior. 19/2. 1943.)

ROICK. 7053

Gesellschaft für Chemische Industrie in Basel, Basel, Schweiz, *Herstellung von Anthrachinonderivaten*. Man führt eine Phenylaminogruppe, deren Phenylrest keine aliphate Seitenkette enthält, in eine andere α-Stellung eines Aminoanthrachinons als diejenige, die durch die Aminogruppe besetzt ist, u. eine Alkylthioäthergruppe, deren Alkylrest höchstens 6 C-Atome aufweist, in eine β-Stellung ein. Als Ausgangsstoffe eignen sich z. B.

1-Aminoanthrachinone mit sek. oder bes. mit prim. Aminogruppe, die etwa in 4-Stellung einen gegen eine Phenylaminogruppe austauschbaren Substituenten, z. B. ein Br-Atom, enthalten. Die Phenylaminogruppe kann auch in mehreren Stufen eingeführt werden. Der Einbau der Alkylthioäthergruppe geschieht etwa in der Art, daß ein Halogenatom oder eine Sulfonsäuregruppe gegen eine Mercaptogruppe ausgetauscht u. diese dann mit Alkylierungsmitteln behandelt wird. Es ist vorteilhaft, wenn die Alkylgruppe Oxygruppen aufweist. — Die neuen Verb. sind Zwischenprodd. u. außerdem *Farbstoffe*, die sich zum Färben von Acetatseide (E), Superpolyamidfasern usw. eignen. — Z. B. werden 180 g *1-Amino-2.4-dibromanthrachinon* in 600 g *Anilin* mit 3,6 g Cu-Carbonat u. 90 g K-Acetat 1 Stde. auf 130—140° erhitzt u. das Prod. bei 80—90° mit 600 ccm A. gefällt. *1-Amino-4-anilino-2-bromanthrachinon*. 100 g dieser Verb. werden mit 300 ccm Methylalkohol, 75 ccm W., 0,75 g Na₂CO₃, 200 ccm einer Lsg. von NaSH (Geh.: 24,6 Vol.-% + 3,6% Na₂S), 100 ccm 40%ig. NaOH u. 50 g S 5 Stdn. im Autoklaven auf 90° erhitzt; das anfallende *Mercaptan* behandelt man in 1000 ccm einer 1%ig. Na₂CO₃-Lsg. bei ca. 70° mit 30 ccm *Glycerinchlorhydrin* (I), bis die Lsg. farblos ist, filtriert, wäscht kalt mit W. u. trocknet. *2-Dioxypropylthioäther* von *1-Amino-4-phenylaminoanthrachinon*; dunkelblaues Pulver, das E in kräftig blauen, leichten Tönen färbt. — Ein analoger *Farbstoff* entsteht, wenn I durch *Äthylchlorhydrin* (II) ersetzt wird. — *1-Methylamino-2.4-dibromanthrachinon* wird mit *Anilin* behandelt, aus dem Prod. ein *Mercaptan* hergestellt u. dieses mit II zu einem *Farbstoff*, blau auf E, umgesetzt. Ein analoges Prod. aus *1-Äthanolamino-2.4-dibromanthrachinon*. — *1-Amino-4-(4'-aminophenylamino)-anthrachinon-2-sulfonsaures Na* (aus *1-Amino-4-bromanthrachinon-2-sulfonsäure* u. *p-Phenylendiamin*) wird in das *Mercaptan* umgewandelt u. dieses mit II behandelt. *Farbstoff*, grünblau auf E. Analoge Prodd. entstehen, wenn man von *1-Amino-4-(4'-oxyphenylamino)-anthrachinon-2-sulfonsäure* ausgeht oder die Verätherung mit I vornimmt. (F. P. 908 775 vom 12/1. 1945, ausg. 18/4. 1946. Schwz. Priorr. 13/1. u. 6/12. 1944.)

DONLE. 7059

Imperial Chemical Industries Ltd., übert. von: Gerard D. Buckley und Henry A. Piggott, Blackley, Manchester, England, *Anthrachinonderivate. Farbstoffe* u. *Farbstoffzwischenprodd.* erhält man durch Einw. von 5—10 C-Atome enthaltenden Alkoxyaminen auf Anthrachinone, die in α -Stellung ersetzbare Gruppen u. bzw. oder gegebenenfalls mindestens einen Acylrest oder Halogen im Anthrachinonkern enthalten. — 30 (Teile) *2-Aminoäthyl-2-methoxyäthyläther* (I), 10 Chinizarin (II), 10 Leukochinizarin u. 150 Isobutylalkohol erhitzt man 15 Stdn. unter Rückfluß, fügt 1 C₂H₅N hinzu u. leitet bei Siedetemp. Luft durch das Gemisch. Der nach dem Abkühlen erhaltene *Farbstoff*, der im wesentlichen aus *1.4-Bis-[2-(2-methoxyäthoxy)-äthylamino]-anthrachinon* (III) besteht, färbt Acetatkunstseide (E) in blauen Tönen. E in roten Tönen färbende Anthrachinonderivv. erhält man durch Kondensation von *Diäthylenglykoldimethyl-2-aminoäthyläther* mit: II, *1-Chloranthrachinon* (IV), *4-Brom-1-methylaminoanthrachinon* oder *anthrachinon-1-sulfonsaurem Na* (das erhaltene Prod. entspricht dem mit IV erhaltenen *Farbstoff*). Ferner können *Farbstoffe* erhalten werden aus I u.: *1-Nitroanthrachinon-2-carbonylchlorid*, färbt E in roten Tönen; *Leuko-1.4.5.8-tetraoxyanthrachinon*, färbt blaugrün; *4-Nitro-1-aminoanthrachinon-2-carbonylchlorid*, färbt nach der Red. mit Na₂S zur Aminoverb. blauviolett; *Leuko-1.4-dimethylaminoanthrachinon*, entspricht III; *4-Nitro-1-methoxyanthrachinon*, färbt red. violett; *4-Brom-1-aminoanthrachinon-2-carbonylchlorid*. (A. P. 2 383 236 vom 13/6. 1942, ausg. 21/8. 1945. E. Prior. 7/7. 1941.)

M. F. MÜLLER. 7059

Gesellschaft für Chemische Industrie in Basel, Basel, Schweiz, *Herstellung wasserlöslicher Anthrachinonverbindungen (Farbstoffe)*. Man behandelt Anthrachinonoxyalkylthioäther mit Veresterungsmitteln, die außer der veresternden Gruppe mindestens noch eine Gruppe enthalten, die, gegebenenfalls nach entsprechender Umwandlung, Wasserlöslichkeit hervorruft. Bevorzugt werden als Ausgangsstoffe solche Anthrachinonverb., die mindestens eine, besser jedoch 2 oder mehr Aminogruppen in α -Stellungen neben einer β -ständigen Oxyalkylthioäthergruppe aufweisen; weitere Substituenten können vorhanden sein. Solche Verb. sind die *2-(β -Oxyäthyl)-thioäther* von *1-Amino-4-phenylaminoanthrachinon* (I), *1-Amino-4-(m-toluidino)-*, *1-Amino-4-(o-anisidino)-*, *1-Methylamino-4-(o-anisidino)-*, *1-Amino-4-(p-aminophenyl amino)-*, *1-Amino-4-methylamino-*, *1.4-Diaminoanthrachinon*; der *2-(β , γ -Dioxypropyl)-thioäther* von I usw. Sie werden durch Behandlung von Mercaptoanthrachinonen mit Oxyalkylierungsmitteln (Glykol, Glycerinchlorhydrin u. dgl.) hergestellt. An Veresterungsmitteln bewähren sich Polysäuren u. ihre funktionellen Derivv., wie H₂SO₄, H₃PO₄; ferner *Bernstein-*, *Phthal-*, *Chinolin-*, *Maleinsäure*, ihre Anhydride u. Halogenide. — Die Prodd. können in Alkalisalze übergeführt werden u. bilden wasserhaltige *Farbstoffpasten*, die direkt als solche für die Färbung von Acetatseide (E) u. zum Färben u. Drucken verschiedenartiger Celluloseester- u. Celluloseätherfasern verwendet oder getrocknet werden können. — Z. B. trägt man 3,9 (Teile) *2-(β -Oxyäthyl)-thioäther* von I bei 0° in 15 H₂SO₄ (100%ig.) ein, gießt die M., wenn sich

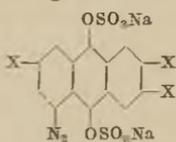
eine Probe in verd. Alkali völlig löst, auf Eis, versetzt mit 10% NaCl, filtriert, wäscht neutral, trocknet. Dunkelblaues Pulver, das E in blauen, lichtechten Tönen färbt. — Aus dem 2-Oxyäthylthioäther von 1-Amino-4-oxyanthrachinon u. Maleinsäureanhydrid in Pyridin ein Farbstoff, rot auf E usw. (F. P. 908 899 vom 29/1. 1945, ausg. 22/4. 1946. Schwz. Priorr. 14/1. u. 11/2. 1944.)

DONLE. 7059

British Celanese Ltd., London, übert. von: **Alexander J. Wesson**, Spondon b. Derby, England, *Färbung von Cellulosematerialien*. Tiefe lichtechte Töne, die auch echt gegen Verbrennungsgase sind, erhält man, wenn Cellulosegewebe, -fasern, -folien oder -filme mit 0,1—1,0%ig. Lsgg. von W. unlösl. Di-(arylamino)-anthrachinonen in einem Quellmittel für Celluloseacetat gefärbt werden. Hierfür sind z. B. geeignet 1-Arylaminoanthrachinone, wie 1-Phenylaminoanthrachinon, 1-o-Methoxyphenylaminoanthrachinon, 1-(p-Phenylphenylamino)-anthrachinon, 1-(α-Naphthylamino)-anthrachinon, ferner 1-Oxy-4-arylaminoanthrachinone, wie 1-Oxy-4-p-tolylaminoanthrachinon, 1-Oxy-4-(p-acetylamino-phenylamino)-anthrachinon, 1,8-Dioxy-4-(p-acetylamino-phenylamino)-anthrachinon, sowie 4-Arylaminoanthrachinone, welche in der 1-Stellung eine freie Aminogruppe oder eine Alkylamino-Gruppe besitzen, z. B. 1-Amino-4-phenylaminoanthrachinon, 1-Amino-4-p-tolylaminoanthrachinon, 1-Amino-4-(p-acetylamino-phenylamino)-anthrachinon, 1-Amino-4-(p-aminophenylamino)-anthrachinon, 1-Methylamino-4-(p-aminophenylamino)-anthrachinon, u. schließlich 1,4-, 1,5- u. 1,8-Di-(arylamino)anthrachinone, z. B. 1,4-Di-(phenylamino)-anthrachinon, 1,4-Di-(m-tolylamino)-anthrachinon, 1,4-Di-(o-methoxyphenylamino)-anthrachinon, 1,4-Di-(o-methoxyphenylamino)-5-oxyanthrachinon, 1,5-Di-(o-methoxyphenylamino)-anthrachinon, 1,8-Di-(o-methoxyphenylamino)-anthrachinon, 1,5-Di-(phenylamino)-anthrachinon, 1,8-Di-(phenylamino)-anthrachinon, 1,4-Di-(α-naphthylamino)-anthrachinon. — Eine Lsg. von 20 g 1,4-Bis-(o-methoxyphenylamino)-anthrachinon in 2 Liter Aceton u. 28 Liter eines Gemisches aus Methanol u. denaturiertem A. gibt bei 30° eine blaue Färbung. Mischungen von aliphat. Alkoholen, cycl. Alkoholen oder deren Estern mit niedrigen aliphat. Säuren sind geeignete Lösungsmittel. (A. P. 2 384 001 vom 23/6. 1942, ausg. 4/9. 1945. E. Prior. 15/7. 1941.)

M. F. MÜLLER. 7059

General Aniline & Film Corp., New York, N. Y., übert. von: **Eduard Basler**, Frankfurt a. M., *Leukoschwefelsäureester der Anthrachinonreihe* der Formel I sind leicht in W. lösl. u. geben bei saurer Oxydation auf der Faser haltbare gelbe bis braune Farbstoffe.

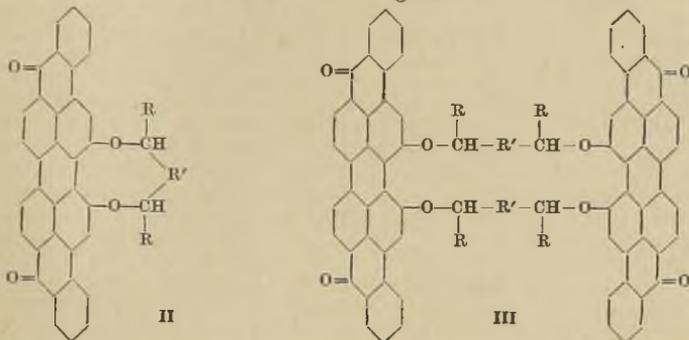


Hierbei bedeuten zwei von den 3 X-Atomen H-Atome u. das dritte ein Cl-Atom u. R eine arom. Gruppe, z. B. einen Bzl- oder Naphthalinrest. Die Ester werden hergestellt, indem man zunächst die Reaktionsprod. von diazotierten 1-Aminoanthrachinonen u. Acetessigsäurearyliden mit einer CF₃-Gruppe in Pyridin oder anderen organ. Basen mit Chlorsulfonsäure oder anderen SO₂-abgebenden Verbb. in Ggw. von metall. Katalysatoren miteinander reagieren läßt. Das Reaktionsprod. wird dann in Na₂CO₃- oder NaOH-Lsg. gegossen, das Pyridin abdest. u. der Ester mit NaCl ausgesalzen. Man mischt z. B. 150 (Teile) Chlorsulfonsäure unter Kühlung mit 800 Pyridin, setzt 100 eines oben beschriebenen Diazotierungsprod. u. 60 Fe-Pulver zu u. erhitzt auf 50—60°. Dann wird 1 Stde. bei dieser Temp. gerührt, das Reaktionsgemisch in eine Lsg. von 240 Na₂CO₃ in 4000 W. gegossen, das Pyridin abdest., der Fe-Schlamm abfiltriert u. der Leukoester ausgesalzen. (A. P. 2 316 758 vom 24/6. 1941, ausg. 20/4. 1943. D. Prior. 11/7. 1940.)

KALIX. 7059

E. I. du Pont de Nemours & Co., Wilmington, Del., übert. von: **Otto Stallman**, Bridgeton, N. J., V. St. A., *Herstellung von Farbstoffen der Dibenzanthronreihe*, bestehend aus den Alkyläthern von Bz-2, Bz-2'-Dioxydibenzanthron, in welchen der Alkylrest an jedem O-Atom der Hydroxylgruppe die Formulierung —CH(R)—R'—CH(R)— hat. Der Alkylrest enthält nicht mehr als 10 C-Atome. R ist H oder CH₃, R' ist ein Alkylrest, in welchen beide C-Atome an dem O der OH-Gruppen des Dioxydibenzanthrons sitzen. Die genannten Ätherverb. sind ident. mit denjenigen Äthern, die erhalten werden durch Alkylierung von Bz-2, Bz-2'-Dioxydibenzanthron mit Polymethylenhalogeniden. Die erhaltenen Farbstoffe färben blaugrün bis gelbgrün. — Die Alkyläther des Bz-2, Bz-2'-Dioxydibenzanthrons werden aus dem Bz-2, Bz-2'-Dioxydibenzanthron (I) oder seinem Alkalisalz u. einer Dihalogenalkylverb. oder einem Di-(arylsulfonsäureester) von Dioxyalkylverb., welche das Halogenatom u. den Arylsulfonsäurerest an zwei verschied., nicht benachbarten C-Atomen enthalten, in Ggw. eines alkal. Kondensationsmittels hergestellt. — 25 (Teile) des Na-Salzes von I u. 20 wasserfreies K₂CO₃ werden in 250 o-Dichlorbenzol suspendiert u. auf 175° erwärmt, worauf 10 Teile 1,3-Dibrompropan zu gesetzt werden. Das Reaktionsgemisch wird 16 Stdn. unter Rückfluß dest., wobei das Reaktionswasser mit etwas Lösungsm. übergeht. Das Lösungsm. wird wieder zurückgeführt. Danach wird abgekühlt u. filtriert. Der Filterkuchen wird durch Einblasen von Wasserdampf von dem

restlichen Dichlorbenzol befreit. Der Farbstoff wird aus Trichlorbenzol umkristallisiert. Er bildet eine blaue Küpe u. färbt Baumwolle in hellblau-grünen Tönen bei guten Echtheitseigenschaften. — An Stelle von Dibrompropan kann auch 1,3-Dibrombutan, 1,3-Dichlorisobutan, 1,4-Dibrombutan, 1,5-Dibrompentan als Reaktionskomponente benutzt werden. — 25 (Teile) I, 12,5 K₂CO₃ (wasserfrei) u. 15 Di-(*p*-toluolsulfonsäureester) des Trimethylenglykols (1,3-Propandjols) werden in 250 o-Dichlorbenzol suspendiert u. unter Rückfluß 16 Stdn. destilliert. Beim Abkühlen kryst. der Küpenfarbstoff aus. Er ist ident. mit dem vorbeschriebenen Farbstoff. — 25 (Teile) I, 20 K₂CO₃ (wasserfrei) u. 15 Di-(*p*-toluolsulfonsäureester) vom Hexamethylenglykol (1,6-Hexandiol) werden in 250 o-Dichlorbenzol suspendiert u. 17 Stdn. mit Aufsatz dest., um das Reaktionswasser zu entfernen. Nach beendeter Rk. wird das Lösungsm. mit Wasserdampf abdestilliert. Das erhaltene Rohprod. wird filtriert, gewaschen u. getrocknet. Der gereinigte Farbstoff bildet eine blaue alkal. Hydrosulfitküpe, welche Baumwolle in grünen Tönen färbt. — Die neuen Farbstoffe werden durch die beiden folgenden Formeln II u. III wiedergegeben.



(A. P. 2 318 266 vom 20/1. 1939, ausg. 4/5. 1943.)

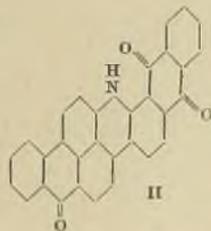
M. F. MÜLLER. 7059

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Deutschland, *Dioxalkyläther von Bz 2. Bz 2'-Dioxydibenzanthronen* erhält man durch Erhitzen von Bz 2. Bz 2'-Dioxydibenzanthronen mit Verb. der allg. Zus. I, worin X ein Halogenatom oder eine Hydroxylgruppe, die noch veräthert oder verestert sein kann, bedeutet. I kann Epichlorhydrin (II) oder gegebenenfalls veräthertes oder verestertes Glycid sein. Die erhaltenen Prodd. sind dunkelblaue Pulver u. dienen als *Zwischenprodd. zur Herst. von Farbstoffen*. — Man erhitzt 15 Stdn.

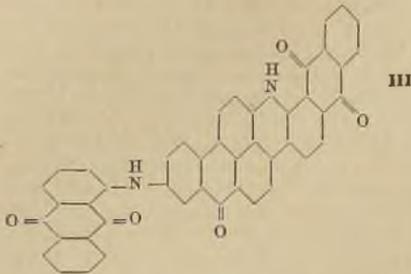
unter Rückfluß ein Gemisch von 10 (Teilen) Bz 2. Bz 2'-Dioxydibenzanthron (III), 200 Nitrobenzol (a) u. 20 II, saugt heiß ab u. läßt erkalten. Aus dem Filtrat erhält man in 80% ig. Ausbeute ein metall. glänzendes, dunkelblaues Pulver, das sich in wenig flüchtigen org. Lösungsmitteln, wie a oder Trichlorbenzol (b) blau mit roter Fluorescenz u. in konz. H₂SO₄ rotviolett löst. Verwendet man an Stelle von III 6.6'-Dichlor- oder -Brom-Bz 2. Bz 2'-Dioxydibenzanthron, so erhält man Dioxalkyläther mit ähnlichen Eigenschaften. In ähnlicher Weise erhält man ferner Dioxalkyläther aus: III u. Glycid (IV), Ausbeute 85%, dunkelgrünes Pulver, in a grünstichig blau, in b blau mit roter Fluorescenz u. in konz. H₂SO₄ rotviolett lösl.; III u. dem Essigsäureester von IV, eine in a u. b blau u. in konz. H₂SO₄ rotviolett lösl. Verb.; III u. Diglycidäther, Ausbeute 70%, dunkelblaues Pulver, in a oder b blau mit starker roter Fluorescenz, in konz. H₂SO₄ rotviolett löslich. (F. P. 906 964 vom 2/9. 1943, ausg. 26/2. 1946. D. Prior. 19/2. 1942.)

ROICK. 7059

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Deutschland, *Gemische von Leukoschwefelsäureestern von Küpenfarbstoffen*, die Mischgewebe aus cellulosehaltigen Fasern, wie Baumwolle (A), Kunstseide (D) verschiedenster Art, u. Zellwolle (Z), in einwandfreien, gleichmäßig grauen Tönen zu färben vermögen, bestehen aus den folgenden Bestandteilen: 1. einem Leukoschwefelsäureester (a) eines Küpenfarbstoffes, der die Cellulosefaser aus warmem Bade in olivgrauen bis braunen Tönen färbt, 2. einem a von Dibenzanthron (I) oder einem Substitutionsprod. von I, die in blauen Tönen färben, u. 3. einem a eines olivgrünen Küpenfarbstoffes der Zus. II oder eines in grünen Tönen färbenden Bz 2. Bz 2'-Dialkoxydibenzanthrons, die noch weiter substituiert sein können. — So können Gemische hergestellt werden aus: 1. 45 (Teilen) eines a (reiner Farbstoffgeh. 20%) des Farbstoffs der Zus. III, der in olivgrünen Tönen färbt u. dessen Veresterung in Pyridinohomologen mit Chlorsulfonsäure (b) u. Cu durchgeführt wird; 2. 10 des a (reiner Farbstoffgeh. 43%) von I, dessen Veresterung in Pyridin



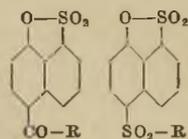
mit **b** u. Fe durchgeführt wird u. 3. 50 des **a** von **II**, der in olivgrünen Tönen färbt. Färbt man ein Mischgarn aus **A**, **D** u. **Z** aus einem das Leukoschwefelsäureestergemisch enthaltenden Bad bei 70° u. entwickelt in einem H₂SO₄ u. Na-Nitrit enthaltenden Entwicklungsbad, seift, spült u. trocknet, so erhält man auf den drei Faserarten ein wasch-, licht- u. wetterrechtes gleichmäßiges Grau. Das Färbebad ist nach dem Färben prakt. vollständig erschöpft. — Ein ähnliches Ergebnis erhält man, wenn man das Mischgarn mit einem Leukoestergemisch färbt, das sich aus 31,5 des **a** des braunen Küpenfarbstoffes (**IV**), den man durch Behandlung von 1.4.1'.1'-Trianthrimid mit AlCl₃ erhält, 10 des **a** von **II** u. 10 des **a** von **I** zusammensetzt. Der **a** von **II** kann



durch den **a** des dichlorierten Deriv. dieses Farbstoffes ersetzt werden. Das Gemisch aus 60 des **a** von **III**, 10 des **a** von **I** u. 20 des **a** des Bz2.Bz2'-Dimethoxydibenzanthrons (**V**) färbt ebenfalls in gleichmäßigem tongelichen Grau. Gleiche Ergebnisse erzielt man, wenn man Leukoestergemische verwendet, die sich folgendermaßen zusammensetzen: 63 des **a** von **IV**, 9 des **a** von **I** u. 28 des **a** von **V**; 63 des **a** von **IV**, 9 des **a** von Tetrachlordibenzanthron u. 28 des **a** von **V**; 57 des **a** von **IV**, 20 des **a** des marineblau färbenden Farbstoffes (**VI**), den man durch Behandlung von Bz2.Bz2'-Dioxybenzanthron mit dem p-Toluolsulfonsäure-β-chloräthylester erhält, u. 23 des **a** von **V**; u. 15 des **a** von **IV**, 23 des **a** von **VI** u. 62 des **a** von **II**. (F. P. 894 298 vom 27/4. 1943, ausg. 19/12. 1944. D. Priorr. 11/5., 8/6. u. 3/8. 1942.) ROICK. 7059

E. I. du Pont de Nemours & Co., übert. von: David H. Klein, Wilmington, Del., V. St. A., 3.3'-Dichlorindanthron (3.3'-Dichlor-N-dihydroanthrachinonazin) erhält man als reines Prod. in hohen Ausbeuten durch Chlorieren der entsprechenden 3.3'-Dibromverb. mit Chlorgas in einem inerten höchst. Lösungsm. bei Temp. über 200°, vorteilhaft 200—220°. Nitrobenzole, Chlorbenzole u. Chlornaphthaline, die nur schwach lösend auf Dichlorindanthron einwirken, verwendet man zweckmäßig als Lösungsmittel. Man erhält das Prod. in der gelben Azinform, die leicht zur blauen N-Dihydroform red. werden kann. 200 (Teile) 3.3'-Dibrom-N-dihydroanthrachinonazin (3.3'-Dibromindanthron) werden in 1600 Trichlorbenzol gelöst u. bei 200—220° mit Chlorgas chloriert. Dabei entweicht Bromdampf u. es bildet sich 3.3'-Dichloranthrachinonazin. (A. P. 2 377 158 vom 7/8. 1943, ausg. 29/5. 1945.) M. F. MÜLLER. 7059

I. R. Geigy Akt.-Ges., Schweiz, Herstellung von Keton- und Sulfonderivaten von Naphth-sulton (**I**), dad. gek., daß man **I** in Ggw. von AlCl₃ u. gegebenenfalls von neutralen u. inerten Verdünnungsmitteln mit Carbon- oder Sulfonsäurehalogeniden kondensiert u. allenfalls die Kondensationsprodd. entweder durch alkal. Verseifung in 1-Oxynaphthalin-4-keto-8-sulfonsäuren bzw. 1-Oxynaphthalin-4-sulfon-8-sulfonsäuren; oder durch Einw. von NH₃ oder NH₃ abgebenden Stoffen in 1-Oxynaphthalin-8-sulfamido-4-ketone oder 1-Oxynaphthalin-8-sulfamido-4-sulfone überführt. Die bei der Kondensation entstehenden Prodd. entsprechen den allg. nebenst. Formeln, in denen R für den Rest des verwendeten Säurehalogenids steht. Halogenide von aliphat., unverzweigten Carbonsäuren u. von aromat. Carbonsäuren reagieren glatt u. leicht, während aus Halogeniden verzweigter aliphat. Carbonsäuren neben den Ketonen auch harzartige Prodd. entstehen. Die bei der Verseifung entstehenden 1-Oxynaphthalin-8-sulfonsäurederiv. geben gut kristallisierende Di-Na-Salze, die aus den rohen Reaktionsgemischen leicht von den Sultonen getrennt werden können. Nicht umgesetztes **I** geht bei der Verseifung in Di-Na-Salz von 1-Oxynaphthalin-8-sulfonsäure über. Beim Erhitzen der 8-Sulfonsäurederiv. mit POCl₃ entstehen die Sulfonderiv. in fast quantitativer Ausbeute wieder. — Z. B. bedeckt man in einem mit Rührwerk u. Rückflußkühler versehenen Behälter 103 (Teile) **I** mit 300 Trichlorbenzol unter Ausschluß von Feuchtigkeit u. gibt 100 AlCl₃ zu. Das sich selbst erwärmende, eine viscos. Lsg. gebende Gemisch wird mit 47 Acetylchlorid oder der entsprechenden Menge Acetylbromid langsam auf 60°, dann auf 100° erwärmt, mit Eis u. etwas HCl versetzt, das Trichlorbenzol mit Wasserdampf abdest., das Naphth-sulton-4-methylketon (**II**) gewaschen u. getrocknet. F. 171—172°. 124 **II** werden in 500 warmem W. verrührt, mit 140 NaOH-Lsg. (30%ig) kurz zum Sieden erhitzt. Di-Na-Salz von 1-Oxynaphthalin-4-methylketon-8-sulfonsäure. — Aus **II** u. NH₃ das NH₄-Salz von 1-Oxynaphthalin-8-sulfamido-4-methylketon; hieraus mit NaOH 1-Oxynaphthalin-8-sulfamido-4-methylketon, F. 195—197° (Zers.). — In analoger Weise aus **I** u. n-Buttersäurechlorid Naphth-sulton-4-propylketon, F. 131—132°, dann



1-Oxynaphthalin-8-sulfamido-4-propylketon, F. 157,5—158°, u. *1-Oxynaphthalin-4-propylketon-8-sulfonsäure*. — Aus I u. *Isovaleriansäurechlorid Naphthtsulton-4-isobutylketon* (III) u. *1-Oxynaphthalin-4-isobutylketon-8-sulfonsäure* (*Di-Na-Salz*). Hieraus mit POCl₃ wieder III, F. 121,5—122,5°. — Aus III mit (NH₄)₂CO₃ *1-Oxynaphthalin-8-sulfamido-4-isobutylketon*, F. 147—148°. — Aus I u. *Benzoylchlorid Naphthtsulton-4-phenylketon*, F. 156—159°; dann *Di-Na-Salz von 1-Oxynaphthalin-4-phenylketon-8-sulfonsäure*. — Aus I u. *4-Nitrobenzoylchlorid Naphthtsulton-4-(4'-nitrophenyl)-keton*, F. 231—232,5°; dann *1-Oxynaphthalin-4-(4'-nitrophenyl)-keton-8-sulfonsäure* (*Di-Na-Salz*; *Mono-Na-Salz*). Durch Red. *1-Oxynaphthalin-4-(4'-aminophenyl)-keton-8-sulfonsäure*. — Aus I u. *4-Chlor-3-nitrobenzoylchlorid Naphthtsulton-4-(4'-chlor-3'-nitrophenyl)-keton*, F. 218—219°. — Aus I u. *4-Methylbenzol-1-sulfonsäurechlorid Naphthtsulton-4-(4'-methylphenyl)-sulfon* (IV), F. 215—216,5°. Hieraus mit NH₃ *1-Oxynaphthalin-8-sulfamido-4-(4'-methylphenyl)-sulfon*, F. 262° (Zers.). — Aus IV u. NaOH *Di-Na-Salz von 1-Oxynaphthalin-4-(4'-methylphenyl)-sulfon-8-sulfonsäure*. — Farbstoffzwischenprodukte. (F. P. 898 817 vom 12/10. 1943, ausg. 8/5. 1945. Schwz. Prior. 2/10. 1942.)

DONLE. 7061

* *Mitsui Chemical Industry Co.*, 2-Alkoxy-6-halogen-9-aminoacridine erhält man aus 2-Methoxy-9-mercapto-6-chloracridin, F. 258°; 2-Äthoxy-9-mercapto-6-chloracridin, F. 236°; 2-Methoxy-9-(acetylmercapto)-6-chloracridin, F. 169°; 2-Methoxy-9-(benzoylmercapto)-6-chloracridin, F. 155°; oder 2-Äthoxy-9-(acetylmercapto)-6-chloracridin, F. 184—185°; Verb., die in orangegelben oder gelben Nadeln vorliegen u. durch Umsetzen der durch Einw. von Na-Polysulfid auf 9-Chloracridin erhältlichen Mercaptoacridinderiv. mit einer Acylverb. herstellbar sind, durch 5—8std. Erhitzen mit einem bas. prim. oder sek. Amin bei 100—120° in Ggw. von Zn-, Cd-, Pb- oder Mn-Acetat. Das Hinzufügen von A. beschleunigt die katalyt. Reaktion. Die Ausbeuten betragen 60—85%. (Jap. P. 163 130, ausg. 23/3. 1944.)

ROICK. 7061

XIa. Farben. Anstriche. Lacke. Naturharze.

—, *Strahlungswärme*. Behandelt wird hauptsächlich die Verwendung von Infrarotstrahlung zum Trocknen von Anstrichfarben. Zwei entsprechende Anlagen mit Nutzttemp. von 650° F (343° C) bzw. ca. 1600° F (871° C) werden beschrieben. (Automobile Engr. 33. 326—29. Aug. 1943.)

ALFRED SCHULZE. 7106

P. Koole, *Die Messung der Haftkraft von Lacken*. Die Haftkraft eines Lackes wird definiert als die Kraft, die nötig ist, um mit einem Meißel eine 1 cm breite Lackbahn von der Unterlage abzuschaben. Es wird ein einfaches Gerät zum Messen dieser Kraft beschrieben. (Philips' techn. Rdsch. 8. 147—48. Mai 1946.)

GOTTFRIED. 7158

* *British Thomson-Houston Co., Ltd.*, *Fluoreszierender Stoff*. Eine Leuchtmasse, die nach Belichten mit UV-Licht von ca. 3000—4000 Å sichtbares Licht auszusenden vermag, wird durch Brennen von ZnO bei ca. 1000° in einem reduzierenden Gas während mehrerer Min. u. anschließendes schnelles Abkühlen hergestellt. (E. P. 558 213, ausg. 24/12. 1943.)

SCHWECHTEN. 7093

General Luminescent Corp., übert. von: *Sampson Isenberg*, Chicago, Ill., V. St. A., *Bindemittel für Leuchtschichten*. Zur Erhöhung der Widerstandsfähigkeit von Leuchtschichten gegen Licht u. Feuchtigkeit werden den als Bindemittel üblichen Harzen oder Cellulosederiv. ca. 10% partielle Ester aus mehrwertigen Alkoholen u. aliphat., arom., gesätt., ungesätt. oder verzweigt-kettigen Carbonsäuren mit mindestens 6 C-Atomen zugesetzt. Bes. dazu geeignet sind Fettsäuremonoglyceride. Zur Herst. einer solchen Leuchtschicht vermahlt man in einer Kugelmühle z. B. 16 (Teile) mit Cu aktiviertes ZnS/CdS-Leuchtpigment, 28 50% ig. Alkydharzlg., 1,6 *Glycerinmonoricinoleat* oder *Diäthylenglykolmonolaurat* u. 1,6 Verdünner, wie Toluol, Amylacetat usw. (A. P. 2 389 781 vom 22/6. 1942, ausg. 27/11. 1945.)

KALIX. 7093

Scientific Oil Compounding Co., übert. von: *Otto Eisenschiml*, *Gerald Eisenschiml*, *Bertha Eisenschiml* und *Rosalie Eisenschiml-Gingiss*, Chicago, Ill., V. St. A., *Geblassenes Oiticicaöl*. *Oiticicaöl* wird ½—2 Stdn. in Ggw. von Zn-Oleat, Mn-Oleat, Zn-Resinat oder Zn-Staub als Katalysator auf 325—370° (163—188° C), vorzugsweise auf 350° F (177° C) erhitzt, wobei auf 100 lbs. Öl stündlich 2 cub. ft. Luft durchgeleitet werden. Das so behandelte Öl wird in der üblichen Weise zu Firnissen verarbeitet. (A. P. 2 388 257 vom 10/5. 1941, ausg. 6/11. 1945.)

KALIX. 7097

Newport Industries Inc., übert. von: *Carlisle H. Bibb* und *Robert C. Palmer*, Pensacola, Fla., V. St. A., *Ersatz für trocknende Öle*. *Terpen-KW-stoffe* werden therm. zers., indem man mit einem elektr. auf 475° erhitzten Ni-Cr-Stab mehrere Stdn. rührt. Dann werden die fl. Bestandteile durch Dest. mit Dampf oder im Vakuum vom Polymerisat abgetrennt. Dieses ist nicht ident. mit dem bekannten Diterpen, seine D. ist höher als 0,97 u. sein

n_D höher als 1,54. Es kann überall an Stelle von trocknenden Ölen verwendet werden. (A. P. 2 388 947 vom 25/11. 1942, ausg. 13/11. 1945.) KALIX. 7097

Hermann Basler, Deutschland, *Grundstoff für Lacke*. Ein- oder mehrwertige Phenole wie Phenol, Kresol, Xylenol, Brenzcatechin, Resorcin oder 4.4-Dioxydiphenylmethan, werden bei Temp. bis zu 130° mit 0,6 Mol Formaldehyd oder Furfuröl kondensiert, wobei viscose Öle entstehen, wenn kein Katalysator angewandt wird. Diese Öle werden dann einige Zeit lang bei 200—230° mit 45—47% Kolophonium u. trocknenden Ölen, z. B. Fischöl gemischt. Man erhitzt z. B. 110 (Teile) rohes Brenzcatechin aus Braunkohlenteer-Destillationsprodd. mit 48 37% ig. Formaldehyd 5 Stdn. auf 70—75°, dann mit 60 Kolophonium 4 Stdn. auf 110°, gibt 60 trocknende Öle zu, erhitzt innerhalb von 3—4 Stdn. auf 250° u. hält die Temp. noch 4 Stdn. auf 250—258°. (F. P. 905 160 vom 20/6. 1944, ausg. 27/11. 1945. D. Prior. 12/1. 1944.) KALIX. 7097

Cities Service Oil Co., New York, übert. von: **John D. Morgan**, South Orange, und **Russell E. Lowe**, East Orange, N. J., V. St. A., *Farb- und Lackentferner*, der bei Normaltemp. wirksam ist. Der Entferner besteht aus einer Mischung aus 10 (Vol.-%) W., 10 Monoäthanolamin, 20 Kerosin, 30 1-Nitropropan, 10 Ölsäure u. 20 Isopropylalkohol. In dieser Mischung reagiert jedes Teil Ölsäure mit 0,216 Teilen Monoäthanolamin unter Bldg. einer Seife, die als Trägerin für die anderen Bestandteile dient. Das Prod. stellt eine Paste dar, weich genug, um auf eine Farbläche aufgespritzt zu werden. Sie ist genügend steif u. zäh, um an vertikalen u. horizontalen Oberflächen längere Zeit zu haften, so daß die Farbschicht genügend durchdrungen u. von der entsprechenden Oberfläche abgelöst wird. Die Paste ist nicht korrosiv u. verursacht auf Stahl, Al, dessen Legierungen oder anderen Metallen keine Schäden. Der Farhentferner ist lösl. in W. u. Öl, so daß nach Loslösen der Farbschicht mit W., Terpentin, Petroleum, Naphtha oder Gasolin nachgewaschen werden kann. (A. P. 2 398 242 vom 10/10. 1944, ausg. 9/4. 1946.) BEWERSDORF. 7101

Ney W. Underwood jr., Cleveland, O., übert. von: **Robert E. Sadtler**, Ridley Park, V. St. A., *Entfernung von Farben und Lacken*. Farben u. Lacke können von jeder Oberfläche in ungefähr 15—20 Min. mittels eines Überzugs aus Acajounußschalen-FL., die 60—90% *Anacardsäure* enthält, oder durch *Anacardsäure* selbst entfernt werden. Die Aufstrichmasse kann auf die Farboberfläche aufgepinselt oder aufgespritzt werden. Man kann aber auch den bemalten oder lackierten Gegenstand in ein Bad des Entfernungsmittels eintauchen. Durch Abkratzen kann die losgelöste Farbe dann entfernt werden. Die FL., die aus den Schalen durch Pressen oder durch Lösungsmittel gewonnen wird, ist blasenziehend. Der Arbeiter muß daher bei ihrem Gebrauch Handschuhe tragen. (A. P. 2 392 699 vom 21/6. 1943, ausg. 8/1. 1946.) BEWERSDORF. 7101

Joseph Nigoul, Fontanay-aux-Roses, Frankreich, *Anstrichfarbe*. Einer Lsg. von *Latex* oder *Chlorkautschuk* wird Steinkohlenteer u. Pech zugesetzt u. das Gemisch bis zur Homogenisierung erhitzt. (F. P. 901 387 vom 14/9. 1943, ausg. 25/7. 1945.) KALIX. 7107

S. A. Les Vernis Duroux, Frankreich, *Korrosionsschutzanstrich für Metalle*. Auf die Oberfläche wird die Lsg. eines Harzgemisches aufgetragen, das ein *Phenol-Formaldehyd-Harz* (I) u. ein durch Polymerisation eines arom. KW-stoffes von hohem Mol.-Gew. mit langen Seitenketten hergestelltes Harz (II) enthält. I wird durch Kondensation der Komponenten in Ggw. des Salzes einer Carbonsäure mit OH-Gruppen, z. B. eines Citrats, Lactats, Tartrats oder Malats hergestellt, u. an Stelle von II verwendet man z. B. ein *Cumaron-* oder *Indenharz*. Man löst z. B. 3 g Weinsäure in 7 cm³ W., gibt 50 g 20% ig. NH₃ u. 200 g 40% ig. Formaldehyd hinzu, mischt mit 250 g geschmolzenem Phenol u. erhitzt einige Stdn. auf 130—140°. Die harzige Oberschicht wird vom Reaktionsgemisch abgetrennt, im Vakuum entwässert u. in 125 g Aceton + 125 g Butanol gelöst. Dann wird eine Lsg. von 90 g Cumaronharz, F. 80—81°, in 250 cm³ Bzl. zugesetzt, das Gemisch auf die zu schützende Oberfläche aufgetragen u. bei 180—450° eingebrannt. Die Mischung ist auch zur Innenlackierung von Konservendosen geeignet. (F. P. 910 945 vom 26/3. 1941, ausg. 24/6. 1946.) KALIX. 7107

Prosopa, S. ä. R. L., Frankreich, *Rostschutzanstrich*. Das Pigment besteht aus *Zinkchromat* u. das Bindemittel aus *Leinöl* oder einem anderen trocknenden Öl u. *Phthalsäureanhydrid* + *Glycerin*. Man erhitzt zur Herst. des Anstrichs z. B. 65 (Teile) Leinöl, 12 Glycerin u. 23 Phthalsäureanhydrid 8 Stdn. auf 280° u. gibt nach Abkühlung 50 Terpentinöl hinzu. Dem Gemisch wird dann noch die gleiche Gewichtsmenge Zinkchromat zugesetzt. Der Anstrich trocknet in 5—6 Stunden. (F. P. 910 644 vom 6/12. 1944, ausg. 13/6. 1946.) KALIX. 7107

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Deutschland, *Alkohollösliche Nitrolacke* erhält man durch Zusatz von Kondensationsprodd. aus mehrwertigen cycloaliph. Alkoholen u. Dicarbonsäuren zur Nitrocellulose (I). Diese Lacke sind in einwertigen Alkoholen mit 2—5 C-Atomen lösl, wobei trotzdem eine geringe Menge von den üblichen Lösungsmitteln

für I zugesetzt werden können, ebenso andere Lösungsmittel für die genannten Kondensationsprodd., z. B. arom. KW-stoffe, wie Toluol oder Xylol. Man löst z. B. in 30 (Teilen) denaturiertem A. 30 des Kondensationsprod. aus 2 Mol *Phthalsäureanhydrid* u. 1,5 Mol *Hexahydrobroenzocatechin*, gibt 6 I zu, die mit 35% ig. denaturiertem A. angefeuchtet ist, u. verd. mit 34 Alkohol. Als Zusatz sind ferner geeignet die *Kondensationsprodd.* aus *Bernsteinsäure u. Hexahydrobroenzocatechin* u. aus *Phthalsäure u. Hexahydrodrochinon*. (F. P. 904 168 vom 10/5. 1944, ausg. 29/10. 1945. D. Prior. 22/2. 1943.) KALIX. 7107

General Electric Co., übert. von: **Gaetano F. d'Alelio**, Pittsfield, Mass., V. St. A., *Schnelltrocknende Lacke*. Ölmodifizierte Alkydharze werden durch Zusatz von *Harzen* aus 1-alkyl- oder 1-arylsubstituierten u. gegebenenfalls halogenierten oder nitrierten *Guanazolen* u. *Aldehyden* hergestellt. Solche Harze werden z. B. aus 1 Mol 1-m-, 1-p- oder 1-o-Tolyl oder 1- α -Naphthyl- oder 1-Phenylguanazol u. 3,25 Mol CH₂O hergestellt. 1 (Teil) eines solchen Harzes wird in 2 Butylalkohol gelöst u. 3 dieser Lsg. zu 2 eines mit Cocosöl modifizierten Alkydharzes zugesetzt. Ein damit hergestellter Anstrich trocknet bei 100° in 3 Stdn. u. ist äußerst kratzfest. (A. P. 2 389 896 vom 14/7. 1942, ausg. 27/11. 1945.) KALIX. 7107

New Wrinkle Inc., Wilmington, Del., übert. von: **Enrique L. Luáces**, Dayton, O., V. St. A., *Schrumpflacke*. Nichtkonjugierte Öle, wie Erdnuß-, Mais- oder Baumwollsamensöl, werden mit alkoh. NH₃ am Rückflußkühler so lange erhitzt, bis sie einen stark konjugierten Charakter angenommen haben. Dann wird der A. abdest., die Fettsäure durch Ansäuern ausgefällt u. 102 g davon mit 60 g Glycerin u. 120 g Phthalsäureanhydrid bis zur Erreichung der gewünschten SZ. auf ca. 200° erhitzt. Das Reaktionsprod. wird mit einem Sikkativ, wie Co-Naphtenat, u. einem KW-stoff als Verdünnungsmittel gemischt u. als Schrumpflack verwendet. Dieser hat dieselben Eigg. wie Schrumpflacke aus unbehandeltem Tung- oder Oiticicaöl. — Statt alkoh. NH₃ können auch alkoh. NaOH oder Na-Alkoholat verwendet werden. (A. PP. 2 389 794 u. 2 389 795 vom 23/1. 1942, ausg. 27/11. 1945.) KALIX. 7107

Herbig-Haarhaus Akt.-Ges., Lackfabrik Köln-Bickendorf, Deutschland, *Lackierung von Stoffen*. Die Reißfestigkeit von sehr stark lackierten Stoffen, z. B. von Flugzeugbespannungen, wird erhöht, wenn vor dem Lackieren mit einer Lsg. grundiert wird, die auf den Lack ausfallend wirkt, so daß er nicht zu tief in die Fasern eindringt u. diese verhärtet. Der Grundierung können auch wasserabstoßende Verbb. oder baktericide Stoffe zugesetzt werden. Beim Lackieren mit Polyvinylidervv. wird z. B. mit Butyl- oder Propylalkohol vorgestrichen, ebenso lassen sich bei Verwendung von Cellulose- u. Chlorkautschuklacken solche Unterschichten anwenden. (F. P. 903 537 vom 19/4. 1944, ausg. 8/10. 1945. D. Prior. 20/4. 1943.) KALIX. 7107

E. I. du Pont de Nemours & Co., Wilmington, Del., übert. von: **Francois Kertesz**, Great Kills, Staten Island, N. Y., V. St. A., *Metallhaltige Überzugsmasse*. In einer mindestens 75% ig. Lsg. von Butyl- oder Isobutylmethacrylatpolymeren mit einem Mol.-Gew. von mindestens 5000, z. B. von 15000—50000, wird Ag fein verteilt. Auf 1 Teil des Polymerisats sollen 4,5—6 Teile Ag entfallen. Die M. liefert Überzüge, die auf plast. Massen, keram. Massen oder Glas fest haften. Mit Hilfe dieser M. können Nichtleiter mit Metallteilen verkittet werden. (A. P. 2 397 744 vom 1/7. 1944, ausg. 2/4. 1946.) HANS HOFFMANN. 7107

Joseph L. Krieger, Baltimore, Md., V. St. A., *Stabilisierung von Lacken, die Bronze-pulver enthalten*. Zur Verhinderung der Gelierung u. Grünfärbung von Nitrolacken, die Bronze- oder Cu-Pulver enthalten, werden 0,1—5,0% eines feinverteilten Metalles zugesetzt, die in der Spannungsreihe höher als Cu stehen u. weder leicht oxydierbar (wie die Alkalimetalle) sind noch als O₂-Überträger wirken (wie Mn, Co usw.). Geeignete Metalle sind z. B. Cd, Zn, Sn, Cr u. Fe. (A. P. 2 390 217 vom 23/9. 1941, ausg. 4/12. 1945.) KALIX. 7107

Jean-Baptiste Immers, Belgien, *Gegenstände mit direkt oder transparent sichtbarer Oberfläche, wie Landkarten, Reklamezettel, Projektionsfilme und Buchumschläge*. Auf die bedruckte, z. B. aus Papier bestehende Oberfläche wird ein sehr feines Gewebe, wie Voile aus Natur- oder Kunstseide, mittels eines Klebmittels oder Lackes aufgebracht, wodurch dieses Gewebe durchscheinend wird. (F. P. 911 465 vom 12/6. 1945, ausg. 9/7. 1946. Belg. Prior. 1/5. 1944.) DONLE. 7107

Celanese Corp. of America, New York, N. Y., übert. von: **Camille Dreyfus** und **Bjorn Anderson**, Maplewood, N. J., V. St. A., *Wasserfester Überzug für Folien aus Cellulose-derivaten*. Es werden Mischungen aus 100 Polystyrol, 2—25 Wachs (I), 2—25 Harz (II) u. 5—50 Weichmacher (III) in einem Lösungsm. (IV) aufgetragen, das den Film nicht angreift. Als I werden verwendet: Paraffin, ysntet. Wachs oder chloriertes Naphthalin, als II: Dammarharz, hydrierter Abietinsäuremethylester, chloriertes Biphenyl oder

Toluolsulfonamidharz, als III: Dibutyl- Triphenyl- oder Tritolylphosphat oder polymerisiertes α -p-Dimethylstyrol, als IV: Bzl. oder Toluol. Eine erfindungsgemäße Mischung besteht z. B. aus 100 Polystyrol 30 Trikresylphosphat, 10 Paraffin, 10 Estergummi, 1000 Benzol. (A. P. 2397 093 vom 12/12. 1942, ausg. 26/3. 1946.) KALIX. 7107

Félix Michel, Salles d'Aude, Frankreich, Gewinnung von Harzen aus Pflanzen. Pflanzenabfälle, bes. solche von Kork, werden in saurer Lsg. oxydiert, z. B. mit konz. HNO_3 (D. 1,160) unter Zusatz einer geringen Menge einer oxydierbaren organ. Fl. u. eines oxydierend wirkenden Salzes. Nach einiger Zeit scheidet sich auf der Oberfläche der Lsg. ein braunes Harz ab, das in der üblichen Weise abgetrennt u. getrocknet wird. Man suspendiert z. B. 10 kg trockene Korkabfälle in 15 Liter konz. HNO_3 , gibt 100 g Terpentinöl zu u. schließt den Deckel des Gefäßes. Die Rk. setzt von selbst ein u. ist in ca. 20 Stdn. beendet. Das Harz wird abgetrennt u. die Lsg. gegebenenfalls auf Nitrocellulose verarbeitet. (F. P. 911 776 vom 22/8. 1945, ausg. 19/7. 1946.) KALIX. 7141

Fossati, Le Resine Glicerofaltiche modificate nell'Industria degli Smalti e delle Vernici. Hoepfi. 1946 (596 S. m. Abb.) L. 240, —

Gardner und Sward, Physical and Chemical Examination of Paints Colours, Varnishes and Lacquers. 10th Ed. H. K. Lewis. 1946. (761 S. m. Abb.) L. 7 s. 10.

XIb. Polyplaste (Kunstharze. Plastische Massen).

—, Linsen aus plastischen Massen. Es werden 2 Typen von Kunststoffen beschrieben, aus denen in England Linsen für opt. Instrumente hergestellt werden. In dem einen Falle handelt es sich um ein Polymethylmethacrylat (Transpex I) vom Erweichungspunkt 105° u. im andern Falle um ein Polystyrol (Transpex II) vom Erweichungspunkt 102° . Die Formgebung erfolgt in einer Presse bei 110° u. einem Druck von 280 kg/cm^2 . (Brit. Engng. Export J. 29. 73—76. Juli 1946.) NOUVEL. 7172

—, Die Silicone und das Silastic. I. Mitt. Chemische Struktur der Silicone. Herst. aus SiCl_4 u. Organo-Mg-Verbb. II. Mitt. Jean Duval. Die verschiedenen Silicone: Eigenschaften und Verarbeitung. Die DOW CORNING CORP. bringt Siliconepasten u. -kitte (DC 4 u. DC 7), Siliconeschmierer (DC 31 u. DC 33, DC 41 u. 44), fl. Silicone (DC 700—703, 710, 200), Siliconefirnis (DC 993, 996, 801, 803) u. den kautschukartigen Typ Silastic SR u. SC, der durch Formen oder Spritzen u. längeres Heizen oder aus PAe.-Lsgg. durch Tauchen oder Spritzen verarbeitet wird. (Rev. gén. Caoutchouc 23. 294—97. Nov. 1946.) PANKOW. 7188

Gesellschaft zur Förderung der Forschung auf dem Gebiete der Technischen Physik an der Eidg. Technischen Hochschule, Schweiz, Gießfähige Kunstharze. Zur Verbesserung der chem., mechan. u. dielektr. Eigg. wird den Harzen neben der Säure Furfurol zugegeben, wovon ein Teil durch Diäthylenglykol ersetzt werden kann. Die Reihenfolge der Zusätze sowie ihre Mischung können in verschied. Weise variiert werden. Zu 100 g rohem Harz gibt man z. B. ein Gemisch aus 20 g Furfurol + 2 g HCl in der Weise, daß erst ein Teil des Furfurols mit dem Harz gemischt u. dann der Rest zusammen mit der HCl darin verührt wird. (F. P. 911 920 vom 2/7. 1945, ausg. 24/7. 1946. Schwz. Prior. 29/6. 1944.) KALIX. 7171

Pro-Phy-Lac-Tic Brush Co., Northampton, übert. von: Joseph Dahle, West Newton, Mass., V. St. A., Herstellung von dünnwandigen Hohlkörpern aus Kunststoffen. Aus Polyvinylalkohol, Nitrocellulose u. ähnlichen Kunststoffen werden in der üblichen Weise z. B. zylinderförmige Hohlkörper hergestellt u. mit einer Härtungslsg. behandelt. Bevor diese die Wand vollständig durchdrungen hat, wird die Einw. abgebrochen u. die ungehärtete Zwischenschicht herausgelöst, wodurch 2 nur an den Rändern zusammenhängende Hohlkörper entstehen. Diese werden durch Abschneiden der Ränder von einander getrennt. Auf diese Weise können Gegenstände mit einer so geringen Wandstärke hergestellt werden, wie sie nach den üblichen Verff. techn. nicht erhältlich ist. Schichten aus Polyvinylalkohol + Isopropylformal werden z. B. durch Acetalisierung partiell gehärtet. (A. P. 2 397 340 vom 30/9. 1942, ausg. 26/3. 1946.) KALIX. 7171

Wingfoot Corp., V. St. A., übert. von: Alvin Marshall Borders, William Donald Wolfe, Harold Judson Osterhof und Charles William Walton, Emulsionsmischpolymerisation von Butadien mit Vinylverbindungen wie Acrylnitril, Meth-, Äthacrylnitril, Styrol mit H_2O_2 oder solches abgebenden Katalysatoren (Perborate, Percarbonate, Peroxyphosphate, Peracetate, Acetaldehyd- H_2O_2) in Ggw. geringer Mengen von Aldehyden u. Cyaniden, bes. aliph. Aldehyden u. anorgan. Cyaniden. Der Aldehyd wirkt polymerisationsbeschleunigend, das Cyanid verbessert die Eigg. der Polymeren. Als Aldehyde werden vor allem CH_3CHO u. HCHO angewandt, als Cyanide die der Alkali- u. Erdalkalimetalle; man kann auch HCN anwenden. Man nimmt 0,1—5% (des Emulsionswassers) Aldehyd

u. 0,005—0,1 Mol.-% (der wss. Phase) Cyanid. (F. P. 915 643 vom 9/10. 1945, ausg. 13/11. 1946. A. Prior. 3/8. 1940.) PANKOW. 7173

* **Wingfoot Corp., Harzartige Mischpolymerisate.** Plast. MM. werden hergestellt durch gemeinsame Polymerisation eines Dihalogenallylesters einer gesätt. Monocarbonsäure (Ameisensäure-, Essigsäure-, Chloressigsäure-, Propionsäure-, 2-Äthylbuttersäure-, Capronsäure- oder Lävulinsäuredichlorallylester) mit einem konjugierten Butadien (1,3-Butadien). (E. P. 569 407, ausg. 23/5. 1945.) NOUVEL. 7173

* **Imperial Chemical Industries Ltd., England, übert. von: Herbert Gudeon und Rowland Hill, Polymerisationsprodukte.** Monomere Ester der 1,3-Butadien-1-carbonsäure werden gemeinsam mit einer anderen monomeren Verb. (Acrylnitril, Acrylsäure, Acrylsäureester oder deren α -Methyl- oder α -Chlorderiv.), gegebenenfalls in der Hitze u. in Ggw. eines Peroxyd- oder Persäurekatalysators, polymerisiert. Die entstandenen Mischpolymerisate werden als Bestandteile von Farben u. Lacken verwendet. — In einem Gemisch aus 50 (Teilen) 1-Carbomethoxybutadien-1,3 u. 50 α -Chloracrylsäuremethylester werden 0,5 Benzoylsuperoxyd eingetragen, u. danach wird 24 Stdn. auf 100° erhitzt. Man erhält dabei ein klares, elast. Harz, welches in arom. KW-Stoffen, wie Bzl. oder Toluol, oder in Aceton leicht lösl. ist. (A. P. 2 382 629 vom 28/2. 1940, ausg. 14/8. 1945. E. Prior. 28/2. 1939.) M. F. MÜLLER. 7173

Reinhard Staeger, Schweiz, Isolierung von Polyvinylchlorid. Um den Stoff in möglichst trockener Form u. leicht durch Waschen abtrennbar zu erhalten, wird die wss. Emulsion des Polyvinylchlorids (I) mit solchen organ. Fl. versetzt, die unlösl. oder schwer lösl. in W. sind u. I selbst so wenig wie möglich lösen. Hierzu ist bes. das monomere Vinylchlorid in Verb. mit Weichmachern geeignet. Das Polymerisat fällt dann ähnlich wie Sand aus u. kann abgetrennt werden. Anschließend folgt Trocknung auf 20% W. oder in Form von Perlen mit 5% Wasser. (F. P. 902 157 vom 22/2. 1944, ausg. 21/8. 1945. Schw. Prior. 9/3. 1943.) SCHINDLER. 7173

Lonza-Werke Elektrochemische Fabriken G. m. b. H., Deutschland, Polyvinylacetate. Das Verf. des Hauptpatents (Kondensation von Polyvinylalkohol mit einem ungesätt. u. einem gesätt. Aldehyd, gegebenenfalls in Ggw. eines Ketons) wird in der Weise abgeändert, daß zwei gesätt. Aldehyde statt eines einzigen benutzt werden. Z. B. verseift man 100 (Teile) Polyvinylacetat mit 200 20%ig. HCl, verd. mit 200 W., kühlt auf 0° ab, fügt eine Lsg. von 8—16 Crotonaldehyd in 300 W. hinzu, rührt 5—10 Std. bei 0°, versetzt mit einer Lsg. von 25 Acetaldehyd in 25 W. u. dann mit einer Lsg. von 8—16 Butyraldehyd in 300 W., geht mit der Temp. auf 20°, läßt 10—15 Tage stehen u. fällt das Acetal-Gemisch aus. Dieses besitzt einen Erweichungspunkt von 170—200° u. ist sehr beständig gegen Wasser. Man kann auch Aceton an der Kondensation teilnehmen lassen. (F. P. 53 345 26/2. 1944, ausg. 16/10. 1945. D. Prior. 19/3. 1943. Zusatz zu F. P. 884 083; C. 1944. I, 1137.) NOUVEL. 7173

Dr. Alexander Wacker Gesellschaft für Elektrochemische Industrie G. m. b. H., Deutschland, Polymerisierte Vinyl- und Acrylderivate. Das Verf. des Hauptpatents (Ausführung der Polymerisation in Ggw. kleiner Mengen Vinylcrotonat) wird in Abwesenheit eines Lösungsm. u. in Ggw. eines Aldehyds u. einer Perverb. unterhalb 60° bewirkt. Z. B. versetzt man ein Gemisch von 91 (Teilen) Vinylacetat u. 2 Vinylcrotonat mit 5 Acetaldehyd, der 10% Peressigsäure enthält, u. polymerisiert 3 Tage bei 50—60°. Es entsteht ein hartes, gegen Stoß außerordentlich widerstandsfähiges Polymerisat, das bei 70° elast. wird. (F. P. 53 726 vom 26/5. 1944, ausg. 29/7. 1946. D. Prior. 28/5. 1943. Zusatz zu F. P. 881 719; C. 1944. I, 1460.) NOUVEL. 7173

Röhm & Haas, G. m. b. H., Deutschland, Löslichmachung von Carbonsäurepolymerisaten. Aus polymeren Carbonsäuren, wie Polyacryl- oder Polymethacrylsäure lassen sich hochviscose wss., jedoch nicht alkal. reagierende Lsgg. durch Zusatz von Hexamethylentetramin (I) herstellen. Hierzu mischt man die Komponenten in Form von wss. Lsgg. oder von Pulvern, die sich dann leicht in W. lösen u. auch bei großem Überschuß von I nicht alkal. reagieren. Die Löslichkeit von sehr schwer in I-Lsgg. lösl. Polycarbonsäuren kann durch Zusatz von Harnstoff (II) erhöht werden. Man wendet dann zweckmäßig auf 1 Äquivalent Säure 0,5—1 Mol I u. 1—2 Mol II an. Man löst z. B. 10 g eines Mischpolymerisats aus 70 (Teilen) Methacrylsäure + 30 Methylacrylat in einer 80° warmen Lsg. von 10 g I in 80 cm³ W., die Auflösung ist in 1 Stde. beendet. Die Lsgg. werden als Dispergierungs- u. Verdickungsmittel sowie als Textilappreturen verwendet. (F. P. 894 314 vom 28/4. 1943, ausg. 20/12. 1944. 2 D. Priorr. 30/7. 1941.) KALIX. 7173

* **Wingfoot Corp. und Wm. W. Triggs, Nitrile und deren Polymere.** Verb. der allg. Formel CRCl:CX·CN, in der X für H, Cl, Alkyl oder Chloralkyl u. R für H oder Cl steht, aber nicht mehr als 2 Cl-Atome unmittelbar an die olefin. C-Atome gebunden sind, erhält man durch Abspaltung von HCl aus Nitrilen der Formel CHCl₂·CHX·CN oder CCl₂·CHR'·CN (R' = H, Alkyl oder Chloralkyl) oder CH₂Cl·CClR'·CN (R' = H, Cl oder

Alkyl). Die HCl-Abspaltung wird durch Pyrolyse bei 450—550° u. einem Druck von 200 mm Hg bewirkt. Z. B. wird α,α,β -Trichlorpropionitril in α,β -Dichloracrylnitril vom Kp.₆₀ 59—60° u. Dichlorisobutyronitril in ein Gemisch von *cis*- α -Methyl- β -chloracrylnitril vom Kp. 155—158° u. *trans*- α -Methyl- β -chloracrylnitril vom Kp. 126—128° übergeführt. Aus den ungesätt. Nitrilen können durch Polymerisation plast. MM. oder durch gemeinsame Polymerisation mit Butadien kautschukartige Mischpolymerisate hergestellt werden. (E. P. 571 750, ausg. 7/9. 1945.) NOUVEL. 7173

* Eastman Kodak Co., Louis M. Minsk, Cornelius C. Unruh, Joseph H. Brant und Frederick R. Conklin, *Mischpolymerisate* aus 1 oder mehr Diacrylaten ungesätt. Aldehyde, bei denen jede Acylatgruppe aus einer einbas. Carbonsäure mit wenigstens 2 C, aber ohne aliph. C: C-Bindung besteht, mit 1 oder mehreren polymerisierbaren Verbb., z. B. Acroleindiacetat + Methyl- α -methacrylat (I) oder Styrol, α -Methacrolein (II)-diacetat + Methylacrylat, II-Diacetat + I, α -Äthylacroleindiacetat + Methylacrylat oder Styrol, Crotonaldehyddiacetat + Styrol, Zimtaldehyddiacetat + Methylacrylat, II-Dipropionat + Vinylacetat (III), II-Dipropionat + I, II-Dibutyryrat + III oder I, II-Dibenzozat + III, Crotonaldehyddipropionat + III, α -Bromacroleindiacetat + I oder Styrol oder III, α -Chlorcrotonaldehyddiacetat + III. Die so erhaltenen Kunstharze können geformt oder für Lacke verwendet werden. (E. P. 571 635, ausg. 3/9. 1945.) PANKOW. 7173

Charles Weizmann, London, *Herstellung eines Gemisches aus Äthyl- und Vinylbenzol*. Erhitzung von niedrigmol. Olefinen mit 2—5 C-Atomen bei n. Druck u. in Ggw. von Hydrierungskatalysatoren, wie Cu, Ag, Pt, Vd, Mo, Mn, Co, Ni, Fe auf 600—725° ergibt ein Gemisch von KW-stoffen, das zum größten Teile aus Äthyl- u. Vinylbenzol (I) besteht. Aus Butylen entsteht eine Fl. mit dem Kp. 120—150°, die aus 60% I, 30% Bzl., 8% Toluol, 2% KW-stoffen mit dem Kp. unter 80° u. Spuren von Naphthalin u. polycycl. KW-stoffen besteht. Bei niedrigerer Reaktionstemp. entstehen mehr arom. KW-stoffe, bei höherer Temp. mehr polycycl. KW-stoffe, wie Naphthalin, Phenanthren u. Anthracen. I wird zu Polymerisationsprodd. verwendet. (A. P. 2 384 984 vom 11/6. 1943, ausg. 18/9. 1945. F. Prior. 17/1. 1940.) KALIX. 7173

Standard Oil Development Co., übert. von: Henry M. Singleton, Goose Creek, und Thomas B. McCulloch, Bayton, Tex., V. St. A., *Herstellung eines Gemisches aus Vinylbenzol und Diolefinen*. Eine Fraktion von arom. KW-stoffen mit dem Kp.-Bereich 250—350°, die hauptsächlich Äthylbenzol u. Xylole enthält, wird mit Furfurol (I) extrahiert. Aus dem Extrakt wird dann soviel I abdest., daß das mol. Mengenverhältnis von KW-stoffen: I = 1:4 ist. Das Gemisch wird anschließend mit sauren Dämpfen als Katalysatoren erhitzt, wobei I dehydrierend wirkt u. ein Gemisch aus Vinylbenzol u. Diolefinen entsteht, das zu Polymerisationen verwendet werden kann. (A. P. 2 385 166 vom 15/2. 1943, ausg. 18/9. 1945.) KALIX. 7173

* British Thomson-Houston Co. Ltd., *Harzartige Polymerisationsprodukte*. Man polymerisiert eine Lsg. von *p*- oder *m*-Divinylbenzol in *p*- oder *m*-Dialkylbenzol, dessen Alkylreste mindestens je 2 C-Atome enthalten, in Ggw. eines Polymerisationskatalysators (Benzoylperoxyd) u. eines Polymerisationsverhinderers (Cu) während einer zur Gelierung nicht ausreichenden Zeit u. scheidet das entstandene teilpolymerisierte Prod. durch Zusatz eines Nichtlösers oder durch Verdampfen der flüchtigen Bestandteile ab. Das Teilpolymerisat ist lösl., schmelzbar u. kann durch Erhitzen gehärtet werden. (E. P. 572 272, ausg. 1/10. 1945.) NOUVEL. 7173

General Electric Co., New York, übert. von: Arthur F. Winslow, Schenectady, N. Y., V. St. A., *Polyäthylenglykolmasse „Carbowax“*. Die Wasserlöslichkeit von Polyäthylenglykol (Mol.-Gew. 4000—9000) wird durch Zusatz von 10—90% einer Mischung von Weinsäure u. Alkalibicarbonat erhöht. Die Zusatzstoffe sollen im Molverhältnis 1:2 bis 1:3 zueinander stehen. Z. B. werden 6 (Gewichtsteile) Weinsäure in 20 geschmolzenem Polyäthylenglykol aufgelöst. Die Lsg. wird bis auf ca. 50° abgekühlt u. 14 Natriumbicarbonat unter inniger Durchmischung dazugegeben. Verwendung als Bindemittel für Pigmente u. als Badesalze. (A. P. 2 399 085 vom 19/7. 1943, ausg. 23/4. 1946.) BEWERSDORF. 7177

* E. I. du Pont de Nemours & Co., *Formaldehydpolymerie*. Ein hochmol. plast. Polymer des CH₂O wird durch Polymerisation von wasserfreiem, monomerem CH₂O bei —20° bis +30° in einem inerten Lösungsm. hergestellt, das 0,05—5 Mol-% eines aliph. Acylketens, z. B. Caprylhexylketen, u. 0,01—2 Mol-% eines Isocyanats, wie Hexamethylendiisocyanat, enthält. Die angegebenen %-Zahlen sind auf CH₂O berechnet. (E. P. 557 873, ausg. 9/12. 1943.) SCHWRECHTEN. 7177

Gesellschaft zur Förderung der Forschung auf dem Gebiete der Technischen Physik an der Eidg. Technischen Hochschule, Schweiz, *Herstellung von Phenoplasten*. Die Destillationstemp. der Phenoplaste kann von ca. 130 auf ca. 70° (bei 10—22 mm Druck) durch

Zusatz von $AlCl_3$ zum Reaktionsgemisch erniedrigt werden. Außerdem kann dadurch die Temp. für die Härtung über das übliche Maß ohne Gefahr der Blasenbildg. erhöht werden. Man kondensiert z. B. auf die übliche Weise auf dem Wasserbade 10 Mol Phenol mit 10 Mol Formaldehyd u. $\frac{1}{2}$ Mol NaOH. Nach beendeter Kondensation werden die Elektrolyten ausgewaschen, die Hauptmenge des W. abdest., 1000 g $AlCl_3$ zugesetzt, u. das Gemisch bei 18—22 mm Vakuum langsam auf 80—90° erwärmt. Bei der Dest. erhält man ein Harz, das bei 100—110° härtet. (F. P. 910 381 vom 19/4. 1945, ausg. 5/6. 1946. Schw. Prior. 15/7. 1943.)

KALIX. 7177

Glaseritwerke M. Winkelmann Akt.-Ges., Deutschland, *Synthetisches Harz für die Lackherstellung*. 1 Mol Harnstoff wird mit genau 1 Mol Phenol oder Kresol in Ggw. von Formaldehyd u. 0,025% KOH bei 130° kondensiert, wobei eine viscose M. entsteht, die an der Luft nicht härtet. Eine Lsg. des Kondensationsprod. in Alkoholen, Ketonen, KW-stoffen oder Gemischen davon gibt bei Zusatz von etwas HCl einen bei n. Temp. schnell trocknenden Lack. Es kann auch zu anderen Kunstharz- u. Nitrolacken zugesetzt werden. Man mischt z. B. 60 g Harnstoff mit 94 g Phenol (oder 108 g) Kresol u. 135 g Paraformaldehyd, gibt 0,75 g 10% ig. KOH zu u. erhitzt unter dauerndem Rühren auf 130° bis zur vollständigen Homogenisierung der Masse. Die angewandte Formaldehydmenge beträgt vorzugsweise $4\frac{1}{2}$ Mol. (F. P. 894 319 vom 23/4. 1943, ausg. 20/12. 1944. D. Prior. 23/6. 1942.)

KALIX. 7181

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Deutschland, *Harzartige Kondensationsprodukte*. Das Verf. des Hauptpatents (Teilnahme von aliph. Aminocarbonsäuren an der Kondensation von Harnstoff mit CH_2O) wird in der Weise abgeändert, daß andere Carbonsäuren die eine mit CH_2O reagierende Gruppe enthalten, an der Kondensation teilnehmen. Z. B. erwärmt man 300 g Harnstoff mit 1000 g 30% ig. CH_2O 15 Min. auf 45°, versetzt bei 70° mit 15 g Anthranilsäure, kocht 30 Min., kühlt ab u. neutralisiert mit 35 cm³ 10% ig. NaOH. Aus der Lsg., die mit W. in jedem Verhältnis verd. werden kann, läßt sich das entstandene Harz mit $Al_2(SO_4)_3$ ausfällen. Andere geeignete Carbonsäuren sind *Iminodisessigsäure*, *p-Aminophenyllessigsäure*, *Phenylhydrazin-o-carbonsäure*, *Harnstoffbuttersäure*, *Adipinsäuremonoamid*, *Hexantrioladipinsäureester* u. *Hexantriolphthalsäureester*. Statt Harnstoff kann auch Melamin benutzt werden. (F. P. 53 132 vom 21/9. 1943, ausg. 19/9. 1945. D. Prior. 6/4. 1940. Zusatz zu F. P. 898 175.)

NOUVEL. 7181

Phrix-Arbeitsgemeinschaft, Deutschland, *Herstellung von höheren Polymeren*. Man erhält gemischte Polyamidpolyharnstoffe, wenn man ca. äquivalente Mengen an Isoocyan säureestern von aliph., hydroaromat. oder gemischt aliph.-aromat. Carbonsäuren u. an Diaminen oder Aminoalkoholen, deren Aminogruppen noch mindestens 1 reaktionsfähiges H-Atom aufweisen u. deren Kohlenstoffkette durch Heteroatome unterbrochen oder substituiert sein kann, in Abwesenheit von O_2 u. gegebenenfalls in Ggw. von anderen, Superpolymere bildenden Stoffen (Hexamethyldiammoniumadipinat, Caprolactam, Glykolen, Aminoalkoholesteren usw.) u. von Viscositätsstabilisatoren usw. polykondensiert. — Z. B. setzt man in Benzollsg. äquivalente Mengen der Verb. $HOOC-(CH_2)_5-NCO$ (aus ω -Bromcapronsäure u. $AgOCN$) u. von Hexamethyldiamin einige Zeit unter Rückfluß um, verdampft das Bzl. u. erhitzt den Rückstand im N_2 -Strom mehrere Std. auf 240 bis 260°. Man kann die erforderliche Menge an Diamin auch nach u. nach zugeben u. dabei 2 verschied. Diamine verwenden. In diesem Falle entstehen Prodd., die abwechselnd 2 Amid- u. 2 Harnstoffgruppen umfassen, während dann, wenn gleich zu Beginn das gesamte Diamin vorhanden ist, in den Prodd. immer eine Amid- u. eine Harnstoffgruppe aufeinanderfolgen. *Fasern, Folien usw.* (F. P. 898 145 vom 17/9. 1943, ausg. 11/4. 1945. D. Prior. 18/12. 1942.)

DONLE. 7181

Phrix-Arbeitsgemeinschaft, Deutschland, *Herstellung höherer Linearpolymerer*. Man setzt Verb. der allg. Formel $OCN \cdot R \cdot OCO \cdot X$, in der R eine aliph., hydroaromat. oder gemischt aliph.-aromat., gegebenenfalls durch Heteroatome unterbrochene u. substituierte Kohlenstoffkette u. X eine NH_2 -, Oxyalkyl- oder Oxyarylgruppe bedeuten, mit äquivalenten Mengen von Diaminen oder Aminoalkoholen, in denen jedes N-Atom noch ein reaktionsfähiges H-Atom trägt, um. Die Stoffe können auch in Form ihrer Deriv., wie Ester, Anhydride, Amide, Carbaminsäuren, Formiate, Formyl- oder Oxalylverb., verwendet werden. Andere polymerisierbare Verb., wie Salze aus zweibas. Säuren u. Diaminen, ferner Lactame usw., können zugesetzt werden. Man arbeitet in der Schmelze oder in inerten Lösungsmitteln u. in Abwesenheit von O_2 , gegebenenfalls in Ggw. von Viscositätsstabilisatoren. Fügt man das gesamte Diamin auf einmal zu, so enthalten die Polymeren abwechselnd eine Harnstoff- u. eine Urethangruppe; wird dagegen zunächst nur die eine Hälfte u. später der Rest zugegeben, so entstehen Prodd., in denen je 2 Harnstoff- mit 2 Urethangruppen abwechseln. Optimaler Temperaturbereich: ca. 220—270°. —

Z. B. gibt man zu einer Lsg. von *Hexamethylendiamin* in Bzl. die äquivalente Menge der Verb. $OCN \cdot (CH_2)_5 \cdot OCO \cdot NH_2$, erhitzt 2 Stdn. am Rückfluß, verjagt das Bzl., erhitzt den Rückstand 6 Stdn. in einem Ag-Autoklaven auf 240° u. kondensiert noch einige Zeit bei n., dann bei vermindertem Druck. Hochpolymeres, plast. Produkt. — Verarbeitung auf *Fasern*, *Textilhilfsmittel*, *Lacke* usw. (F. P. 898 089 vom 15/9. 1943, ausg. 10/4. 1945. D. Prior. 18/12. 1942.) DONLE. 7181

Phrix-Arbeitsgemeinschaft, Deutschland, *Herstellung von plastischen Massen*. Man unterwirft Nitrilcarbonsäuren u. äquivalente Mengen an Diaminen, deren reaktionsfähige Gruppen an aliph. C-Atome gebunden sind u. mindestens noch 1 austauschbares H-Atom enthalten, in Ggw. von W. sowie gegebenenfalls von Viscositätsstabilisatoren, Katalysatoren u. anderen superpolyamidbildenden Stoffen oberhalb 170° der Polykondensation unter Ausschluß von Luft. Verwendet man gleichzeitig Diamine von verschied. Kettenlänge, so kann man bei den Prodd. eine gewisse regelmäßige Änderung in der Wiederkehr der Carbonsäureketten hervorrufen u. verschiedenartige, definierte Kondensate erzielen. Derart lassen sich auch Diamine mit kurzer Kette, z. B. *Äthylendiamin*, verwenden. Die KW-stoff-Ketten der Reaktionspartner können aliph., hydroaromat. oder gemischt aliph.-aromat. sein u. Brücken aus Heteroatomen oder Heteroatomketten sowie Substituenten (Methyl-, Äthylgruppen, Halogene) enthalten. — Z. B. erhitzt man äquivalente Mengen an ω -Nitrilovaleriansäure u. *Hexamethylendiamin* mit W. im Autoklaven 30 Stdn. auf 230°. läßt W. u. flüchtige Reaktionsprodd. verdampfen u. kondensiert noch 7 Stdn. unter Einleiten von N₂ bei n. Druck auf 270°. — Verformung zu *Fasern*, *Folien* usw. (F. P. 898 144 vom 17/9. 1943, ausg. 11/4. 1945. D. Prior. 18/12. 1942.) DONLE. 7181

Phrix-Arbeitsgemeinschaft, Deutschland, *Polykondensationsprodukte*. Das Verf. des Hauptpatents (Kondensation von Carbäthoxyglykolen mit aliph. Diaminen) wird insofern verallgemeinert, als auch andere Carbalkoxyglykole der allg. Formel $R \cdot O_2C \cdot O \cdot (CH_2)_n \cdot O \cdot CO_2 \cdot R$ zur Anwendung gelangen. Z. B. erhitzt man 32 (Teile) *Carbobutoxyhexamethylenglykol* mit 12 *Hexamethylendiamin* unter Druck 5 Stdn. auf 220° u. dann im Vakuum noch 2 Stdn. auf 260°. Es entsteht ein Prod. mit guten plast. Eigenschaften. (F. P. 53 478 vom 23/4. 1943, ausg. 11/1. 1946. D. Prior. 29/6. 1942. Zusatz zu F. P. 879 250.) NOUVEL. 7181

Deutsche Hydrierwerke Akt.-Ges., Deutschland, *Herstellung von Superpolyamiden*. Man kondensiert Diamine der allg. Formel $R \cdot CH(NH_2) \cdot R' \cdot CH(NH_2) \cdot R$, in der R einen Arylrest, der Substituenten tragen u./oder hydriert sein kann, u. R' einen zweiwertigen KW-stoff-Rest mit mindestens 2 C-Atomen bedeuten, mit bifunktionellen, amidbildenden Verbb., bes. aliph. Dicarbonsäuren, deren KW-stoffrest durch Heteroatom oder Heteroatomgruppen unterbrochen sein kann, wie Thiodiethylsäure u. Trimethylendi-(sulfamido-*e*-capronsäure); Urethancarbonsäuren, Diurethanen, Diisocyanaten, Diisothiocyanaten, z. B. Hexamethylen-1,6-diisocyanat; Kohlensäurediestern, wie Kohlensäuredibutyl- oder -diphenylester; funktionellen Derivv. der Dicarbonsäuren (Ester, Anhydriden); ω -Aminocarbon- oder -sulfonsäuren u. ihren funktionellen Derivv. u./oder ω -Diolen. — Die Diamine können aus den entsprechenden Diketonen $R \cdot CO \cdot R' \cdot CO \cdot R$, wie 1,4-Dibenzoylbutan (I), 1,4-Di-(4'-methylbenzoyl)-butan, Di-(4'-methoxybenzoyl)-butan, 1,8-Dibenzoyloctan, 1,4-Dibenzoylbenzol, 1,4-Dibenzoyl-2,5-dimethylbenzol, 1,3-Di-(4'-cyclohexylbenzoyl)-propan, hergestellt werden. Die Ketone werden entweder direkt in Ggw. von NH₃ zu den Diaminen hydriert oder zunächst in die Dioxime übergeführt, usw. Aus Benzol entsteht α , β -Diphenyläthylendiamin; aus I 1,6-Diamino-1,6-diphenylhexan (II). Die Arylkerne der Diamine können in Ggw. von sehr akt. Katalysatoren hydriert werden. — Dicarbonsäuren werden zweckmäßig zunächst mit den Diaminen in Salze übergeführt u. diese dann polykondensiert. — Z. B. bringt man äquimol. Mengen II u. *Adipinsäure* unter Rühren u. Einleiten von CO₂ zum Schmelzen u. erhitzt dann in Abwesenheit von O₂, am besten in N₂, H₂- oder SO₂-Atmosphäre, mehrere Stdn. auf 250–270° bis zur Entstehung eines verspinbaren Polyamids. (F. P. 889 332 vom 21/12. 1942, ausg. 6/1. 1944. D. Prior. 21/2. 1942.) DONLE. 7181

Soc. Rhodiaceta (Erfinder: Ernest-Antonin Evieux und Anne Marie Gabrielle Elisabeth Thierry), Frankreich, *Superpolyamidmassen*. Man verwendet als Weichmacher gemischte Ester der Phosphorsäure mit aromat. Mono- u. Polyoxyverbindungen. Die Ester werden z. B. durch Umsetzung von POCl₃ oder PCl₅ mit einem Gemisch an Mono- u. Polyoxyverbb.; oder von aromat. Polyoxyverbb. mit kernhydroxylfreien Mono- oder Diarylestern von Halogenphosphorsäure; oder durch „Alkoholyse“ zwischen einem Triarylphosphat, das kein Kernhydroxyl enthält, u. einer aromat. Polyoxyverb. hergestellt. Bes. geeignet sind *Monophenylidiresorcin*-, *Diphenylmonoresorcin*-, *Monokresylidiresorcin*-, *Dikresylmonoresorcin*-, *Monophenylidihydrochinon*-, *Monophenyldiphloroglucin*- u. *Mononaphthylidiresorcinphosphat*. — Beispiele. (F. P. 912 519 vom 4/8. 1944, ausg. 12/8. 1946.) DONLE. 7181

204°; *p*'-Bis-(5-methyl-2-amino-4-thiazolyl)-diphenyläther, F. 244—246°; 1.8-Bis-(2-amino-4-thiazolyl)-octan, F. 180°, u. 1.4-Bis-(2-amino-4-thiazolyl)-butan, F. 216°. Diese Harze sind als Isolier- u. Klebstoffe sowie als Lackkomponenten u. Textilimprägniermittel verwendbar. (A. P. 2 396 894 vom 29/8. 1942, ausg. 19/3. 1946.) KALIX. 7185

Henry de Pedoue d'Héritot, Algier, *Kunststoff aus Blut*. Frisches defibriertes Blut wird mit gelöchtem Kalk, Alaun, Holzmehl, etwas trocknendem Öl u. einem Pigment gemischt u. in dünnen Schichten getrocknet. Das Material wird pulverisiert u. unter Zusatz eines Metallsalzes u. von Trioxymethylen unter Erwärmung in die gewünschte Form gepreßt. Geeignete Mengenverhältnisse sind z. B. 150 Volumenteile Blut, 3 (Gewichtsteile) Kalk, 1 Kalialaun, 10 Holzmehl, 1 cm³ trocknendes Öl, 10 Pigment; Preßdruck: 1000 kg/cm², Preßtemp.: 150°, Metallsalzzusatz: 1%, Trioxymethylen: 6%. (F. P. 909 501 vom 25/2. 1942, ausg. 10/5. 1946.) KALIX. 7199

Henry Kremer, England, *Preßmasse*. Flächenförmiges Material, wie Textilien oder Papier, werden mit Lsgg. von *Blutalbumin* imprägniert u. getrocknet u. dann mit einer Kunstharzschicht überzogen. Eine Anzahl davon wird bis zur Erreichung der gewünschten Dicke übereinandergelagt u. mit 78 kg/cm² bei 140° zusammengepreßt. (F. P. 912 296 vom 12/7. 1945, ausg. 5/8. 1946. E. Prior. 29/5. 1942.) KALIX. 7205

Henry Kremer, England. *Bindemittel für Preßmassen aus Holzabfällen*. Holzabfälle werden evtl. mit solchen aus Kork- u. Fasermaterial gemischt u. mit Lsgg. bzw. Suspensionen von natürlichem, synthet. oder regeneriertem Kautschuk, bes. mit solchen von *Latex*, sowie mit Lsgg. von *Blut* oder *Blutalbumin* imprägniert u. dann der Einw. von Vulkanisations- u. Koagulationsmitteln für diese Stoffe ausgesetzt. — Die einzelnen Partikel der M. werden vor dem Pressen zuerst mit einer dünnen Schicht eines beliebigen *Kunstharzes* u. dann mit einer solchen von *Blut* oder *Blutalbumin* überzogen, worauf die M. gepreßt u. die Bindemittel in der üblichen Weise gehärtet werden. — Die Bestandteile der M., z. B. Holz u./oder Korkmehl, werden mit *Blut*- oder *Blutalbumin*-Lsg. überzogen u. getrocknet oder mit Trockenpräpp. davon gemischt. Der Zusatz von Kunstharz erfolgt erst unmittelbar vor dem Pressen. (F. PP. 912 293, 912 294 u. 912 295 vom 2/7. 1945, ausg. 23/4. 1946. E. Prior. 1/10. 1941, 13/3. 1942, 29/5. 1942.) KALIX. 7205

Eugène Cheviller, Raymond Cheviller und André Aupetit, Frankreich, *Bindemittel für Preßmassen. Lederabfälle* werden 25 Min. mit verd. Säuren, bes. mit *Oxalsäure*, auf 60—80° erhitzt. Das noch heiße Gemisch wird mit Alkalien oder alkal. reagierenden Salzen neutralisiert, abgekühlt u. mit Cellulose-, Kork-, Leder- oder Asbestteilchen gemischt, außerdem können noch Weichmacher, Füllmittel, Farbstoffe usw. zugesetzt werden. Dann wird in die gewünschte Form (Platten, Röhren usw.) gepreßt u. getrocknet. (F. P. 905 474 vom 10/2. 1944, ausg. 5/12. 1945.) KALIX. 7205

* Edward H. G. Sargent, *Harzartiges Schichtmaterial*. Man erhitzt flache Schichten aus Faserstoffen, die mit wärnehärtbaren Harzen überzogen oder imprägniert sind, mit einer Fettsäure oder deren Amid oder Anhydrid, wodurch das Harz weich wird. Dann formt man die M. u. trocknet sie mit oder ohne Anwendung von Hitze. (E. P. 572 024, ausg. 19/9. 1945.) NOUVEL. 7205

D'Allelo, *Experimental Plastics and Synthetic Resins*. Wiley. 1946. (186 S.) s. 3.

Dreher, *Chimica delle Materie Plastiche*. Triest: Ladisa. 1946. (193 S. m. Abb.) L. 120.—

XII. Kautschuk. Guttapercha. Balata.

W. F. Busse, J. M. Lambert und R. B. Verdery, *Haftfestigkeit von GR-S und anderen Elastomeren*. Die Haftfestigkeit oder Klebrigkeit von Gummi ist eine von vielen Faktoren abhängende Größe, die bei den bisherigen einfachen Handverss. zu ihrer Best. leicht zu verschiedenenartigen Ergebnissen führte, bes. beim Vgl. zwischen verschied. Materialien. Es wird eine einfache quantitative Bestimmungsmeth. auf der Grundlage einer Ermittlung des Trennungswiderstandes zweier in innige Berührung gebrachten Probeoberflächen entwickelt. Hiermit wurden die Einflüsse der Mastifikationsbedingungen an GR-S-Mischungen mit u. ohne Ruß sowie die Auswirkungen von zugesetzten Weichmachern u. Klebrigkeitsmitteln untersucht; das in Deutschland für Buna S entwickelte *Koresin*, ein Reaktionsprod. aus Acetylen u. *p*-tert.-Butylphenol, wird allein oder in Mischung mit dem Petroleumderiv. *Circosol 2XH* als wirksamster Zusatz zur Erhöhung der Haftfestigkeit gefunden. Hierdurch ist es möglich, auch bei GR-S die Haftfestigkeit des Naturgummis zu erreichen. (J. appl. Physics 17. 376—85. Mai 1946. Easton, Pa., Gen. Aniline and Film Corp.) WALTER SCHULZE. 7224

M. D. Stern und A. V. Tobolsky, *Spannung-Zeit-Temperatur-Beziehungen in Polysulfidkautschuken*. Kurze Mitt. zu der C. 1946. I. 313 referierten Arbeit. (J. appl. Physics 17. 406. Mai 1946. Princeton Univ.) GOTTFRIED. 7224

S. L. Dart, R. L. Anthony und P. E. Wack, *Eine Zugspannungsmaschine für kurze Prüfdauern*. Vff. beschreiben eine einfache Zugspannungsprüfmaschine für gummiartige Materialien. Die Messung beruht auf dem Vgl. der Spannkkräfte der Probe u. einer Metallfeder bei veränderlicher Drehung. Die Ergebnisse werden automat. in Form einer Hysteresekurve aufgezeichnet. Die Reproduzierbarkeit bei verschied. Probestücken von Materialien gleicher Herkunft beträgt ca. 1%. (Rev. sci. Instruments 17. 106—08. März 1946. Notre Dame, Ind., Univ., Labor. for Highpolymers.) GERHARD GÜNTHER. 7248

Naum Talalay, England, *Herstellung von wäßrigen Kautschukdispersionen*. Natürlicher u. synthet. Kautschuk, Latex u. kautschukähnliche Stoffe können zu hochkonz. u. trotzdem dünnfl. Dispersionen in W. verarbeitet werden, wenn als Dispersionsmittel Seifen von organ. Basen verwendet werden u. der Dispersion etwas Alkalihydroxyd, Borat oder Silicat zugesetzt wird. Als Seifen werden z. B. Mono-, Di- u. Trimethyl- oder Äthylamin-, Morpholin-, Cyclohexylamin- u. Benzylaminsalze der Stearin-, Palmitin-, Abietin- u. Ölsäure benutzt; man kann sie auch erst innerhalb der Dispersion entstehen lassen. Man verarbeitet z. B. 100 (Teile) Kreppgummi in einem WERNER & PFLEIDERER-Mischer mit 5—10 Weichmachern (Mineralöl oder Teer) unter Wärmeanwendung zu einer homogenen M. u. gibt dann portionsweise 5 Ölsäure, 10—25 W., 1 Triäthanolamin u. 2 Na-Silicat von 140° TWADELL zu. Es wird so lange gerührt, bis das W. restlos absorbiert ist. Die M. kann dann ohne Schwierigkeiten in beliebigen Mengen W. dispergiert werden. (F. P. 912 723 vom 24/7. 1945, ausg. 19/8. 1946. E. Priorr. 20/4. 1944, 16/11. 1944 u. 24/1. 1945.) KALIX. 7223

Standard Oil Development Co. und Frederick A. Palmer, V. St. A., *Verfahren und Vorrichtung für die Polymerisation oder Kondensation von Flüssigkeiten zu festen oder halb-festen, plastischen und/oder elastischen Produkten*, bes. für die Synth. von Kautschuk aus niedrigsd. KW-stoffen. In dem der Achse der Rührvorr. unmittelbar benachbarten Teil des Reaktionsgemisches wird eine wirbelnde Strömung dadurch erzeugt, daß man längs der Achsenoberfläche ein Verdünnungsmittel fließen läßt. Man erreicht dies dadurch, daß man von unten in den vertikalen Reaktionsbehälter, in dessen unterem Teil sich die Rührvorr. befindet, eine tiefgekühlte Fl. einpumpt (Alkylhalogenide, CS₂ u. dgl.). Beispiel: Copolymerisation von Isobutylen mit einem Diolefin in Ggw. von in CH₂Cl gelöstem AlCl₃ bei ca. 95°. — Zeichnungen. (F. P. 914 525 vom 15/9. 1945, ausg. 10/10. 1946. A. Prior. 5/5. 1944.) DONLE. 7225

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Deutschland, *Herstellung wäßriger, haltbarer und lösungsmittelfreier, seifenartige Emulgiermittel enthaltender Dispersionen von Polymerisationsprodukten*. Man dispergiert Lsgg. der festen Polymerisate u. verteilt dann das Lösungsm. u. setzt dabei den bereits fertigen Dispersionen oder während ihrer Herst. neutrale oder alkal. Alkali- oder NH₄-Salze, wie Carbonate, Nitrite, Silicate, Borate, Acetate, Sulfate, Chloride oder Phosphate, bes. Na₃PO₄, in Mengen von mindestens 0,2%, bezogen auf trockenes Polymerisat, zu. — Z. B. gibt man 30 (Teile) Kaolin zu 50 einer wss. 50% ig. Polyisobutylendispersion (Mol.-Gew. 50—60000), die durch Emulgieren einer Polyisobutylenslg. in CCl₄ mit 1% ig. Na-Oleatlg., Verdampfen des Lösungsm. u. Einengung hergestellt wurde; zuvor werden 2,5 einer wss. 10% ig. Na₂CO₃-Lsg. zugegeben. Es tritt keine Koagulation auf. — Weitere Beispiele betreffen Dispersionen von Polyvinylisobutyläther, Butadienpolymerisat usw. — Die Prodd. eignen sich bes. zum Überziehen von schwammartigen Gewebe- oder Papiermassen, zum Aufspritzen auf senkrechte Oberflächen usw. (F. P. 894 290 vom 27/4. 1943, ausg. 19/12. 1944. D. Prior. 13/3. 1941.) DONLE. 7225

Francis Bauliard, Henri Guichard & Pierre Jaisson, Frankreich, *Erhöhung der Abriebfestigkeit von Kautschuk oder Kautschukersatzstoffen*. Man gibt zu der Kautschukmischung 5—200% eines Stoffes mit der Härte 7—10 der MOHSSchen Skala, z. B. mehr oder weniger feine Pulver von Carborundum, Chromit, oder W-Cr-Carbid. (F. P. 908 808 vom 3/1. 1945, ausg. 19/4. 1946.) PANKOW. 7227

B. F. Goodrich Co., New York, N. Y., übert. von: Henry Paul Miller, Akron, O., V. St. A., *Vulkanisiermittel für Chloroprenpolymere oder -mischpolymere wie Neopren G oder deren Mischungen mit Naturkautschuk oder anderen Kunstkautschuksorten*. Man verwendet aliphat. Polyamine oder oxysubstituierte aliphat. Polyamine (vgl. A. P. 2 395 505; nachst. Ref.) allein oder zusammen mit den üblichen Vulkanisiermitteln, wie Kolophonium u. Metalloxyden, wie PbO. Neoprenlsgg. z. B. zum Streichen von Gewebe sind bei Raumtemp. in 24 Std. vulkanisiert. Diese Gelbdg. kann durch Zusatz von aliphat. Alkoholen, wie A., Glycerin, Phenolen, organ. Säuren, oder Monoaminen, wie Diäthyl- oder Äthanolamin, verzögert oder verhindert werden. (A. P. 2 395 493 vom 21/5. 1943, ausg. 26/2. 1946.) PANKOW. 7229

B. F. Goodrich Co., New York, N. Y., übert. von: **Donald V. Sarbach**, Cuyahoga Falls, O., V. St. A., *Vulkanisierungsmittel für Kunstkautschuk* (*Perbunan, Buna S, Butylkautschuk* u. a.). Man verwendet aliphat. Polyamine oder oxy-substituierte Polyamine (*Äthyl- bis Decandiamin, Diäthylentriamin, Tetrabutylpentamin, Triaminotriäthylamine, Dibutyläthylendiamin, Phenyltriäthyletetramin, 1,2-Diaminoäthanol* u. a.) in Mengen von ca. 0,5—10%, bes. in Kautschuklsgg., die sie schnell vergelen oder deren Viscosität sie erhöhen. In Verb. mit S wirken sie als Vulkanisationsbeschleuniger. Man löst z. B. Buna S in Gasolin zu einer 1—4 Vol.-%ig. Lsg. u. gibt 5 Gew.-% (des Buna) Äthylendiamin zu. In wenigen Std. hat sich ein Gel gebildet, während S nebst Ultra- beschleuniger kein Gel bildet. (A. P. 2 395 505 vom 24/5. 1943, ausg. 26/2. 1946.)

PANKOW. 7229

Geoffroy-Delore, Frankreich, *Kontinuierliche Vulkanisation von Kabeln, Schläuchen, Bändern usw.* Die Gegenstände werden durch eine geneigte Vulkanisationskammer geführt, die mit einer Vulkanisierungs-Fl. von hoher D. gefüllt ist. Als solche verwendet man z. B. Hg, niedrige Schmelztemp. Pb-, Sn- u. Pb-Legierungen u. Salze, wie CaCl₂ oder NH₄NO₃. Zweckmäßig wird die Vulkanisierungskammer mit mehreren Fll. von verschied. D. gefüllt, um den Druck bei der Vulkanisation zu regeln. — 5 Abbildungen. (F. P. 902 095 vom 28/9. 1943, ausg. 17/8. 1945.)

KALIX. 7229

Reinhard Staeger, Schweiz, *Herstellung guttaperchaähnlicher Stoffe*. Polyvinylester von niedrigmol. aliphat. Säuren, z. B. Polyvinylacetat, werden unter Ausschluß von W. mit 0,1—0,3 Mol einer höhermol. organ. Säure auf 1 Mol Ester erhitzt, z. B. mit Stearin-, Butter-, Malon-, Adipin-, Benzoe-, Salicyl-, Phthal-, Croton- oder Maleinsäure oder ihren Anhydriden. Die Erhitzung wird so weit getrieben, daß eine Umesterung stattfindet u. die niedrigmol. Säure abdest. werden kann. Während der Säurebehandlung können Weichmacher, wie Triphenyl- u. Trikresylphosphat, Alkylphthalate, Triacetin usw., zugesetzt werden, außerdem sphärocoll. Stoffe, wie Kopale u. Albertole, um das Auswalzen zu erleichtern. Man mischt z. B. 300 Polyvinylacetat mit 100 geschmolzener Stearinsäure u. erhitzt dann langsam auf 135—165°, wobei die Essigsäure abdestilliert. (F. P. 903 809 vom 27/4. 1944, ausg. 18/10. 1945, Schwz. Prior. 26/1. 1943.)

KALIX. 7241

XIII. Ätherische Öle. Parfümerie. Kosmetik.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt/M., *Riechstoffgemische*, bestehend aus einer Rosenduft besitzenden Verb. der allg. nebenst. Formel, worin R einen KW-stoffring $R-CH_2-\underset{\substack{| \\ R'}}{CH}-\underset{\substack{|| \\ O}}{C}-R''$ mit 6 C-Atomen, R' einen Alkylrest mit höchstens 3 C-Atomen u. R'' einen Alkylrest mit höchstens 4 C-Atomen bedeuten. Derartige Stoffe sind z. B.: 4-Oxo-5-alkyl-6-phenylhexan, 4-Oxo-5-alkyl-6-cyclohexylhexan, 5-Oxo-6-alkyl-7-phenylheptan, 3-Oxo-4-alkyl-5-phenylpentan, 3-Oxo-4-alkyl-5-cyclohexylpentan. — 20 (Teile) 4-Oxo-5-äthyl-6-phenylhexan, 20 Phenyläthylalkohol, 17 Oxycitronellol, 1 Diphenylloxyd, 10 Citronellol, 16 Jonon, 4 Phenylacetaldehyd, 7 Citronellylacetat, 2 Trichlormethylphenylcarbinolacetat, 3 Retinoid Benzoe Siam. (Schwz. P. 236 233 vom 5/12. 1942, ausg. 16/6. 1945. D. Prior. 21/2. 1942.)

LÜTTGEN. 7277

Henri Brunel, Frankreich, *Hautreinigungsmittel*. Harze oder fl. Destillationsprodd. davon werden einige Std. lang bei mäßiger Wärme mit einem Alkali behandelt u. dann mit einem sulfonierten Pflanzen- oder Mineralöl gemischt, wobei die Mengenverhältnisse so gewählt werden, daß der Überschuß im Reaktionsprod. des Harzes vom Überschuß der H₂SO₄ im sulfonierten Öl genau neutralisiert wird. Die Gemische haben seifenartige Konsistenz u. Wrkg., schäumen aber etwas weniger. In den sulfonierten Ölen können noch S zur Herst. therapeut. wirksamer Mittel u. Parfüms zur Verdeckung ihres Geruchs gelöst werden. (F. P. 915 383 vom 16/5. 1945, ausg. 5/11. 1946.)

KALIX. 7285

Gesellschaft für Chemische Industrie, Basel, Schweiz, *Hautpflegemittel*. Den üblichen Hautpflegemitteln werden außer Emulgatoren Stoffe zugesetzt, die die Rkk. von *Vitamin F* bzw. *Nicotinsäureamid* besitzen, bes. Fettsäuren mit mehreren Doppelbindungen u. ihre Ester, wie z. B. *Sonnenblumen-, Mohn- u. Nußöl*. Man schm. z. B. auf dem Wasserbade bei 90° ein Gemisch aus 22 (Teilen) Stearin, 5,0 Sonnenblumenkernöl, 2,2 wasserfreiem Lanolin, 0,6 Cetylalkohol, 0,2 p-Oxybenzoesäuremethylester u. emulgiert es mit 8 Glycerin u. 6 1%ig. wss. Nicotinsäureamidlg.; schließlich werden noch 1,2 Triäthanolamin, 54,05 dest. W., 0,25 Parfüm u. 0,25 des Na-Salzes einer Benzimidazolsulfonsäure zugegeben, die am N-Atom alkyliert u. in μ -Stellung durch einen Substituenten mit 9 bis 16 C-Atomen substituiert ist. (F. P. 910 857 vom 18/5. 1945, ausg. 20/6. 1946. Schwz. P. 3/1. 1944.)

KALIX. 7285

* **McKerson & Robbins, Inc.**, *Insektenabwehrende Hautcreme*. Mit einem der üblichen Grundstoffe für Hautcremes wird ein *Pyrethrum*präp. gemischt, das absol. frei von den

im Naturprod. vorhandenen hautreizenden harzigen Bestandteilen ist, ferner mit einem Emulgator u. mit *Apiol*. Die Creme kann mit W. von der Haut leicht wieder abgewaschen werden. (E. P. 572 310, ausg. 2/10. 1945.) KALIX. 7285

Emulsol Corp., übert. von: **Albert K. Epstein** und **Morris Katzmann**, Chicago, Ill., V. St. A., *Weichmachungsmittel für Haut und Haare* in Hautcremes, Rasierseifen u. ähnlichen kosmet. Präpp. stellen Monoester von Fettsäuren mit 8—18 C-Atomen mit aliph. Polyoxyverbb. im Gemisch mit Verbb. von der allg. Formel R·COO·(Alk·NY)_m—CO—Z—AN dar. Hierin bedeuten Reinen KW-stoff-Rest mit 5—17 C-Atomen, Alk eine Alkylen- oder Arylengruppe, Z den Rest einer ein- oder mehrwertigen aliph. Säure mit höchstens 8 C-Atomen, Y ein H-Atom, eine Alkyl-, Cycloalkyl-, Aralkyl-, Alkoxy- oder Arylgruppe, A ein Anion, bes. ein Halogenatom u. m 1 oder 2. Von N= muß mindestens eine Valenz an Alkyl-, Cycloalkyl-, Aralkyl- oder Arylgruppe gebunden sein, die übrigen beiden sollen vorzugsweise Teil eines Pyridinkerns bilden. Beispiele hierfür sind: C₁₁H₂₃·COO·C₂H₅·NH·CO·CH₂·C₅H₅N·Cl, C₁₃H₂₇·COO·C₂H₅·NH·CO·C₅H₅N·Cl, C₁₃H₂₇·COO·CH₂·CH(OH)·CH₂·NH·CO·CH₂·C₅H₅N·Br, C₁₇H₃₅·COO·C₂H₅·NH·CO·C₂H₅·N(C₂H₅)·Cl, C₁₁H₂₃·COO·C₂H₅·NH·CO·CH₂·N·(CH₂)₂(C₂H₅)·Br. Zur Herst. eines erfindungs-gemäßen Präp. werden z. B. 90 g Diäthylenglykolmonostearat mit 10 g der Verb. C₁₁H₂₃·COO·C₂H₅·NH·CO·CH₂·C₅H₅N·Cl auf 100° erhitzt, bis eine vollständige Homogenisierung eingetreten ist. Nach Abkühlung werden 5 (Teile) dieses Gemisches mit 5 Mineralöl u. 90 W. homogenisiert. (A. P. 2 398 296 vom 1/4. 1943, ausg. 9/4. 1946.) KALIX. 7285

José B. Calva, St. Paul, Minn., V. St. A., *Kräuseln und Glätten von lebenden menschlichen Haaren*. Das Haar wird zunächst mit einem „Aktivator“ (I) u. einem „Keratinreagens“ (II) entweder gleichzeitig oder nacheinander imprägniert u. dann entweder in gekräuselt oder geglättetem Zustande einer Heißbehandlung bei 100—200° unterworfen. Als I verwendet man Verbb., die den p_H-Wert des Haares auf Werte beiderseits des isoelekt. Punktes des Keratins, also auf 1—4,8 oder 5,2—10, einstellen, meist Säuren, für II werden Aldehyde, bes. Formaldehyd, benutzt. Vor der Heißbehandlung wird das Haar zwecks besserer Wärmeübertragung mit Triäthanolammonoleat oder einem ähnlichen Amin getränkt. Es wird außerdem eine Formel für das Keratinmol. u. eine Reaktionsgleichung entwickelt. (A. P. 2 390 073 vom 28/2. 1941, ausg. 4/12. 1945.) KALIX. 7285

Johann Furch, Deutschland, *Pomadengrundstoff*. Ganz oder teilweise verseifte Fettsäuren werden auf ca. 80° erhitzt u. mit natürlichen Mineralwässern emulgiert, die SO₄- u. SiO₃-Ionen enthalten. Dann wird auf 50° abgekühlt u. ein Vitamin, vorzugsweise Vitamin F, zugesetzt. (F. P. 895 281 vom 8/6. 1943, ausg. 19/1. 1945. D. Prior. 10/12. 1941.) KALIX. 7285

Jean Schmidt, Frankreich, *Herstellung von Schminken*. Die Herst. von Schminken aus Fruchtmark gemäß dem Verf. des Hauptpatents wird dahingehend abgeändert, daß zunächst die färbenden u. „plastifizierenden“ Komponenten des Präp. getrennt hergestellt u. dann erst gemischt werden. Hierzu wird das rohe Fruchtmark zuerst in der üblichen Weise von Schalen u. Kernen befreit, dann durch Auspressen der Fl. auf die gewünschte Konsistenz gebracht, mit Glycerin versetzt u. dann gemischt. Als färbende Komponente verwendet man hauptsächlich Erdbeeren u. Johannisbeeren, als Plastifizierungsmittel Feigen u. Kirschen. (F. P. 53149 vom 11/6. 1943, ausg. 19/9. 1945. Zusatz zu F. P. 887 735; C. 1944. II. 281.) KALIX. 7285

Paul Celoron de Blainville, Frankreich, *Herstellung von Schminken* in fl., pastenförmigem oder festem Zustande aus den gewöhnlich hierfür gebräuchlichen Fettstoffen u. flüchtigen Lösungsmitteln in Form von aliph. oder arom. KW-stoffen sowie von einwertigen Fettalkoholen oder arom. Alkoholen, z. B. Benzylalkohol, Phenyläthylalkohol, Terpeneol. (F. P. 915 416 vom 22/5. 1945, ausg. 6/11. 1946.) M. F. MÜLLER. 7285

XV. Gärungsindustrie.

J. Frateur, *Die Gärungen*. Vortrag über aerobe u. anaerobe Atmung, alkoh., milchsaure u. andere Gärungen mit Angabe des Chemismus dieser biochem. Vorgänge. (Bull. Assoc. anciens Etudiants Ecole supér. Brasserie Univ. Louvain 42. 49—63. Okt. 1946.) GRAU. 7500

J. Malcher, J. Kozelka und **C. K. Medal**, *Einige weitere Erfahrungen mit Brennereihafermalz*. Verss., die Gerste in der Spiritusbrennerei durch Hafer zu ersetzen, ergaben: Keimfähigkeit u. diastat. Kraft des Malzes bei der Spiritus- u. Branntweinerzeugung sind keine Sorteneigg. des Hafers; sie werden aber durch Züchtungseingriffe beeinflusst. Zur Herst. eines wertvollen Brennereimalzes müssen daher physiol. gut durchreifte Hafergattungen benützt werden. Die diastat. Kraft des Hafermalzes wurde nach WINDISCH-KOLBACH, modifiziert durch DUCHÁČEK-ŽÍLA, festgestellt. Sie kann nicht mit der des Gerstenmalzes verglichen werden, da sie nicht die absol. Verzuckerungskraft ausdrückt.

Der Geh. an Wuchsstoffen für die Hefevermehrung im Hafermalz ist dem des Gerstenmalzes gleich, meist jedoch höher. Darin liegt die große Bedeutung des Hafermalzes bei Vermischung mit Gerste für Brennererizwecke oder als Beifutter mit Rübenmaische. (Věstník českoslov. Akad. Zemědělské [Mitt. tschech. Akad. Landwirtsch.] 19. 487—93. 1/11. 1943. Prag, Inst. für Spiritusraffinerie. [Orig.: tschech.; Ausz.: dtseh.]) ROTTER. 7536

W. V. Cruess, *Die Rolle von Mikroorganismen und Enzymen bei der Herstellung von Wein*. An Hand zahlreicher Literaturstellen, namentlich von Arbeiten des Vf., werden viele auf californ. Trauben vorkommende Hefen (Mikrophotographien) beschrieben. Vf. tritt für die Verwendung von Reinzuchtheffen ein. Die vom Vf. ausgearbeiteten Verf. der Vergärung unter Zusatz von Traubensaftkonzentrat sowie der Erhöhung des Geh. an A. in Sherry usw. durch Verwendung von hautbildenden Hefen werden beschrieben. — Verderben der Weine durch hautbildende Hefen, durch Essigbakterien, durch Milchsäurebakterien usw. werden erörtert. Die bei deutschen Weinen wichtige Umwandlung der Apfelsäure in Milchsäure („biol. Säureabbau“) spielt offenbar in Kalifornien keine große Rolle; da die Trauben völlig reif werden, ist ihr Geh. an Apfelsäure nur gering. — Von Enzymen können Oxydasen der Trauben selbst wie von Botrytis cinerea zu Dunkelfärbung führen. Pektinenzyme spielen bei der Klärung eine Rolle; Vf. empfiehlt Zusatz von Pektinenzymen des Handels. (Advances in Enzymol. 3. 349—86. 1943. Berkeley, Calif., Univ. of California.) HESSE. 7554

B. T. P. Barker, *Beobachtungen über die Haltbarkeit von Apfel- und Birnenweinen*. Besprochen werden die mikrobiol. Verhältnisse während der Gärung, die Verunreinigungen des vergorenen Prod. mit Hefen, Bakterien u. Pilzen u. deren Einw. auf den Wein, die wichtigen chem. Bestandteile der Säfte (Säuren, Gerbstoffe u. Pektine) u. deren Einfl. auf den Verlauf der Gärung. Die Weine neigen zum Umschlagen bei einem Säuregeh. unter 0,25% u. niedrigem N-Geh., bes. bei Ggw. von unvergorenen Kohlenhydraten. (Annu. Rep. agric. horticult. Res. Stat., Long Ashton Bristol 1945. 192—200.) GRIMME. 7556

Georg Haeseler, *Betriebswasserfragen in Essigfabriken*. Allg. Angaben über die erforderlichen Eigg. des bei der Essigfabrikation notwendigen Betriebswassers. Es soll frei sein von freiem Chlor u. nur geringe Mengen Fe-Verbb. enthalten. (Dtsch. Essigind. 48. 57—58. 15/6.; 62—63. 15/7. 1944.) SCHINDLER. 7564

Otakar Vondráček, *Ausbeuten bei der Erzeugung von Gärungsessig*. Krit. Besprechung der Arbeiten von SIGMUND (C. 1942. I. 3048). (Chem. Listy Vědu Průmysl 37. 243—44. 10/10. 1943.) ROTTER. 7564

Haeseler, *Bestimmung der titrierbaren Säure in Weinen zur Weinessigbereitung*. Ausführliche Angaben über die Behebung von Indicatorschwierigkeiten bei der Gesamtsäurebest. in mehr oder weniger stark gefärbten Weinen u. Rotweinen mittels NaOH-Lösungen. (Dtsch. Essigind. 48. 61—62. 15/7. 1944.) SCHINDLER. 7606

B. T. P. Barker und **L. F. Burroughs**, *Die Bestimmung der Weinbereitungsqualität bei Apfelweinen*. Die Best. erstreckt sich vor allem auf die chem. Zus. des Saftes u. den Verlauf der Probevergärung unter besonderer Berücksichtigung des Reifungsgrades der Apfel. Im Original die Beschreibung von prakt. Laboratoriumsapp., welche den Verhältnissen der Großfabrikation möglichst nahe kommen. (Annu. Rep. agric. horticult. Res. Stat., Long Ashton Bristol 1945. 184—92.) GRIMME. 7608

Emulsions Process Corp., übert. von: **William P. Torrington**, New York, N. Y., V. St. A., *Hefeverarbeitung*. Zur Sprengung der Hefezellen für die weitere Verarbeitung ihres Inhaltes u. unter Schonung der Vitamine wird Hefe mit oder ohne Nährstoffe mit CO₂ gemischt u. dann bei Temp. unter der n. Temp., z. B. bei 30—40° F (—1,1 bis +4,4° C), einem Druck von 100—150 lbs/sq.in. ausgesetzt. Der Druck wird dann unter strenger Einhaltung der Temp. auf 1000—3000 lbs/sq.in. gesteigert. Anschließend wird kurz auf eine höhere als die n. Temp. erwärmt, z. B. auf 120—160° F (48,9—71,1° C), der Druck abgelassen u. das Gemisch im Vakuum entgast. Darauf wird zentrifugiert u. der feste Rückstand von neuem in der gleichen Weise behandelt. (A. P. 2 319 831 vom 6/8. 1940, ausg. 25/5. 1943.) KALIX. 7507

* **International Yeast Co.**, *Behandlung von Hefe*. Hefe von erhöhter Gärkraft u. Nährwrgk. erhält man dadurch, daß man die Hefe pro lbs Preßhefe mit 0,15—1,8 (g) FePO₄, 0,15—1,2 Nicotinsäure u. 0,035—0,23 Vitamin B₁ vermischt. (E. P. 570 363 vom 4/7. 1945.) ROICK. 7507

Louis Huard, Frankreich, *Destillation von Wein*. Zum Schutz vor Schwankungen in der Außentemp. wird die eigentliche Destillationskolonne von App. für die Weindest. mit einem Blechmantel in einem Abstände umgeben. — 1 Abbildung. (F. P. 904 689 vom 8/1. 1944, ausg. 13/11. 1945.) KALIX. 7537

Henri Mayor, Rolle, Schweiz, *Likörherstellung*. Zu 48(%) A. setzt man 46 frische Milch, 5 Citronensäure u. 1 Stangenvanille, läßt das Ganze ca. 1 Monat durchziehen u.

filtriert. Zu 64 (Gewichtsteilen) dieses Filtrats fügt man 35 Zucker u. 1 Monocalciumphosphat. Nun erhitzt man auf ca. 35°, bis das Phosphat in lösl. Ca-Phosphorcitrat übergegangen ist. (Schwz. P. 242 338 vom 3/4. 1946, ausg. 16/9. 1946.) NEBELSIEK. 7537

Edmund Bier, Genf, *Speiseessig*. Aus Wein werden zunächst A., Geschmacks- u. Geruchsstoffe bei vermindertem Druck (unter 70°) abdest., hierauf die Schlempe mit A. versetzt u. das Gemisch einer Essiggärung unterworfen. Der Wassergeh. der Schlempe kann vorher durch Fortsetzung der Dest. um 10—20% vermindert u. die Schlempe geschönt, geklärt u. filtriert werden. (Schwz. P. 239 204 vom 20/2. 1945, ausg. 16/8. 1946.)

VOGEL. 7565

XVI. Nahrungs-, Genuß- und Futtermittel.

Alice Crang, Dilys James und Margaret Sturdy, *Die Bekämpfung des Schwarzwerdens bei gekochten Kartoffeln*. Die Kochqualität von Kartoffeln läßt sich bedeutend verbessern durch Zugabe von 1 Teelöffel Weinessig bzw. 0,5 g Na-Metabisulfit, eventuell unter gleichzeitigem Zusatz von 1 Teelöffel Weinessig auf 1¼ Liter Wasser. Die gekochten Kartoffeln enthalten in diesem Falle ca. 3,5% SO₂. (Annu. Rep. agric. horticult. Res. Stat., Long Ashton Bristol 1945, 221—26.) GRIMME. 7678

A. Guilleaume, *Französische Frucht- und Gemüsesäfte*. Sammelbericht über die Herst. von Frucht- u. Gemüsevorschriften in Frankreich. Zur Konservierung benutzt man vor allem sogenannte Bakterienfilter in CO₂-Atmosphäre; auch die Pasteurisierung. Die Schwefelung ist zu verwerfen wegen der schädlichen Wrkg. auf die Vitamine, bes. Vitamin C. (C. R. hebdom. Séances Acad. Agric. France 29. 485—87. 1943.) GRIMME. 7706

Hikmet Kemal, *Chemische Reaktionen als diagnostisches Erkennungsmittel für Blätter von Vaccinium Myrtillus*. Die gerollten u. getrockneten Blätter der Heidelbeere, Vaccinium Myrtillus, erscheinen in letzter Zeit als Tee-Ersatz auf dem türk. Markte. Ihr Nachw., bes. in Mischung mit echtem Tee, läßt sich außer durch Aussehen u. mkr. Prüfung durch folgende Rkk. führen: 1. *Kupferacetatprobe*: 1 g wird im 300 ccm-Erlenmeyer mit 100 ccm W. zum Sieden erhitzt u. noch einige Min. gekocht. Nach dem Erkalten gibt man 2 ccm der filtrierten Lsg. zu 10 ccm kalt bereiteter 0,2% ig. Cu-Acetat-Lösung. Die hellblaue Cu-Lsg. nimmt dann eine grüne Färbung an, u. sofort bildet sich ein Niederschlag. Echter Tee gibt hierbei sofort eine Gelbfärbung, ein Nd. bildet sich erst nach längerer Zeit bzw. erst nach dem Aufkochen (gelbbraun). — 2. *Natronlaugeprobe*: 1 ccm obigen Auszuges versetzt man nach Zugabe von 9 ccm W. mit 2 ccm 10% ig. NaOH, wodurch eine grünlichgelbe Färbung eintritt. Echter Tee gibt eine rötlich-hellbraune Färbung. — 3. *Salzsäureprobe*: 5 ccm des 1% ig. Auszuges werden nach Zugabe des gleichen Vol. HCl (D. 1,19) zum Sieden erhitzt. Die Lsg. wird grün u. setzt einen Nd. ab. Anwesenheit von mehr als 10% echtem Tee verhindert die Reaktion. (Z. Lebensmittel-Unters. u. -Forsch. 86. 77—78. Juli/Aug. 1943. Istanbul, Zollamtlabor.) GRIMME. 7830

Mariano Rossi, *Unregelmäßigkeiten im spezifischen Gewicht, im kryoskopischen und refraktometrischen Index im Serum trächtiger Kühe*. Vergleichende Unterss. mit Milch gesunder u. trächtiger Kühe ergaben bei letzteren nur so geringe Verschiebungen in den genannten Konstanten, daß dadurch der übliche Nachw. einer Wässerung nicht gestört wird. (Ann. Igiene 53. 15—17. Jan. 1943. Padua, Univ., Ist. di Hyg.) GRIMME. 7856

Escher Wyss Maschinenfabriken Akt.-Ges., Zürich, Schweiz, *Einfrieren von Frucht saft, Milch und dergleichen*. Die zu gefrierende Fl. wird auf ca. 0° vorgekühlt u. laufend in einer Schicht von höchstens 5 mm Dicke auf eine mindestens auf —10° gekühlte Metallfläche aufgetragen, auf dieser Fläche eingefroren u. schließlich mechan. von ihr entfernt. Als Kühlfläche wird eine sich drehende Metalltrommel verwendet, die den Verdampfer der Kälteerzeugungsanlage bildet. (Schwz. P. 238 325 vom 28/2. 1944, ausg. 16/10. 1945.)

MAASS. 7637

Hyacinthe Le Corvaisier, Frankreich, *Nucleinsäure und deren Salze aus Brauereihefe*. Das Verf. des Hauptpatents (Verarbeitung von Würzen, deren D. 1,030 beträgt) wird in der Weise ausgeführt, daß Hefesuspensionen mit Alkali behandelt werden, die 92% u. mehr W. enthalten. (F. P. 52 705 vom 14/4. 1943, ausg. 17/5. 1945. Zusatz zu F. P. 885 316.)

NOUVEL. 7647

„Dizem“, Soc. An., Genf, Schweiz (Erfinder: Lucien Freisz), *Eiweißprodukt*. Hefe wird der Plasmolyse unterworfen durch ein aus Fleisch, Casein, Glutein, Hefe, Sojamehl mit Säure oder Alkali gewonnenes Hydrolysat u. nach Abbau zu Aminosäuren schnell ohne Schädigung der Vitamine getrocknet. — 10 kg Hefe mit 12,5—13% Eiweiß werden mit 1,5 Liter einer Brühe von hydrolysiertem Eiweiß, die 3% N in Form von Aminosäuren u. 20% NaCl enthält, gemischt. Nach 1 Std. tritt Plasmolyse ein. Die M. wird 6 Std. bei 37° gerührt u. anschließend auf rotierenden Zylindern, die mit Dampf von 4 atü

geheizt sind, in einer Zeit von 15—30 Sek. getrocknet. (Schwz. P. 238 836 vom 14/11. 1942, ausg. 16/11. 1945. F. Prior. 6/5. 1942.) LÜTTGEN. 7647

George A. Hormel & Co., übert. von: Jay C. Hormel, Austin, Minn., V. St. A., *Trocknung proteinhaltiger Stoffe*. Das Material, z. B. Fleischextrakt, Eier, Milch usw., wird zu schmalen Streifen oder Flocken verarbeitet u. diese durch Ausfrieren entwässert. Die weitere Trocknung wird durch Bestrahlen mit Infrarot bei 0,1—1,0 mm Vakuum unter dauerndem Schütteln durchgeführt, so daß sich die äußeren, getrockneten Schichten abreiben u. ein Pulver entsteht. Die Bestrahlung muß so geregelt werden, daß kein Rösten eintritt. Beschreibung der verwendeten App., 2 Abbildungen (A. P. 2 388 917 vom 13/10. 1941, ausg. 13/11. 1945.) KALIX. 7647

Manufacture Landaise de Produits Chimiques, Frankreich, *Eiweißstoffe aus Fischen oder Fischabfällen*. Das Verf. des Hauptpatents (Behandlung der Fische mit Alkali, Neutralisation u. Abtrennung der abgeschiedenen Öle) wird bei mäßig erhöhter Temp. statt in der Kälte ausgeführt. Dadurch wird die Reaktionszeit von 24 Stdn. auf wenige Stdn. herabgesetzt. (F. P. 52 529 vom 11/12. 1942, ausg. 17/4. 1945. Zusatz zu F. P. 880 141; C. 1943. II. 583.) NOUVEL. 7647

Hermann Moor, Hochdorf, Luzern, Schweiz, *Halbarmachen von Fruchtsäften*. Der Fruchtsaft wird mit SO₂ (I) behandelt u. in üblichen Gefäßen gelagert. Vor dem Verbrauch wird das I durch Hindurchblasen von Luft, O₂, N₂ oder in Vakuum-, Berieselungs- oder Erwärmungsanlagen wieder zum größten Teil entfernt. Die Säfte können dann nochmals filtriert u. in sterile Gefäße zum direkten Verbrauch abgefüllt werden. (Schwz. P. 242 148 vom 9/11. 1945, ausg. 2/9. 1946.) KRANZ. 7707

Emilie Seid, Stuttgart, *Getränkkonzentrat für Limonaden*. Wss. Auszüge aus Pflanzenteilen werden mit Zucker versetzt u. diese Mischung zur Erzielung einer Aromatisierung einer Gärung (I) bei n. Temp. überlassen; die I wird, bevor eine nennenswerte Menge A. entstanden ist, durch Aufkochen abgebrochen u. das so erhaltene Prod. einem Fruchtpreßsaft zugesetzt. Es werden z. B. drei verschied. Kräuterauszüge hergestellt, miteinander vermischt u. klar filtriert. Dem gesamten Kräuterauszug wird 1/3 Zucker an Gewicht beigefügt u. die M. ca. 30 Min. gekocht. Dann läßt man zur I einige Tage bei Zimmertemp. stehen. Die I wird jedoch durch Kochen abgebrochen, bevor nennenswerte Mengen Äthylalkohol entstanden sind. Mit dem Kochen wird die Fl. gleichzeitig eingedickt. Mit der I geht eine gewollte Aromatisierung einher. Der Fl. werden dann Kirschenpreßsaft u. Kirschenirup beigemischt, womit die endgültige Mischung vorliegt. Es werden z. B. zu 125 (Teilen) Kräuterkonzentrat 375 Kirschenrohsaft u. 500 Kirschenirup zugegeben. (Schwz. P. 238 513 vom 17/2. 1942, ausg. 1/11. 1945.) KETTNER. 7707

Dreiturm-Seifenindustrie G. m. b. H., übert. von: Hugo Janistyn, Deutschland, *Bleichung von Alginsäure und Alginaten*. Aus Alginatlgg. werden bei n. Temp. die freien Säuren mit Mineralsäuren ausgefällt u. mit so viel Alkalihydroxyden oder Carbonaten wieder gelöst, daß der p_H-Wert der Lsg. wenig höher als 9,0, höchstens jedoch gleich 10 ist. Die Lsg. wird mit Cl₂, Br₂, Hypochloriten, Hypobromiten, Sulfiten oder Perverb. außer H₂O₂ gebleicht. Dann werden Mineralsäuren zugesetzt, um die Bleichung in saurer Lsg. fortzusetzen u. die freien Säuren auszufällen. Diese werden ausgewaschen, das W. abgepreßt oder abzentrifugiert u. der letzte Rest durch organ. Lösungsm., wie A., verdrängt. Die Säure kann dann nochmals in Alkalien gelöst u. auf die gleiche Weise oder mit CaCl₂ als *Ca-Alginat* ausgefällt werden. (F. P. 896 081 vom 1/7. 1943, ausg. 12/2. 1945. D. Prior. 23/5. 1942.) KALIX. 7709

N. V. Koffiebranderij & Goederenhandel, voorheen Fa. F. J. Tempel, Holland, *Synthetische Süßstoffe* stellen die 2-Amino-4-nitrophenylalkyl- u. 2-Amino-4-nitrophenylalkenyläther dar. Sie werden durch partielle Red. von 2,4-Dinitrophenylalkyl- oder 2,4-Dinitrophenylalkenyläthern mit Zinnchlorür in A., Ae., Propanol, Dioxan oder Diisopropyläther gewonnen, wobei zur Begünstigung der Kristallisation der Reaktionsprod. beim Eindampfen etwas W. oder HCl zugesetzt werden. Als Reduktionsmittel verwendet man z. B. eine Suspension von 700 g SnCl₂ (mit 20% W.) in 1,45 Liter Ae., in die 350 g HCl-Gas eingeleitet worden sind, worauf noch 95 cm³ W. zugesetzt werden. Damit red. man 226 g 2,4-Dinitrophenyl-n-propyläther zu 2-Amino-4-nitrophenyl-n-propyläther, F. 47,5—48,5°. Die Verb. haben die 4000fache Süßkraft der gleichen Mengen Zucker. (F. P. 899 686 vom 11/11. 1943, ausg. 7/6. 1945. Holl. Priorr. 6/8. u. 16/9. 1943.) KALIX. 7713

Industrial Patents Corp., übert. von: John M. Ramsbottom, Chicago, Ill., V. St. A., *Verbesserung der Eigenschaften von Naturdärmen für die Wurstbereitung* durch Einw. eines akt. Enzyms, bes. pflanzlichen Ursprungs, z. B. von *Ficin*, in einer 0,005% ig. wss. Lsg., wie sie aus Feigenaft gewonnen wird. Einwirkungstemp. 120—180° F (49—82° C) ca. 30 bis 180 Minuten. — Ein weiteres wirksames Enzym ist *Bromelin*, welches im Ananassaft enthalten ist; ferner sind *proteolyt. Enzyme* genannt, welche pflanzlichen Ursprung haben, z. B. in Papaw-Saft, welcher *Papain* enthält, sowie Wolfsmilchsaft u. Pilzsaft. Die proteolyt.

Enzyme werden in 0,002—5% ig. wss. Lsg. angewandt. Damit werden die Därme 30 bis 180 Min. bei 60—140° F (16—60° C) behandelt. — Weiterhin sind als akt. Enzyme die *Proteinasen*, z. B. *Pepsin*, *Trypsin* oder *Kathepsin*, geeignet. Durch die Behandlung wird bes. die Dehnbarkeit u. mechan. Widerstandsfähigkeit der Därme beim Füllen erhöht. (A. PP. 2 321 621, 2 321 622, 2 321 623 u. 2 321 624 vom 10/3. 1941, ausg. 15/6. 1943.)
M. F. MÜLLER. 7751

Willbald Diemair, Die Haltbarmachung von Lebensmitteln und ihre Grundlagen. 2., umgearb. Aufl. Stuttgart: Enke. 1946. (XII, 511 S.) DM 33.50.
Emanuele, L'Industria delle Conserve: teoria e pratica della conservazione degli alimenti. 2a Ed. Hoepli. 1946. (596 S. m. Abb.) L. 650, —.

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

M. N. Tschetschenkin, *Die Chemie der Fette von Süßwasserfischen*. Es wird über die Unters. der *Fettsäuren*, bes. der ungesätt. in den verschied. Geweben des Barsches (*Perca fluviatilis* L.) berichtet. Das Fett von Leib, Kopf u. Eingeweiden wurde nach Behandlung mit A. mit Ae. ausgezogen, das Fett verseift, in W. gelöst, zers. u. mit Ae. extrahiert. Die freien *Fettsäuren* wurden bromiert u. die Bromide durch die verschied. Löslichkeit in sd. u. kaltem Bzl., PAe. u. A. in 8 Fraktionen getrennt. Die Menge des Br in den verschied. Fraktionen schwankte zwischen 39,2 u. 70,2%. F.-Vers. mit den Bromiden ergaben nur durch die Färbung bei verschied. Temp. Anhaltspunkte. Ein eigentliches Schmelzen konnte wegen Zers. nicht beobachtet werden. In den Fraktionen I, III, VI u. VIII, bei denen genügend Material angefallen war, wurde das Br nach KAUFMANN in Pyridin abgespalten u. in den freien ungesätt. *Fettsäuren* die JZ. u. das Mol.-Gew. (durch Titration) festgestellt. Die Fraktionierung der Bromide ergab zufriedenstellende Resultate, u. nach der Abspaltung des Br nach KAUFMANN wurden 95% Ausbeute an freien Säuren erzielt. Es wurden im Fett der verschied. Barschgewebe 10% *Clupanodonsäure*, C₂₂H₃₄O₂, mit 5 Doppelbindungen, u. 3% einer *Säure* C₂₂H₃₆O₂ mit 4 Doppelbindungen, u. 50% *Oleinsäure* festgestellt. Im Fett von Barschleib u. -kopf sind Linol- u. Linolensäure nicht enthalten. Die Säurezus. des Fettes von Leib u. Kopf ist sehr ähnlich, die der Eingeweide zeigt dagegen einen geringeren Geh. an ungesätt. Verbindungen. Die Säurebromide des aus der Barschmilch extrahierten Fettes fielen durch den hohen Geh. an Br (71,51%) auf. Eine derartig große Menge an Br entspricht keiner der bekannten ungesätt. *Fettsäuren*. Offenbar hat man es hier mit einer neuen, bes. stark ungesätt. Säure, möglicherweise der homologen Reihe C_nH_{2n-2}O₂ zu tun. (Журнал Общей Химии [J. allg. Chem.] 16. (78.) 1741—52. 1946. Pskow, Pädagog. Kirow-Inst., Lehrstuhl für Chemie.) KRAFT. 7898

F. L. Breusch und E. Ulusoy, *Isolierung und Identifizierung von Fettsäuren als Bis-(p-dimethylaminophenyl)-ureide*. Zum Zwecke der Abtrennung u. Kennzeichnung von freien *Fettsäuren* in kleinen Mengen aus Neutralfett im großen Überschuß wird die durch bloßes Erhitzen der äther. Lsg. der Untersuchungssubstanz u. N.N'-Bis-(p-dimethylaminophenyl)-harnstoff leicht zu erreichende Überführung in die krist. *Fettsäureureide* herangezogen. Auf diese Rk., die vom Neutralfett nicht beeinflusst wird, sprechen die gesätt., ungesätt. u. Oxyfettsäuren an, deren Ureide durch F., Löslichkeit in Ae., Aceton, A., Äthylacetat u. sonstige Eigg. gek. werden (Einzelheiten s. Original). Es werden Arbeitsvorschriften zur direkten Abtrennung der freien *Fettsäuren* von Neutralfetten u. der *Fettsäureureide* von Lipoiden angeben. Die Einführung der Meth. in die Fettanalytik wird empfohlen. (Arch. Biochemistry 11. 489—98. Nov. 1946. Istanbul, Türkei, Univ., 2. Chem. Inst.)
TÄUFEL. 7908

B. S. van Zile, E. W. Blank und J. C. Moore, *Glycerinanalyse*. (Vgl. Oil and Soaps 19. [1942.] 180.) Da die Anwesenheit von Kochsalz bei der Best. von Glycerin nach der A.O.C.S.-Meth. mit K₂Cr₂O₇ zu hohe Werte liefert, wird in Ergänzung der Normenmeth. ein Verf. beschrieben, vor der Anwendung der Best. das Salz mit konz. H₂SO₄ zu zersetzen. (Oil and Colour Trades J. 103. 668. 30/4. 1943.)
SEIFERT. 7936

Cargill Inc., Wilmington, Del., übert. von: Sabine Hirsch, Minneapolis, Minn., V. St. A., *Gewinnung von Seife aus synthetischen Fettsäuren*. Man stellt ein Gemisch her aus 25 (Teilen) synthet. *Fettsäuren*, 15 Talgfettsäuren, 0,3 K-Palmitat u. 0,25 einer wss. KMnO₄-Lösung. Die Hälfte davon wird zu 600 (Teilen) Paraffin (F. 52—55°) bei 110° zusammen mit 3 Zn-Palmitat (I) gegeben. Dann wird Luft, welche 0,2% H₂O enthält, bei 125° hindurchgeleitet, bis die VZ. 100 beträgt. Nun wird die andere Hälfte des eingangs hergestellten Gemisches zusammen mit 3 Teilen I eingetragen u. so lange Luft eingeblasen u. erhitzt, bis die VZ. 180—200 beträgt. Beim Stehen u. Abkühlen bilden sich drei Schichten. Die mittlere Flüssigkeitsschicht enthält die synthet. *Fettsäuren*, die obere feste weiße Schicht die unverseifbaren Anteile u. die untere braune Schicht den Katalysatorrückstand. Die

(Kp. 7 61⁰) u. *Tetrahydrofurfurylalkohol* u. *Octadecylbromid* in *Äthylenglykolmonoäthyl-äther*, wobei äquimol. Mengen beider Komponenten oder ein leichter Überschuß von I angewandt wird. Die Reaktionsprodd. stellen Schaummittel dar. (F. P. 904 476 vom 20/5. 1944, ausg. 7/11. 1945. D. Prior. 29/3. 1943.)

KALIX. 7913

Centre d'Etudes pour l'Industrie, S. A. R. L., Frankreich, *Verarbeitung von Rohwachsen*. Tier. u. pflanzliche Wächse können gehärtet u. zugleich gebleicht werden, wenn man sie bei Temp. zwischen 100—200° u. Drucken von 50—100 at 3 Stdn. lang mit H₂ in Ggw. von solchen Katalysatoren hydriert, wie sie für die Hydrierung von Methanol verwendet werden, z. B. Ni, Ni + Cu oder Ni + Cr, die zusammen mit Aktivkohle auf Bimsstein oder „Tonsil“ oder „Clarsil“ niedergeschlagen u. red. worden sind. Außerdem wird dadurch ihre Absorptionsfähigkeit für Terpentinöl erhöht, wodurch diese Wächse als vollwertiger Ersatz für Carnaubawachs verwendet werden können. Man hydriert z. B. 200 g Bienenschwachs bei 150° 7 Stdn. lang mit H₂ bei 80 at Druck. Die SZ. wird dadurch von 19,5 auf 43, die VZ. von 90 auf 104 erhöht. Bei Anwendung von geringerem Druck u. kürzerer Einwirkungszeit findet nur eine Bleichung statt. (F. P. 897 018 vom 5/8. 1943, ausg. 9/3. 1945.)

KALIX. 7925

Virgili Colom, Aceites y Grasas; su extraccion por disolventes y refinacion industrial. Barcelona: Casals. 1946. Ptas 88,—.

Hell und Martinelle, Analisi degli Olii, dei Grassi e delle Cere. Triest: Ladisa. 1946. (267 S.) L. 150,—.

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

A. G. Assaf, R. H. Haas und C. B. Purves, *Eine neue Deutung der Adsorptionsisotherme für Wasser an Cellulose und die Werte über den Einfluß des Quellens und Trocknens auf die kolloide Oberfläche der Cellulose*. 3 stark gequollene Proben von Baumwoll-Linters werden in Lsgg. von Thalliumäthylat in n. Äthern mit verschied. Mol.-Vol. eingetragen. Die Methylierung der entstandenen Thalliumcellulosen mit CH₃J führt zu Prodd., deren Methoxygehalt dem Eindringungsgrad des Äthers in die Cellulosen als proportional angesehen wird. Extrapoliert man aus den Geraden für die Abhängigkeit des Mol.-Vol. vom Methylierungsgrad auf Vol.-Werte von 18 u. 35, so erhält man die betreffenden Prozentanteile der Cellulose, die theoret. für Wasserdampf u. N₂ zugänglich sind. An den gleichen gequollenen Cellulosen werden die Adsorptionsisothermen für Wasserdampf bei 20 u. 25° aufgenommen. Der Feuchtigkeitsgeh. beim 2. Wendepunkt der S-förmigen Kurve, der bei einer relativen Feuchtigkeit von ca. 50% auftritt, entspricht etwa dem nach der Methylierungsmeth., wenn man Adsorption je eines Wassermol. durch jede freie Alkoholgruppe annimmt. Dieser Teil der Isotherme wird als äquivalent mit einer monomol. Wasserschicht, welche die zugängliche Oberfläche der Cellulose vollständig bedeckt, angesehen. Der Wassergeh. beim ersten Wendepunkt der Isothermen tritt bei einer relativen Feuchtigkeit von ca. 10% auf u. beträgt ca. 1/3 des Betrages beim 2. Wendepunkt. Dies spricht neben anderen Erwägungen dafür, daß die begierige Wasseraufnahme bis zum 1. Wendepunkt (B-Punkt) hauptsächlich von dem starken Bestreben zur Bldg. von H-Bindungen mit den freien prim. alkohol. Gruppen bedingt wird. Das flache Zwischenstück der Isothermen entspricht der weniger festen H-Bindung des W. durch die sek. alkohol. Gruppen; seine Gestalt wird bei höherer Feuchtigkeit durch den Einfl. von Quellung u. Capillarkondensation bestimmt. Es werden einige physikal.-chem. Folgerungen dieser Vorstellung diskutiert, bes. daß die Wassersorptionsverhältnisse von Cellulose u. Stärke bei 80° u. höher ausschließlich durch die prim. alkohol. Gruppen zustande kommen. Bis zu 98% der Oberfläche der feuchten gequollenen Cellulose wurden durch direktes Trocknen zum Verschwinden gebracht, aber bis zu 75% bleiben durch Lösungsmittelaustausch mit A. erhalten. Die Adsorption von 6—9% W. erhöht die koll. Oberfläche der stark gequollenen Cellulose um mindestens 20%, während die Zunahme bei ungequollenen Proben das ca. 30fache beträgt. Diese Zahlen werfen ein neues Licht auf die Bedeutung des „Mercerisierungs“- oder Aktivierungsfaktors der Cellulose, der gewöhnlich zu ca. 1,5 angegeben wird. Nach dem Standardverf. der Aufnahme der Adsorptionsisothermen für N₂ bei —195,8° werden für 2 der gequollenen Celluloseproben die spezif. Oberflächen bestimmt. (J. Amer. chem. Soc. 66. 66—73. Jan. 1944. Cambridge, Mass.)

HENTSCHEL. 7954

Dynamit Akt.-Ges. vormals Alfred Nobel & Co., Deutschland, *Herstellung von Sperrholz*. Die Kombination besteht aus 3 Holzplatten, von denen die mittlere auf beiden Seiten mit einem Kunstharz mit Klebstoffeig. bestrichen ist, während die beiden äußeren Platten klebstofffrei u. nur schwach komprimiert sind. (F. P. 903 572 vom 20/4. 1944, ausg. 9/10. 1945. D. Prior. 20/5. 1943.)

KALIX. 7953

Johann Schwarz, Deutschland, *Verminderung der Brennbarkeit von Sperrholz*. Die leichte Brennbarkeit von Sperrholz wird erheblich herabgesetzt, wenn man außer der Imprägnierung mit feuerhemmenden Stoffen zwischen die einzelnen Schichten Folien aus unbrennbarem Material, z. B. *Al*, *Sn* oder *Asbest*, einlagert, die auf beiden Seiten mit Klebstoff überzogen sind. Es können hierzu die in der Sperrholzfabrikation üblichen Kaltleime oder Kunstharze verwendet werden, vorzugsweise benutzt man solche, die bei erhöhter Temp. keine Gasentw. zeigen, damit die einzelnen Schichten nicht auseinandergetrieben werden u. sich dazwischen Luftkanäle bilden. Zur Imprägnierung des Holzes benutzt man die hierfür bekannten Lsgg. von Salzen, wie Acetate, Borate u. Phosphate. (F. P. 896 990 vom 4/8. 1943, ausg. 8/3. 1945. D. Prior. 25/10. 1941.) KALIX. 7953

Zellstoff-Fabrik Waldhof, Deutschland, *Vorhydrolyse von Holz für die Cellulosegewinnung unter Verwertung des Hydrolyseextraktes*, dad. gek., daß man im Laufe dieser Hydrolyse aus der Extraktionslsg. einen Teil der in Lsg. gehenden u. sich bei der späteren Behandlung als störend erweisenden Substanzen entfernt, z. B. durch selektive Adsorption an Kohle. Man kann z. B. in der Zirkulationsleitung des Hydrolyseprod. an einer beliebigen, außerhalb des Kochers befindlichen Stelle ein Kohlefilter anbringen, in dem das Hydrolysat dann jedesmal, bevor es in den Kocher zurückkehrt, filtriert wird. Hierbei wird es von schädlichen Bestandteilen befreit u. an Hemicellulosen angereichert; es eignet sich daher bes. gut für die Hefegewinnung. Die Holzspäne, die mit einem so vorbehandelten Extrakt hydrolysiert werden, halten ihre natürlichen Farbstoffe zurück. — Die auf diese Weise abgetrennten Substanzen setzen sich aus zwei verschied. Bestandteilen zusammen, nämlich einem sauren, kohlehydratartigen u. einem arom. Körper. Jener kann mit Säure eluiert u. z. B. bei der Hefeproduktion dem angereicherten Hydrolyseextrakt zugesetzt, dieser aus dem Adsorbens mit Ae., A. usw. herausgelöst werden. Er setzt sich aus einem Harz zusammen, das *Coniferylaldehyd* enthält u. nichts mit dem frischen Holzharz zu tun hat. — Beispiele. (F. P. 906 727 vom 10/8. 1944, ausg. 17/1. 1946. D. Prior. 10/8. 1943.) DONLE. 7957

Georges Sergent, Frankreich, *Extraktion von Holzabfällen oder Sägemehlen von harzreichen Hölzern mittels konz. Alkalien bei geeigneter Temp. u. entsprechendem Druck*. Das Verf. bezweckt bes. die Entfernung des Harzes, an die sich eine Hydrolyse schließen kann, um reine Cellulose zu erhalten. (F. P. 905 951 vom 24/1. 1942, ausg. 19/12. 1945.) SCHNEDLER. 7957

Richard G. Tyler, Seattle, Wash., V. St. A., *Verarbeitung von Sulfitaublauge aus der Cellulosefabrikation*. Aus der Lauge werden zunächst Ca u. Mg durch Basenaustauscher entfernt, indem man z. B. 10% ig. Lauge mit 4,72% Ca mit 80° durch ein Rohr leitet, das mit NaCl behandeltes trockenes Amberlit-, Catex-, Resinox- oder Zeo-Carb-Harz enthält. Die Lauge wird dann bis auf einen Geh. von 45—65% an festen Bestandteilen eingedampft, worauf sich die M. ohne Schwierigkeit verbrennen läßt. Das dabei entweichende SO₂ wird aufgefangen. Der Basenaustauscher wird mit 15% ig. NaCl-Lsg. oder mit Seewasser regeneriert. (A. P. 2 392 435 vom 25.9. 1943, ausg. 8/1. 1946.) KALIX. 7963

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Deutschland, *Herstellung höherer Cyanderivate*. *Cyanäthylcellulosen* werden durch Umsetzung von *Alkalicellulose* mit *Acrylsäurenitril* (I) hergestellt. Es genügt, die Ausgangsstoffe, gegebenenfalls unter Kühlung, einfach miteinander zu mischen. An Stelle der gewöhnlichen Alkalicellulose kann man auch in üblicher Weise mercerisierte Cellulosematerialien, die noch Alkali enthalten, verwenden; sie werden nach dem Verlassen der Mercerisier-Fl. u. nach dem Auspressen durch I oder Lsgg. von I, z. B. in Dioxan, geschickt. Die gewünschte Rk. vollzieht sich dabei schon innerhalb einiger Minuten. Die entstehenden Prodd. zeichnen sich durch eine verbesserte *Affinität für Farbstoffe* aus. — Die Rohprodd. werden mit W. gewaschen u. getrocknet u. fallen dann als faserförmige, voluminöse, farblose Massen an. Je nach den Reaktionsbedingungen, dem Mengenverhältnis der Ausgangsstoffe u. der Reaktionsdauer enthalten sie mehr oder weniger Cyanäthylgruppen u. sind ihre Eigg. modifiziert. Sie sind mehr oder weniger löslich z. B. in Ameisen-, Schwefelsäure, Pyridin, Dimethyllessigsäureamid, Glykolchlorhydrin, Phenol, fl. NH₃ u. in Gemischen von Lösungsmitteln, z. B. von Ameisen- u. Essigsäure, Pyridin u. Tetrahydrofuran, Ameisensäure u. Aceton, Glykolchlorhydrin u. W., Phenol u. Benzylalkohol. Man kann sie aus ihren Lsgg. in inerten Lösungsmitteln unverändert wieder abscheiden, z. B. durch Verdünnen der Lsgg. mit Nichtlösern oder durch Eindampfen, u. auf diese Weise *Filme*, *Bänder*, *Fäden* oder *Blöcke* herstellen, die farblos sind u. erhebliche mechan. Festigkeit besitzen. Weichmachungsmittel können zugesetzt werden. — Die Prodd. sind leicht chem. modifizierbar: durch Hydrolyse mit Alkali entstehen wasserlösliche *Alkalisalze von Carboxyäthylcellulose*, die man mit Hilfe von Säuren oder Salzen mehrwertiger Metalle abtrennen oder mit Alkalisalzen fällen kann. Hydrierung führt zu *Aminopropylcellulosen*. — Außer Cellulose selbst sind auch andere höhere Polyoxyverbb.

zur Rk. mit I befähigt, z. B. die Abbau- u. Umwandlungsprodd. der Cellulose, wie *partiell alkyltierte, oxyalkylierte oder acylierte Cellulose*; dann *Polysaccharide, wie Stärke, Dextrin, u. einfache oder Mischpolymerisate, z. B. Polyvinylalkohol, Polyacrylsäureoxyäthylamid, Polyglycid usw.* — Die Menge an Alkali soll ca. 1—20%, die Temp. nicht mehr als 40° betragen. — Z. B. wird Cellulose in 18%ig. NaOH eingetaucht u. getrocknet (bis auf 32% Cellulosegeh.) u. die Alkalicellulose bei 15° während 5—10 Stdn. mit der gleichen Menge I geknetet. Dann entfernt man überschüssiges I, wäscht den Rückstand mit W. u. trocknet ihn. Die anfallende Cyanäthylcellulose enthält pro Glucosegruppe 2 Cyanäthylgruppen. — Weitere Beispiele, auch für die Umsetzung von *Stärke, Polyvinylalkohol, Dextrin, Methylxyäthylcellulose, Oxyäthylcellulose.* (F. P. 899 954 vom 22/11. 1943, ausg. 15/6. 1945. D. Priorr. 7/12. 1940 u. 16/4. 1941.) DONLE. 7971

* **Arvey Corp., Plastisches Filmmaterial.** Man bettet ein Verstärkungsgewebe aus nicht-faserigen plast. Fäden, die sich in Form eines offenen Netzes kreuzen, zwischen zwei plast. Filmen aus Celluloseacetat. Das Gewebe kann aus *Celluloseacetat* oder *Vinylidenchlorid* hergestellt sein. Das Ganze bildet eine geschichtete Filmmasse. (E. P. 569 471, ausg. 25/5. 1945.) NOUVEL. 7995

* **E. I. du Pont de Nemours & Co.,** Wilmington, Del., übert. von: **William D. White, Kenmore, N. Y., V. St. A., Herstellung eines weichen, flammenfesten, dünnen, biegsamen Schichtmaterials** aus einem Gel von regenerierter Cellulose in Schichtform unter Hindurchleiten durch eine wss. Lsg., welche 7% NH₄-Sulfamat, 1,5% Glycerin u. so viel von einer Emulsion enthält, die aus 22,7 (Teilen) Carnaubawachs, 9,7 Stearinsäure, 11,3 Morpholin, 18,2 Schellack, 2,3 monosulfonierten Alkylbenzolen u. 391 W. besteht, daß 0,5% Feststoffe darin enthalten sind. Das imprägnierte Schichtmaterial wird danach getrocknet. (A. P. 2 316 496 vom 23/7. 1940, ausg. 18/4. 1943.) M. F. MÜLLER. 7995

* **British Cellophane Ltd., Öl- und fettfeste Platten und Filme** aus einem nichtfaserigen, wasserempfindlichen Film aus organ. Material oder einer entsprechenden Platte, der an wenigstens einer Seite mit einem filmbildenden Cellulosederiv., einem in Öl unlösl., therm. härtbaren Kunstharz u. einem in Öl unlösl. Plastiziermittel (I) überzogen ist. Die Filme oder Platten dienen zum Verpacken von Speiseölen u. -fetten, Schmierölen u. fettigen Nahrungsmitteln. Als I ist ölnlösl. Phthalsäuremono- oder -di-(äther-alkohol)-ester, der im Äther-alkoholrest nicht mehr als 6 C enthält, genannt. (E. P. 570 857, ausg. 25/7. 1945.) PANKOW. 7995

La Cellophane, Frankreich, Verbesserung der Haftfestigkeit von wasserfesten Schichten auf regenerierter Cellulose. Die Haltbarkeit von hydrophoben Schichten in Form von Lackierungen oder Folien auf Schichten aus regenerierter Cellulose oder anderen Trägern aus hydrophilem Material wird bedeutend verbessert, wenn man den Träger vor der Lackierung mit einer 1—10%ig. Lsg. von *Isocyanaten* behandelt oder diese den aufgetragenen Schichten zusetzt. Die Lösungsmittel für die Isocyanate müssen wasserfrei u. den letzteren gegenüber indifferent sein, d. h. sie dürfen keine OH- oder NH₂-Gruppen enthalten. Man verwendet dazu aliph. oder arom. KW-stoffe, ihre Ester, Äther u. Halogenierungsprodd. oder Gemische davon. Als wasserfeste Schichten verwendet man solche aus Nitrocellulose, Benzylcellulose, Polystyrol, Polyvinylchlorid, Chlorkautschuk usw.; diesen können auch Wachse u. Harze zugesetzt werden. Bei Behandlung der Cellophanschicht mit der Isocyanatlsg. muß nach Vollsaugen der Folie mit der Lsg. der Überschub der Lsg. abgestrichen, die Folien in der Wärme getrocknet u. sofort darnach die 2. Schicht aufgetragen werden. Man tränkt z. B. eine Cellophanfolie mit einer 1%ig. Lsg. von *Stearylisocyanat* in Bzl., entfernt den Überschub, trocknet bei 70° u. trägt unmittelbar darauf eine Lsg. auf, die 10 (Teile) Nitrocellulose, 6,9 Dibutylphthalat, 0,5 Paraffin, 1,4 entwachstes Dammarharz, 60 Essigester, 30 Toluol u. 10 A. enthält. Dann wird bei 80—100° getrocknet. Auch nach 24std. Aufenthalt in einem Wasserbade löst sich die Oberschicht noch nicht ab, während dies ohne die Isocyanatbehandlung schon nach wenigen Stdn. der Fall ist. Es können auch *Hexyl-* u. *Toluylendiisocyanat* sowie *Äthylisocyanat* dazu verwendet werden. (F. P. 896 999 vom 4/8. 1943, ausg. 8/3. 1945. D. Prior. 4/8. 1942.) KALIX. 7995

La Cellophane, Frankreich, Verbesserung der Haftfähigkeit hydrophober Schichten auf Filmen aus regenerierter Cellulose und anderem hydrophilen Material. Man behandelt den hydrophilen Film mit einem höhermol. N.N-Alkylharnstoff oder fügt letzteren der für die Herst. des hydrophoben Films bestimmten Lsg. zu. Man verwendet hierfür z. B. N.N-Äthylharnstoff der Formel I bzw. Diäthylendiharnstoff der Formel II.



(F. P. 900 818 vom 27/12. 1943, ausg. 10/7. 1945. D. Prior. 14/1. 1943.) PROBST. 7995

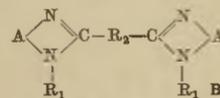
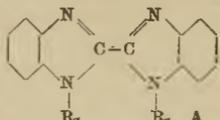
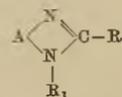
XVIII b. Textilfasern.

Henry Eyring und George Halsey, *Die mechanischen Eigenschaften von Fasern*. Quantitativ gedeutet wurde das Zug-Spannungs-Verh. von Textilien durch ein Modell mit einem viscoses Element parallel mit einer Feder u. in Serie mit einer zweiten Feder. Solch ein viscoses Element ist vom nicht-NEWTONschen Typ, wie er bei plast. Fließen verlangt wird. Die Behandlung von komplizierteren Spannungsbedingungen ergibt Gleichungen, die man am besten behandelt durch Aneinanderreihung von Elementarprozessen. (*J. appl. Physics* 17, 405. Mai 1946. Textile Res. Inst. Labor.) GOTTFRIED. 8040

D. H. Reynolds und J. A. Rich, *Untersuchung einiger mit Lack behandelte Fasern im Elektronenmikroskop*. Fasern aus einem Gewebe, das mit Lack behandelt war, wurden im Elektronenmikroskop untersucht. Ohne besondere Absicht wurden 2 Faserarten ausgewählt, an denen man die Unters. vornahm: Man setzte das Gewebe einer mechan. Zerstörung aus, bei der sorgsam chem. Zerstr. vermieden wurden. Das zerstörte Gewebe wurde elektronenopt. untersucht. Die Ergebnisse stehen in einem guten Verhältnis zu den physikal. Eigenheiten des so behandelten Gewebes. (*J. appl. Physics* 16, 263. April 1945. Dayton, O., Monsanto Chemical Co.) V. BORRIES. 8040

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Deutschland, *Reinigung von Lumpen*. Die bei der Entfettung u. Entölung von Lumpen in diesen zurückbleibenden Reste von Lösungsm. wurden bisher dadurch entfernt, daß man von unten nach oben Dampf durch das Material hindurchleitete. Es wurde gefunden, daß man dessen Einwirkungszeit auf ca. $\frac{1}{3}$ verkürzen u. die Wirksamkeit der Behandlung verbessern kann, wenn man den Dampf von oben nach unten hindurchpreßt, u. zwar so lange, bis sein Geh. an Lösungsm. ca. 1% beträgt. (F. P. 896785 vom 27/7. 1943, ausg. 2/3. 1945. D. Prior. 16/10. 1941.) KALIX. 8027

Gesellschaft für Chemische Industrie in Basel, Basel, Schweiz, *Veredlung von Faserstoffen* durch Behandlung mit Verb. der allg. nebenst. Formel, in der A einen gegebenenfalls substituierten aromat. Kern, von welchem 2 benachbarte C-Atome an die 2N-Atome des Imidazolkerns gebunden sind; R₁ Wasserstoff oder einen Substituenten, z. B. einen Alkyl- oder Aralkylrest; u. R einen Rest bedeutet, der eine ununterbrochene Kette von mindestens 4 konjugierten Doppelbindungen enthält, wobei diese Kette unmittelbar bei dem an das μ -C-Atom gebundenen C-Atom beginnt. Diese Verb. haben keinen Farbstoffcharakter, aber mehr oder weniger ausgeprägte Fluorescenz u. Affinität zu Cellulosefasern; sie verbessern den Weißgeh. ungefärbter Fasern u. die Lebhaftigkeit von Färbungen. — Es kommen in Betracht: 1. Verb., in denen R ein Aralkylrest ist, dessen Alkylbestandteil mindestens eine Doppelbindung aufweist, u. in denen die Doppelbindungen dieses Substituenten zusammen mit denen des Imidazolkerns eine ununterbrochene konjugierte Kette bilden, also z. B. Verb., die bei der Kondensation von 2-Methylbenzimidazolen mit aromat. Aldehyden entstehen; 2. Verb., in denen R einen heterocycl. Rest mit einer konjugierten Doppelbindungskette vorstellt, z. B. Dibenzimidazole der Formel A; 3. Verb. der Formel B (R₂ ist ein zweiwertiger Rest mit mindestens einer Doppelbindung, die mit den Doppelbindungen $>C=N-$ der Imidazolkerne zu einer ununterbrochenen Kette konjugiert ist), z. B. Verb., in denen R₂ gleich einer Äthylengruppe ist u. die durch Kondensation von aromat. o-Diaminen mit Malein- oder Fumarsäure oder ihren funktionellen Deriv. gewonnen werden; 4. Verb. der Formel B, in der R₂ für einen zweiwertigen aromat. oder heterocycl. Rest steht (aus aromat. o-Diaminen mit aromat. oder heterocycl. Dicarbonsäuren oder ihren Deriv. erhältlich). — Z. B. stellt man eine Lsg. von 5 (Teilen) α,β -Di-[benzimidazyl-(2)]-äthylen in 7,5 einer 30%ig. NaOH u. 87,5 A. her u. behandelt einen gebleichten Baumwollfaden 15 Min. bei 20–25° in einem



Bad (1:50), das aus einer 2%ig., 0,4 Teile der Lsg. pro Liter enthaltenden NaOH besteht, u. spült dann aus. In ähnlicher Weise kann man verwenden: 2-Styrylbenzimidazol, 1,4-Di-[benzimidazyl-(2)]-benzol, α,β -Di-[6-methylbenzimidazyl-(2)]-äthylen, 2,5-Di-[benzimidazyl-(2)]-furan, α,β -Di-[N-methylbenzimidazyl-(2)]-äthylen; auch zum Behandeln von Seidenpapier, Papierbrei, Acetatseidgeweben, Celluloseacetatspinnmassen, Viscose sowie beim Färben u. Drucken von Faserstoffen usw. (F. P. 908 852 vom 22/1. 1945, ausg. 22/4. 1946. Schwz. Prior. 29/9. 1944.) DONLE. 8027

Henkel & Cie., G. m. b. H., Deutschland, *Textilhilfsmittel* stellen die Kondensationsprodd. aus Chitosan (I) u. Aldehyden (II) dar. Das dazu verwendete I stellt man durch Desacetylierung von Chitin aus den Schalen von Krustentieren, Insektenflügeln, Hutpilzen, Ascomyceten, Phycomyceten u. Fungi imperfecti her. Als II-Komponente verwendet

man Form-, Acet-, Propion-, Crotonaldehyd, Acrolein, Glyoxal, Furfurol, Chloralhydrat, Benz-, Salicyl-, Zimt- u. Nitrobenzaldehyd, auch polymere II, wie Paraform- u. Paraldehyd u. Trioxymethylen, ferner NH₃- u. Sulfit-Additionsprodd., wie Hexamethylen-tetramin usw. Die Kondensationen werden durch Mischen von sauren Lsgg. von I mit Lsgg. von II in W. oder organ. Lösungsm bei n. Temp. durchgeführt. Hierbei bildet sich ein Gel, das zu einem Pulver getrocknet werden kann. Die Kondensationsprodd. können auch als Verdickungsmittel für Klebstoffe u. Druckfarben verwendet werden. (F. P. 904 450 vom 19/5. 1944, ausg. 6/11. 1945. D. Prior. 21/5. 1943.) KATTX. 8029

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Deutschland, *Behandlung von Textilien mit Formaldehyd* (I), gek. durch die Verwendung von aliphat. γ - oder δ -Halogencarbonsäuren als Katalysatoren. Solche Säuren, z. B. γ -Chlor- u. δ -Brombuttersäure, γ - oder δ -Brom- oder -Chlorvaleriansäuren, sind bei n. Temp. u. bei Vortrocknungstemp. nur schwach sauer; bei höheren Temp., bei denen die Bldg. von Methylcellulose erfolgt, entwickeln sie Halogenwasserstoff unter Entstehung von γ - oder δ -Lactonen, so daß sie nur kurze Zeit katalyt. wirksam sein können. — Z. B. behandelt man bei n. Temp. während 10 Min. ein Cellulosegewebe mit einem Bad, das pro Liter 200 cm³ einer wss., 30%ig. I-Lsg. u. 8 g γ -Chlorbuttersäure enthält, trocknet u. erhitzt es 5 Min. auf 130°. (F. P. 896 774 vom 27/7. 1943, ausg. 2/8. 1945. D. Prior. 2/6. 1942.) DONLE. 8029

Böhme Fettechemie G. m. b. H., Deutschland, *Schmälzmittel*. Zur Verminderung der klebenden Wirkungen der meist als fettfreie Schmälzmittel für Spinnfasern u. Fäden verwendeten Alkalilactate u. Alkaliligninsulfonate setzt man der Lsg. 10—20% ihres Gewichts an *Harnstoff* zu. Solche Gemische enthalten z. B.: 25% Na- oder K-Lactat, 20% Na-Ligninsulfonat, 30% Harnstoff, 24,5% W., 0,5% eines Netzmittels, z. B. das Na-Salz des Schwefelsäureesters von 8-n-Pentadecanol; oder: 30% Na-Lactat, 15% Na-Ligninsulfonat, 30% Harnstoff, 24,5% W., 0,5% Netzmittel. (F. P. 897 000 vom 4/8. 1943, ausg. 8/3. 1945. D. Prior. 5/11. 1942.) KALIX. 8029

Phrix-Arbeitsgemeinschaft, Deutschland, *Aviviermittel*. Das Verf. des Hauptpatents (Verwendung von Lsgg. oder Emulsionen von *Fettsäuren* aus *Kienöl* zum Avivieren von Textilien) wird in der Weise ausgeführt, daß solche Fettsäurefraktionen des Kienöls verwendet werden, die 1—80% *Harzsäuren* enthalten. (F. P. 52 714 vom 12/1. 1943, ausg. 17/5. 1945. D. Prior. 31/12. 1941. Zusatz zu F. P. 884 961; C. 1944. II. 492.) NOUVEL. 8033

Ciba Akt.-Ges., Basel, Schweiz, *Herstellung neuer acylierter Polyglykoläther*. Aliphat. Carbonsäuren, die mindestens 12 C-Atome enthalten, werden mit *Athylenoxyd* (I) bei erhöhter Temp., unter Druck u. in Ggw. von Katalysatoren derart umgesetzt, daß mindestens 2, aber weniger als 4 Moll. I auf 1 Mol. Säure einwirken. Die Rk. wird z. B. bei 120—180°, bes. bei 150—165°, durchgeführt, etwa in der Weise, daß man das I nach u. nach in das Reaktionsgemisch einführt u. den Druck der Gasphase bei 4—10 at hält. Als Katalysatoren eignen sich sowohl bas. Stoffe, z. B. Alkalihydroxyde u. Alkalisalze von Carbonsäuren (Na-Acetat, Na-Butyrat), als auch starke Säuren u. saure Salze. — Die Prodd. sind in W. lösl. oder bei 40—50° dispergierbar; sofern sie aus Säuren mit 16—18 C-Atomen herrühren, verleihen sie Cellulosefasern, bes. Kunstseide, *seidenartigen Griff*. Man kann sie als *Emulgier- u. Aviviermittel* verwenden. — Z. B. erhitzt man unter Rühren im Druckgefäß 400 (Teile) *Stearinsäure* u. 15,1 Na-Acetat auf 150° u. leitet 247,5 I derart ein, daß der Druck nicht über 6—10 at steigt. Ist kein Druck mehr vorhanden, rührt man 1 Std. weiter. Das fast farblose Prod. bildet mit W. zunächst eine viscose M., dann eine opalisierende Lösung. — Weitere Beispiele, u. a. für die Umsetzung von *Coccosäuren* oder *Ölsäure* mit I. (F. P. 912 981 vom 30/7. 1945, ausg. 26/8. 1946. Schwz. Priorr. 13/9. 1944 u. 27/6. 1945.) DONLE. 8033

Hermann Schubert, Deutschland, *Veredelung von Textilien durch Appretierung mit härtbaren, plastifizierten oder modifizierten Phenolaldehydharzen*. Man imprägniert z. B. Fasern aus regenerierter Cellulose oder Mischfasern mit einer wss. Emulsion eines solchen Harzes; man kann aber auch die Vorprodd. oder Ausgangsstoffe der Harze auftragen. Hydrophobierungsmittel u. dgl. lassen sich gleichzeitig anwenden. — Beispiele für die Behandlung mit Emulsionen nach F. P. 745 316 (C. 1933. II. 1262) zusammen mit Schwermetallsalzen (z. B. von Th) usw. (F. P. 895 061 vom 28/5. 1943, ausg. 15/1. 1945. D. Prior. 22/4. 1942.) DONLE. 8033

Roelf Adrian van Linge, Holland, *Herstellung von Appretiermitteln für Textilgut und von Klebstoffen für Preßmassen*. Man ätherifiziert oder esterifiziert Verbb. mit hohem Mol.-Gew., die freie Hydroxylgruppen besitzen, derart, daß der erhaltene Äther oder Ester noch reaktionsfähige Hydroxylgruppen aufweist, so daß die Möglichkeit besteht, daß er sich mit harzartigen Verbb. oder mit Vorkondensaten solcher harzartigen Verbb. (die ihrerseits gleichfalls mit freier Hydroxylgruppen zu reagieren vermögen) umsetzen läßt. Als Ausgangsprod. verwendet man Kohlenhydrate, bes. Stärke. Von den Harzen bzw.

von den Vorkondensaten solcher Harze wählt man diejenigen, welche in der Hitze härtbar sind. An Stelle von Harzen oder Vorkondensaten sind die Harzaufbaustoffe, z. B. Harnstoff, Thioharnstoff, ihre Homologen, Phenole, zusammen mit Aldehyden, bes. Formaldehyd, bes. brauchbar. Farbstoffe, Härtungsbeschleuniger, Weichmacher, wie Dibutylphthalat u. Triacetin, usw. können beigegeben werden. Mittel für die Verätherung u. Veresterung sind z. B. Dimethylsulfat, Äthylchlorhydrin, Acetylchlorid, Benzylchlorid u. ein Chlorid einer höhermol. Fettsäure. Man läßt z. B. 50 (Gewichtsteile) Stärke unter N₂ einige Stdn. bei ca. 90° mit 15 Benzylchlorid in Ggw. von 200 W. u. 7 NaOH reagieren. Es bildet sich eine alkal. Emulsion, in der man das benzylierte Prod. durch Ansäuern ausfällen kann. Nachdem man den gebildeten Nd. gereinigt hat, wird er getrocknet u. zerstoßen. Er enthält noch 85—90% nicht umgewandelte Hydroxylgruppen. Einer gewissen Menge der alkal. Emulsion (s. oben), die 10 benzylierte Stärke enthält, werden 4 Harnstoff, 1 Thioharnstoff u. 4 Paraformaldehyd zugesetzt, worauf man in Nähe des Kp. des Gemisches kondensiert, bis das Reaktionsprod. auf Beigabe von Säure ausfällt. Mit dieser alkal. Emulsion kann man z. B. Baumwolle imprägnieren, die man nach der Imprägnierung trocknet, durch ein Säurebad führt u. erneut trocknet u. gegebenenfalls noch auf 100—110° erhitzt, um die Widerstandsfähigkeit des Appretiermittels gegenüber W. noch zu erhöhen. (F. P. 914 624 vom 19/9. 1945, ausg. 14/10. 1946. Holl. Prior. 1/11. 1943.)

PROBST. 8033

* Ronald G. Bartlett, Aaron H. Lord, Charles A. Norris und Imperial Chemical Industries Ltd., *Mattieren von Textilstoffen*. Mattierungseffekte auf Textilstoffen aus Seide, regenerierter Cellulose, Celluloseacetat oder faserbildenden künstlichen linearen Polyamiden erzielt man durch Imprägnieren des Gutes mit der wss. Lsg. eines kationoberflächenakt. Mittels, Entfernen der überschüssigen Fl. vom Stoff durch Entwässern oder Abpressen, Eintauchen desselben in die wss. Dispersion eines Kunstharzpolymeren von hohem Mol.-Gew., das man erhält durch Polymerisieren von Methylmethacrylat, Vinylchlorid oder Styrol oder durch Zusammenpolymerisieren von zwei oder mehreren dieser Verb., abermaliges Entfernen der überschüssigen Fl. vom Stoff u. Spülen u. Trocknen wie üblich. Die Dispersion des Kunstharzpolymeren soll mit Hilfe einer anionoberflächenakt. Verb. als Dispergiermittel hergestellt werden. (E. P. 577 313, ausg. 14/5. 1946.)

RAETZ. 8023

* Rhodioceta, *Herstellung von Schrumpfeffekten auf Textilstoffen*. Schrumpf- bzw. Kreppeffekte auf Textilstoffen, wie Garne u. Gewebe, werden dadurch erzielt, daß man in diese in Verb. mit einer oder mehreren nicht schrumpfbaren Fasern, z. B. aus Celluloseacetat, durch Zwirnen, Krempeln, Wirken, Weben, Knüpfen, Kalandern usw. mindestens einen in der Hitze schrumpfbaren künstlichen Textilstoff, z. B. aus Vinylpolymeren, einführt, u. den Stoff zwecks Schrumpfung der künstlichen Faser in ungestrecktem Zustande einer Hitzebehandlung unterwirft. Ausführungsbeispiele erläutern das Verfahren. (F. P. 893 309, ausg. 19/4. 1945.)

RAETZ. 8033

Mario Calosso, Italien, *Erhöhung der Beständigkeit von tierischen, pflanzlichen und künstlichen Fasern und Geweben gegenüber Säuren, Basen und festen, flüssigen oder gasförmigen Chemikalien*. Die Ware wird in dest. W. gekocht, geseift u. gespült u. dann mit einer Imprägnierlsg. behandelt, die folgendermaßen hergestellt wird: Man gibt 125 (Teile) 36%ig., wss. Formaldehydsg. zu 100 Phenol, versetzt nach einigen Stdn. mit 2—3 verd. NaOH (18° Bé) u. 1,7 Hexamethylentetramin, kocht das Gemisch 20—30 Min., läßt es 2—3 Tage stehen, bringt mit 25 Harnstoff zum Sieden, kühlt nach völliger Auflsg. ab, gibt 0,5 Acetanilid u. 0,2 MgCl₂ zu, erwärmt auf 35—40°, fügt eine Lsg. von mit Trikresylphosphat oder dgl. plastifiziertem Polyvinylchlorid zu. Nach der Imprägnierung, die 1—48 Stdn. dauert, wird das Material bei 100—180° getrocknet. — Beispiele für die Behandlung von Baumwolle usw. (F. P. 897 430 vom 28/8. 1943, ausg. 21/3. 1945. It. Prior. 28/8. 1942.)

DONLE. 8037

E. I. du Pont de Nemours & Co., Wilmington, übert. von: Avery H. Goddin, Newark, und Norman E. Searle, Wilmington, Del., V. St. A., *Mottenbekämpfungsmittel*. Kernchlorierte Benzylphenyläther mit einem Mol.-Gew. unter 360, vorzugsweise mit einem solchen von 300±15, sind für Mottenlarven, bes. solche von *Attagenus piceus*, tödlich, jedoch unschädlich für die Farbe u. Appretur von Textilien u. ungiftig für höhere Tiere. Sie werden aus Di- oder Trichlorbenzylchlorid u. einer Lsg. von Na-Phenolaten in absol. A. durch Kochen am Rückflußkühler hergestellt. Auf diese Weise gewinnt man z. B. Dichlorbenzylphenyläther, Kp._{1,5} 115—116°, u. Trichlorbenzylphenyläther, Kp.₂ 171 bis 176°. Außerdem sind prakt. verwendbar: 2-(oder 4-)Chlorbenzylphenyl-, 2,4,6-Trichloro-tolyl-, 2,4,5-(oder 2,4,6-)Trichlorbenzylphenyl-, 2,4,6-Trichlor-2-acetylphenyl-, 2,4,6-Trichlor-4-tert.-amylphenyl- u. 2,4,6-Trichlor-β-naphthyläther. Die Verb. werden in KW-stoff-Lsgg. angewandt. (A. P. 2 392 733 vom 27/6. 1940, ausg. 8/1. 1946.) KALIX. 8063

* **Courtaulds Ltd., Alginatfäden.** Alginatfäden stellt man durch Einspinnen einer wss. Alkalinatlg. in ein Bad her, das ein unlösl. Alginat bildendes Metallsalz enthält. Man führt den Faden vor seiner vollständigen Umwandlung in das Metallalginat sofort über eine Fördervorr., auf der er mit der Salzlg. behandelt wird, wobei die völlige Umwandlung in das Metallalginat erfolgt. Nun führt man den Faden über eine andere Fördervorr., auf welcher er gewaschen oder in anderer Weise behandelt wird, dann über eine Fördervorr., auf welcher die Trocknung des Fadens erfolgt. u. schließlich zu einer Sammelvorrichtung. (E. P. 571 657, ausg. 4/9. 1945.) RAETZ. 8073

* **David McCreath und Imperial Chemical Industries Ltd., Fasern und Filme aus Algin-säure oder Alginaten.** Erzeugnisse aus Alginsäure oder Alginaten von verbesserter Festigkeit u. Beständigkeit gegen Quellen in W. erhält man durch Behandeln des Gutes mit der wss. Lsg. eines Eiweißprod. oder durch Pressen desselben in ein Koagulierbad, das gelöstes Eiweiß enthält, u. anschließendes Behandeln mit einem eiweißunlösl. machenden Mittel. Man kann dem zu behandelnden Gut auch noch andere Stoffe, z. B. Plastifizierungsmittel, einverleiben, u. man kann die Fasern vor oder nach der Behandlung zu Geweben verarbeiten. (E. P. 578 016, ausg. 12/6. 1946.) RAETZ. 8073

* **Tootal, Broadhurst Lee Co. Ltd., Stanley E. Lawton und Frederick C. Wood, Verbesserung der Eigenschaften von Folien, Filmen, Fasern und ähnlichen Stoffen aus Algin-säure oder wasserunlöslichen Alginaten.** Man imprägniert das genannte Material mit CH₂O-Harzen, z. B. mit der Lsg. eines ankondensierten, noch in W. lösl. Harnstoff-CH₂O-Kondensationsprod., trocknet u. erhitzt bis zur vollständigen Verharzung. Durch diese Behandlung werden Dimensionsänderungen, die infolge von atmosphär. Feuchtigkeit eintreten, verringert. Die Verbesserung dieser Eig. beträgt bei Verwendung von 3% Harnstoffharz das 4—5fache. (E. P. 576 101, ausg. 19/3. 1946.) NOUVEL. 8073

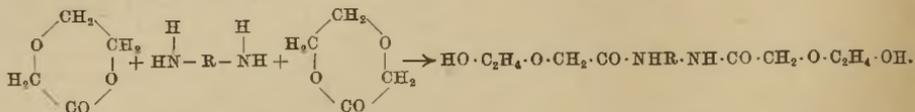
* **Imperial Chemical Industries Ltd., Unlöslichmachen von hydroxylierten Polymeren.** Hydroxylierte polymere Stoffe macht man unlösl., indem man sie bei einer Temp. von 80—160° mit einem monocycl. Harnstoff behandelt, der an jedem cycl. Harnstoff-N-Atom eine mit einem nicht höher als 210° sd. Alkohol veresterte Oxymethylgruppe gebunden enthält. So wurde eine Viscosekunstseidengarnsträhne durch Behandeln mit 1.3-Bis-(methoxy-methyl)-harnstoff unlösl. in Cuprammoniumlg. gemacht. Auch in anderer Beziehung wurde das Garn durch diese Behandlung noch verbessert, so z. B. in der Knitterbeständigkeit, der Überlegenheit in der Erlangung der Dehnbarkeit u. der verminderten Quellfähigkeit. (E. P. 575 260, ausg. 11/2. 1946.) RAETZ. 8075

Zellwolle- & Kunstseide-Ring, G. m. b. H., Deutschland, Gewinnung von verspinnbarem Eiweiß aus niederen Organismen. Zur Gewinnung homogener Proteinlgg. ohne Nebenprod. aus Hefe, Pilzen, Pilzmycel u. ähnlichen Organismen, die ohne weitere Reinigung zu Folien, Fäden u. Fasern verarbeitet werden können, wird das mit Sand zermahlene Ausgangsmaterial bei n. oder etwas erhöhter Temp. mit verd. Laugen extrahiert, die Lsg. filtriert u. daraus das Albumin mit verd. Säuren ausgefällt. Zur Extraktion verwendet man z. B. eine 0,1—0,2%ig. NaOH, zur Ausfällung z. B. verd. HCl, von der man so viel zugibt, daß die Lsg. einen pH-Wert von 4,5—3,5 erreicht. Die mit Säure nicht ausfällbaren albuminartigen Stoffe können aus der Lsg. nach irgendeinem bekannten Verf. gewonnen oder vor Beginn des erfindungsgemäßen Verf. mit W. extrahiert werden. Man läßt z. B. ein Pilzmycel gefrieren, vermahlt es mit Sand u. taut es mit warmem W. wieder auf. Dann wird es 22 Stdn. mit der 10fachen Menge seines Gewichts an 0,2%ig. NaOH von 18—22° extrahiert, wobei nur wenig gerührt werden darf. Die Lsg. wird zentrifugiert, filtriert u. mit HCl 1:3 auf einen pH-Wert von 4 gebracht, wobei die Albumine ausfallen, die abzentrifugiert u. getrocknet werden. Aus 100 g Mycel erhält man auf diese Weise 10,72 g mit Säure fällbares Albumin u. 10,45 g nicht fällbares Albumin. (F. P. 901 002 vom 6/1. 1944, ausg. 16/7. 1945. D. Prior. 8/1. 1943.) KALIX. 8079

* **Evan I. Jones, Walter A. Caldwell und Imperial Chemical Industries Ltd., Kunstfasern, -fäden, -filme und dergleichen aus Eiweißlösungen.** Die Stoffe werden durch Pressen einer Eiweißlg. in saure Salzfallbäder u. anschließendes chem. Härten hergestellt. Man führt die sich ununterbrochen vorwärts bewegendes Fasern, Fäden, Filme oder dgl. vor dem chem. Härten u. bevor man sie zusammenlaufen läßt, durch ein oder mehrere Bäder mit einer wss. Emulsion eines aliphat. Gleitmittels aus einem Öl, Fett oder Wachs, um ein Verkleben zu vermeiden. (E. P. 570 686, ausg. 18/7. 1945.) RAETZ. 8079

* **Rudolf Signer, Härten und Gerben von Kunstfasern aus albuminartiger Substanz.** Man erhöht die Festigkeit von albuminartigen Kunstfasern, indem man vor u. nach einer Streckung eine Härtung vornimmt. Der erste Härtungsvorgang erfolgt mit der alkal. Faser, während der zweite mit der neutralen oder sauren Faser durchgeführt wird. Den ersten Härtungsvorgang bewirkt man mit Hilfe von gasförmigen Härtungsmitteln, w.e gasförmigem HCHO, u. den zweiten mit Hilfe von fl. Härtungsmitteln, wie Chromalaun. (E. P. 570 572, ausg. 12/7. 1945.) RAETZ. 8079

Deutsche Hydrierwerke Akt.-Ges., Deutschland, *Herstellung von Polykondensationsprodukten*. Man setzt zunächst cycl. Ester von Oxyalkoxyessigsäuren mit Diaminen zu amidgruppenhaltigen Glykolen um u. kondensiert diese dann mit bifunktionellen esterbildenden Verbb., wie Dicarbonsäuren u. ihren funktionellen Derivv., Diisocyanaten usw. Geeignete cycl. Ester sind β -Oxyäthoxyessigsäurelacton (I), γ -Oxypropyloxyessigsäurelacton u. Oxyalkoxyessigsäurelactone, in denen die Methylengruppen teilweise durch Methylreste substituiert sind. An Aminen bevorzugt man aliphat. Diamine, die mindestens 4 C-Atome enthalten u. deren KW-stoff-Reste durch Heteroatome, wie O oder S, bzw. Heteroatomgruppen unterbrochen sein können. In der 1. Stufe kondensiert man im allg. 1 Mol. Diamin mit 2 Moll. Lacton, z. B.:



Zweckmäßig wird in einem höchstens bei 200°sd. Lösungs- oder Verdünnungsmittel, wie Toluol, Xylol, Dekahydrondaphthalin, gearbeitet. — Bei der 2. Stufe (Veresterung) verwendet man äquimol. Mengen des Reaktionspartners u. ebenfalls ein Lösungsm., wie Toluol usw. Das Reaktionswasser kann laufend abdest. werden. Man kann zunächst bei Temp. bis 220° ein Primärkondensat u. dann bei 240—300° ein Superpolymeres erzeugen. O₂ wird durch einen Strom von N₂, CO₂ oder dgl. ferngehalten. — Die Prodd. sind in der Kälte feste, wachsartige u. formbare Stoffe. — Z. B. läßt man in eine Lsg. von 36 (Teilen) Hexamethyldiamin in 200 Xylol unter Rühren bei 120° 62 I eintropfen. Dann erhitzt man 12 Stdn. unter Rückfluß zum Sieden, verjagt Xylol, nimmt den Rückstand in A. auf, setzt Ae. zu. Es fällt N.N'-Di-(β -oxyäthoxyacetyl)-1.6-hexamethyldiamin (II), F. 92—93°, aus 80 (Teile) II werden mit 36,5 Adipinsäure unter N₂ bei n. Druck 3 Stdn. auf 170—180°, dann bei 1 mm Hg 5 Stdn. auf 220° erhitzt. *Wachsartiges Prod.*, das nach mehrstd. Erhitzen auf 250—270° bei 0,5—1 mm Hg in geschmolzenem Zustand zu Fäden gesponnen werden kann. — Ein weiteres Beispiel für die Kondensation von II mit Hexamethyldiisocyanat. (F. P. 895 603 vom 17/6. 1943, ausg. 30/1. 1945. D. Prior. 21/7. 1942.) DONLE. 8081

Zellwolle- und Kunstseide-Ring G. m. b. H., Deutschland, *Herstellung von geformten Gegenständen, wie Fäden, Fasern, Haaren, Bändern, aus superpolyamidartigen Kondensationsprodukten*. Man erhält Erzeugnisse von erhöhter Kaltdehnbarkeit, wenn man von Mischkondensaten ausgeht, die zu einem überwiegenden Teil aus einem Polyamid von definierter Konst. u. zu einem mehr oder weniger geringen Teil aus anderen Bestandteilen sich zusammensetzen. Der Anteil des definierten Polyamids kann z. B. 75—99% betragen. — Ein Prod. aus 80% Polyhexamethylenadipinsäureamid u. 20% ϵ -Aminocapronsäurepolyamid (I) wird aus der Schmelze durch Düsen von 2 mm Durchmesser versponnen. Der Durchmesser der Fäden beträgt nach dem Erkalten ca. 1 mm u. wird durch Kaltdehnung um 450% auf 0,2 mm vermindert. *Borsten* für die Herst. von Bürsten u. dgl. — Eine Lsg. eines Prod. aus 75% I, 15% Hexamethyldiisocyanat-Tetramethylenglykol-Polyurethan u. 10% Polyoktamethylenmethyladipinsäureamid in HCOOH liefert einen viscosen, um 300% dehnbaren Film. — Weitere Beispiele. (F. P. 895 906 vom 28/6. 1943, ausg. 7/2. 1945. D. Prior. 20/6. 1942.) DONLE. 8081

* Imperial Chemical Industries Ltd. und Leslie Lehen, *Imprägnierung von synthetischen linearen Polyamidfasern*. Man imprägniert die gereckten oder ungereckten Fasern mit Lsgg. von alkal. kondensierten Phenol-CH₂O-Harzen in inerten Lösungsmitteln, entfernt überschüssiges Harz von der Oberfläche der Fasern, streckt die Fasern, falls sie noch nicht gereckt waren, in kaltem Zustande u. erhitzt, bis das Harz polymerisiert ist. (E. P. 576 102, ausg. 19/3. 1946.) NOUVEL. 8081

Callender-Suchy Developments Ltd. und Charles T. Suchy, *Elektrolytische Metallablagerung auf nichtleitendem Stoff*. Nylongarn u. -gewebe metallisiert man, indem man das Gut zunächst in eine Lsg. eintaucht, die eine Silberverb. u. ein Reduktionsmittel enthält, seine äußere Oberfläche alsdann im wesentlichen nichtleitend macht, während sein inneres Gefüge elektr. leitend bleibt, u. auf ihm schließlich das Metall auf elektrolyt. Wege niederschlägt. (E. P. 576 875, ausg. 24/4. 1946.) RAETZ. 8081.

Fritz Friedmann, Kleine Textilkunde. 2., verb. Aufl. Frauenfeld: Huber. 1946. (132 S.) 8°. sfr. 4.50.

XIX. Brennstoffe. Erdöl. Mineralöle.

E. v. Szádeczky-Kardoss, *Altersverschiedene Durittypen und paläobotanische Entwicklung der Geschlechtszellen*. Der mikropetrograph. Vgl. der Durite verschiedenen Alters zeigt eine allmähliche Veränderung ihrer Geschlechtszellenexinen, u. zwar nehmen die

Größen der Sporen bzw. Pollenkörner während der aufeinanderfolgenden geolog. Zeiten allmählich ab, ihre Beweglichkeiten aber zu. Diese Größenverminderung der Sporen u. Pollenkörner ist eine mit der Veränderung der Befruchtung bzw. Blütenbestäubung parallele Erscheinung: Bis zum Karbon herrschte im Pflanzenreich, bes. bei Pteridophyten, die Befruchtung im W. vor, bei den während des Mesozoikums führenden Gymnospermen war die Windbestäubung vorherrschend, während seit der Oberkreide die führenden Angiospermen durch Insekten bestäubt wurden. Die wesentlichsten *genetischen Durittypen* sind: 1. Saprolit. Durite, die aus plankton. Lebewesen u. eingeschwemmten oder eingewehten feinsten organ. Bestandteilen (z. B. Sporen, Pollen) unter Wasserbedeckung entstanden sein können. Hierher dürften außer den meisten Boghead- u. Kennelkohlen wahrscheinlich auch gewisse durit. Streifen von Stein- u. Braunkohlen gehören. 2. Humolit. Durite, entstanden aus Bitumen-, bes. aus harzreichen Holz- u. Rindenteilen u. im Wasserniveau gebildeter Torfe. Solche Typen wurden in ungar. tert. Braunkohlen beobachtet. 3. Liptobiolit. Durite, die sich durch nachträgliche Anreicherung der bituminösen Gemengteile infolge Zerstörung der humosen-vitrit. Bestandteile durch Atmosphärien, also meist in trockenerer Umgebung, bildeten. Ein Teil der Steinkohlenduritstreifen u. der braunen bituminösen Braunkohlenschichten dürfte hierher gehören. 4. Die zur Zeit fraglich erscheinenden syneret. Durite, die durch nachträgliche Trennung der leichterbeweglichen koll. Huminstoffen von den bituminösen Gemengteilen unter Druck entstanden sein sollen: Die ersten könnten Vitrit, die letzteren aber Durit gebildet haben. Neben diesen genet. Typen sind auf Grund der Altersverschiedenheit etwa die folgenden *paläobotan. Durittypen* zu unterscheiden: 1. Karbondurite, die meist Pteridophyten-Pteridospermen-Sporendurite darstellen u. liptobiolit., saprolit. oder anderer Entstehung sein können. 2. Mesozoische u. tert., meist bitumen-(harz-)reiche Gymnospermenholz- u. Peridurite, die zum Teil n. humolit. Torfbildungen sind. (Kgl. ung. Palatin-Joseph-Univ. techn. u. Wirtschaftswiss., Fak. Berg-, Hütten- u. Forstwes. Sopron, Mitt. Berg- u. hüttenmänn. Abt. 15. 323—29. 1943.) WÜRZ. 8124

E. O. Buck, *Felduntersuchungen des Gases geben Unterlagen für seine Verarbeitung*. Die Best. des Benzinger. nasser Gase, bes. die für die maximale Kondensation erforderlichen Druck- u. Temperaturbedingungen unmittelbar am Bohrloch sind für die Projektierung der Benzingerinnungsanlagen am günstigsten. (Oil Weekly 100, Nr. 13. 15—17. 3/3. 1941.) LECKE. 8146

J. A. Campbell, *Demonstration der Gesetze von Raoult und Dalton in der Dampfdruckapparatur*. Vf. erläutert die zum Verständnis der Benzinrentfernung aus Naturgas erforderlichen Gesetze von RAOULT u. DALTON an Hand der dem Praktiker geläufigen REID'schen Dampfdruckbombe ohne Verwendung von mathemat. Formeln. (Petrol. Engr. 10. 98—98. Sept. 1939.) LECKE. 8186

Fluor Corporation, Ltd., übert. von: Arthur J. L. Hutchinson und Ira C. Bechtold, Los Angeles, Calif., V. St. A., *Gasreinigung*. Brengasgemische, wie Naturgas u. Gase von Ölraffinerien, werden hydratisiert u. gleichzeitig u. wiederholt mit einem fl. Reagens besprüht. Als Sprüh-Fll. zum Beseitigen der sauren Bestandteile dienen Lsgg. von Soda, aufgeschlämmte Metallhydroxyde, bas. oder freie Salzlsgg. u. Amine, wie Mono-, Di- u. Triäthylamin. Durch das Hydratisieren werden die Gase mindestens zum Teil in feste Form übergeführt. Die umgewandelten Verunreinigungen werden von den hydratisierenden KW-stoffen getrennt u. die Wasch-Fl. regeneriert. Das Verf. ist in mehreren Beispielen skizziert. (A. P. 2 375 560 vom 27/10. 1941, ausg. 8/5. 1945.) HOLM. 8165

Girdler Corp., übert. von: Robert M. Reed, Louisville, Ky., V. St. A., *Antischaummittel für Aminlösungen*, welche bei der Gasreinigung verwendet werden, bestehend aus Oleylalkohol (I), welcher in 10—15 Teilen pro Mille zugegeben wird. — Z. B. verwendet man eine Monoäthanolaminslg. mit 15 I pro Mille zur Entfernung von H₂S u. CO₂ aus Naturgasen. (A. P. 2 390 899 vom 11/8. 1943, ausg. 11/12. 1945.) M. F. MÜLLER. 8165

Rütgerswerke Akt.-Ges., Deutschland, *Gewinnung gereinigter Phenole aus Lignit-Teer*. Nach dem Verf. des Hauptpatents wird ein Gemisch von Rohphenolen, das wasserhaltig sein kann u. (durch Eindampfen der alkal. Lsg., bis sie klar geworden ist) von Neutralölen u. anderen Begleitstoffen befreit u. durch Fällung der Phenolatlaugung mit CO₂ isoliert worden ist, einer Vakuumdest. bei höchstens 120° unterworfen, während jede andere Reinigungsmaßnahme unterlassen wird. Man gelangt zu einer noch weitergehenden Reinigung der Lignitphenole, indem man die Phenolatlaugung zweckmäßig im Vakuum, soweit eindampft, bis ihre D. ca. 1,215—1,225 beträgt u. dabei eine Maximaltemp. von 120° oder besser 100° einhält. Dann wird die Laugung durch Zugabe von W. wieder zu etwa hrer ursprünglichen D. (1,175) verd., bevor sie mit CO₂ gefällt wird. Die Maximaltemp.

bei der Vakuumdest. der gefällten Rohphenole soll gleichfalls 100° nicht überschreiten, u. zwar an keinem Punkt der Apparatur. — Beispiele. (F. P. 53 386 vom 1/3. 1944, ausg. 17/10. 1945. D. Prior. 1/4. 1943. **Zusatz zu F. P. 883 346; C. 1944. I. 774.**) DONLE. 8179

American Cyanamid Co., New York, N. Y., übert. von: **Robert B. Booth**, Springdale, Conn., V. St. A., *Bohrflüssigkeit*. Um die Viscosität von Bohrrfl. für Öl-, Gas- u. andere Bohrungen, wie verdickte wss. Tonaufschlämmungen herabzusetzen, werden den bekannten Alkaliphosphaten in W. lösl., nicht dissoziierende N-haltige organ. Verbb., die eine Säuregruppe, eine Alkylaminogruppe, ferner H oder eine Alkylgruppe enthalten, zugesetzt, die Mischung eine Zeitlang verrührt u. durch ein Sieb gegossen. (A. P. 2 375 616 vom 19/12. 1941, ausg. 8/5. 1945.) HOLM. 8191

Allied Chemical & Dye Corp., New York, übert. von: **Lawrence H. Flett**, Hamburg, N. Y., V. St. A., *Behandlung von Erdölbohrungen*. Zwecks Entfernung der den Ölzufluß verstopfenden Kalkansätze innerhalb oder in der Umgebung von in ihrer Ergiebigkeit nachlassenden Bohrungen in kalkigen Erdölschichten, werden wss. Lsgg. von Sulfonsäuren oder Schwefelsäureestern, die eine Alkylgruppe mit 10—16 C-Atomen enthalten, eingeführt. Ein H₂SO₄-Zusatz erhöht die lösende Wirkung. (A. P. 2 338 282 vom 20/5. 1939, ausg. 4/1. 1944.) FALKENSTEIN. 8191

Standard Oil Development Co., Del., übert. von: **Newton B. Dismuker**, Houston, Tex., V. St. A., *Säurebehandlung von Ölbohrlöchern*. Bohrlöcher in Kalkstein, Dolomit u. anderen Carbonate enthaltenden Schichten werden mit HCl behandelt; wenn erforderlich, kann mit einer stärkeren HCl nachbehandelt werden. Dann wird eine Säure mit geringerer Ionenkonz., wie Gemische von Mono- u. Dichloressigsäure, verwendet. Die Reaktionsprodd. werden nach jeder Säurebehandlung entfernt. Die capillaren Zuführungskanäle für das Öl werden dadurch vergrößert. Der ausgespülte Säureschlamm wird ausgewaschen. (A. P. 2 358 562 vom 8/12. 1941, ausg. 19/9. 1944.) HOLM. 8191

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Deutschland, *Durchführung katalytischer Gasreaktionen*. Das Verf. des Hauptpatents (Spaltung von KW-stoff-Olen in einem Rohr, durch das man den Kontakt hindurchleitet, wobei der obere Teil des Rohres als Reaktionszone u. der untere als Regenerationszone für den Katalysator dient) wird in der Weise abgeändert, daß die Rk. im unteren Teil des Rohres u. die Regenerierung des Katalysators im oberen Teil vorgenommen wird. Diese Arbeitsweise bietet den Vorteil, daß die Ausbeuten gesteigert u. die Wirksamkeit u. Lebensdauer des Katalysators erhöht werden. — Zeichnung. (F. P. 52 795 vom 15/3. 1943, ausg. 1/6. 1945. D. Prior. 24/2. 1942. **Zusatz zu F. P. 858 557; C. 1941. I. 3643.**) NOUVEL. 8197

Clement S. Clarke, Shreveport, La., V. St. A., *Behandlung von Kohlenwasserstoffen, besonders thermische Spaltung von Kohlenwasserstoffen*. Die Stärke eines Teils des unter Druck stehenden fließenden Stromes fl. KW-stoffe wird auf ein Bruchteil herabgesetzt, um seine Schnelligkeit u. Umlaufgeschwindigkeit zu erhöhen. Man führt dann einen Katalysator ein u. mischt ihn mit dem red. Teil des Stroms in einer ringförmigen Zone, die den Strom umgibt. Der Katalysator besitzt ein vom KW-stoff verschied. spezif. Gewicht u. der homogene Zustand des Gemisches wird dadurch aufrechterhalten, daß die Stärke des Stromes an den Stellen herabgesetzt wird, an denen die Fließrichtung wechselt. — 2 Blatt Zeichnung. (A. P. 2 326 438 vom 20/12. 1940, ausg. 10/8. 1943.) M. F. MÜLLER. 8197

Aktiebolaget Separator Nobel, Schweden, *Gewinnung von Paraffinschmierölen mit niedrigem Stockpunkt und abgeflachter Temperatur-Viscositätskurve* aus Mineralölen, ihren Fraktionen, Rückständen, Umwandlungsprodd. usw., die sich aus bei n. Temp. festen Paraffinen, bei n. Temp. fl. Paraffinen u. cycl. Verbb. zusammensetzen. Das mit einem selektiven Lösungsm. versetzte Destillationsprod. wird auf eine Temp. abgekühlt, bei der der Hauptteil der Paraffinbestandteile ausfällt, während die cycl. Anteile gelöst bleiben; der Paraffinanteil wird dann abgetrennt, in eine feste u. eine fl. Phase zerlegt (vorzugsweise durch Temperaturänderung), u. zwar unter Zufügung eines Lösungsm., das die bei n. Temp. fl. Paraffine, aber nur in geringer Menge die bei n. Temperatur festen Paraffine löst u. die fl. Phase durch Filtrieren, Zentrifugieren oder Dekantieren in zwei Prodd. trennt, deren eines den Hauptteil der festen, deren anderes vorwiegend die bei n. Temp. fl. Paraffine enthält. Die Verfahrensbedingungen werden so gewählt, daß die fl. Phase in der 2. Verfahrensstufe so geringe Mengen an bei n. Temp. festen Paraffinen aufweist, daß sie ohne Entparaffinierung ein Schmieröl von gutem Stockpunkt liefert. Das selektive Lösungsm., das in der 1. (u. 2.) Stufe verwendet wird, ist ein asphaltlösender Halogen-KW-stoff, z. B. Dichloräthan; in der 2. Stufe wird außerdem ein Lösungsm. von geringer Polarität, z. B. Erdölbenzin, benutzt, das die fl. Paraffine gut, die festen schlecht löst. Die selektive Lösungsmittelkomponente, die bei der 3. Stufe (fraktionierende Dest.) anfällt, kann ganz oder teilweise in den früheren Stufen wieder verwendet werden. Die fl. Paraffine werden zur Herabsetzung des Stockpunktes mit cycl. KW-stoffen aus der 1. Stufe versetzt; auch können sie in mehrere Schmierölfractionen

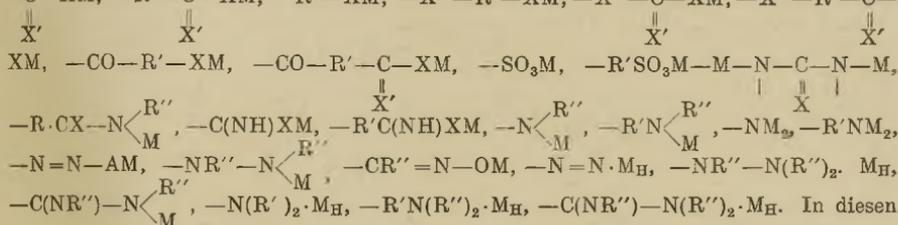
nen zerlegt werden. (F. P. 906 466 vom 10/7. 1944, ausg. 8/1. 1946. Schwed. Prior. 18/6. 1943.)

DONLE. 8221

Sun Oil Co., Philadelphia, übert. von: **John Harold Perrine**, Prospect Park, Pa., V. St. A., *Herstellung von Schmiermitteln*. Die aus den asphaltartigen Rückständen der Erdöldest. als Na-Salze erhaltlichen cycloaliph. Säuren, deren Gemisch den Kp.₂ 125 bis 330° u. den F. -50° hat u. durch die allg. Formel C_nH_{2n-x}O₂ (n = 13-30, x = 4-10) gek. ist, werden mit Harnstoff in Amide verwandelt u. dann mit Cl₂ oder Br₂ halogeniert. Die Amide werden erhalten, indem man 1 Mol Harnstoff mit 2 Mol Säuren, SZ. 170, ca. 15 Stdn. im Bombenrohr auf 150-200° erhitzt. Sie werden dann in CCl₄ gelöst u. in die Lsg. bei 20-30° u. 1-3 at Druck auf 1 Mol Säure 1-3 Atome Cl₂ oder Br₂ eingeleitet, wobei Fe oder J als Katalysator angewandt wird. Die Reaktionsprodd. sind hochviscose Fl. oder feste Stoffe, die in KW-stoffen, Bzl., Aceton u. CCl₄ lösl. sind. Ihr Kp. liegt um ca. 50° höher als der der als Ausgangsprodd. verwendeten Säuren (Kp.₂ 175-380°, Zers. oberhalb 300°). (A. P. 2 394 871 vom 3/7. 1943, ausg. 12/2. 1946.)

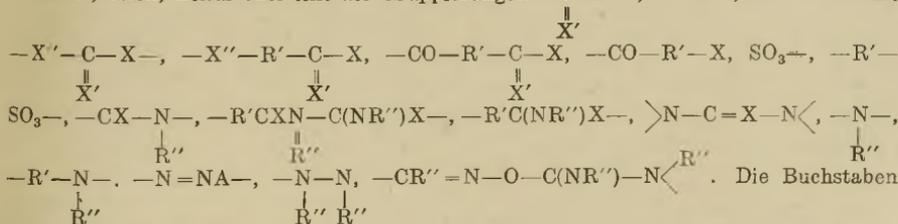
KALIX. 8223

Socoyn-Vacuum Oil Co. Inc., übert. von: **Orland Morrece Reiff**, V. St. A., *Verbesserung der Eigenschaften von mineralischen Schmierölen, Isolierölen und dergleichen durch Zusatz von öllösl. Organometallverb.*, welche wenigstens zwei alkylsubstituierte aromat. Ringe enthalten, die durch ein oder mehrere Schwefel-, Selen- oder Telluratome miteinander verbunden sind. a) Die Metallbindung in wenigstens einem Substituenten der aromat. Ringe wird durch folgende Gruppierungen wiedergegeben: -OM, -SM, -SeM, -TeM, -C-XM, -R'-C-XM, -R'-XM, -X''-R'-XM, -X''-C-XM, -X''-R'-C-



In diesen Formeln bedeutet M ein Metall, R' ist eine Aralkyl-, Alkyl- oder Arylgruppe, R'' ist H oder eine Alkyl- oder Arylgruppe, X, X' u. X'' bedeuten O oder S. A steht für die Gruppierung -X-, -NR''-, -CX'X- oder -SO₃. M_H ist eine Mineralverb. eines

Metalles. - b) Die Organometallverb. besitzt wenigstens eine Gruppierung von der nebenst. Formel, worin T ein aromat. Ring, R der Alkylrest von höhermol. aliph. KW-stoffen, welche zum Öllöslichmachen der Verb. dienen, u. ZM eine metallhaltige Gruppierung ist. M ist ein Metall, u. Z bedeutet Schwefel, Selen, Tellur oder eine der Gruppierungen -C-X-, X-R-, -X''-R'-X,

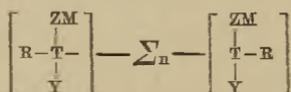


R, R'', X, X', X'' u. A haben die unter a) vorbezeichnete Bedeutung, Y ist H, OH, eine Ester-, Keto-, Alkyl-, Alkylschwefel-, Aryloxy-, Aldehyd-, Thioaldehyd-, Aldimin-, Oxim-, Amid-, Thioamid- oder Carbamidgruppe, ferner ein Alkyl-, Aryl- oder Aralkylrest, ein Halogen, eine Nitrosogruppe, eine Aminogruppe, eine Nitrosamin-, Amidin- oder Imino-

gruppe, eine N-Sulphydrylgruppe, eine Diazogruppe, eine Hydrazingruppe oder ein Cyanrest, ein Azoxy-, Azo- oder Hydrazorest. Z ist Schwefel, Selen oder Tellur. n ist eine ganze Zahl von 1-4. c) Die Organometallverb. besitzen wenigstens einmal die Gruppierung der nebenst. Formel, in welcher T u. R die unter b) angegebene Bedeutung besitzen. Y ist H, OH, eine Ester-, Keto-, Aldehyd-, Oxim-, Amid- oder Carbamidgruppe, ferner eine Aralkyl-, Aryl- oder Alkylgruppe, ein Alkylrest, ein Aryloxyrest, ein Halogen, eine Nitroso-, Amino-, Nitrosamin-, Amidin- oder Imino-

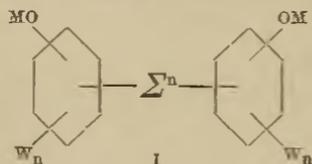
gruppe; sowie eine N-Sulphydrylgruppe, eine Diazogruppe, ein

Hydrazinrest, eine Cyan-, Azoxy-, Azo- oder Hydrazogruppe. b ist die Anzahl der Substituenten Y u. steht für 0 oder eine ganze Zahl. d ist H oder ein Metall. M , Z u. n haben die vorher angegebene Bedeutung. Die Organometallverb. ist z. B. ein Metallsalz einer oxyaromat. Carbonsäure, in welcher wenigstens zwei aromat. Ringe wenigstens durch ein Schwefelatom miteinander verbunden sind. — Das Metall ist z. B. Sn, Al, Zn, Cr, Co, Ni oder Mo. Es sind noch zahlreiche andere Metalle aus der 1.—8. Gruppe des Period. Syst. genannt. — Für die Bldg. der Metallalkylarylsulfide sind bes. die seltenen Erden genannt, bes. Cer u. Yttrium, sowie ein Gemisch von Praseodym, Neodym, Samarium, Holmium, Erbium, Thallium u. Lutecium, Europium, Gadolinium, Terbium, Dysprosium. — Das allg. Verf. der Herst. von Mono- u. Polysulfiden der alkylierten Arylmetallverb. besteht darin, daß ein Schwefelhalogenid zunächst auf die alkylierte Arylverb. einwirkt unter Bldg. eines geschwefelten Kondensationsprod., welches von der freigewordenen HCl durch Waschen befreit wird. Darauf läßt man ein Alkalimetall in Form einer Lsg. des Metalles oder als Alkoholat einwirken zwecks Einführung des Alkalimetalles in den organ. Komplex. Man erhält die entsprechenden Verb. eines mehrwertigen Metalls durch doppelte Umsetzung mit einer alkoh. Lsg. alkohollösl. Salzes von dem gewünschten Metall. Verwendet man zur Einführung der Schwefelatom Schwefeldichlorid, so erhält man ein Monosulfid oder polymere Verb. davon. Schwefelmonochlorid gibt das entsprechende Disulfid oder Polymere desselben. Bei Verwendung eines Gemisches von Schwefelmono- u. Schwefeldichlorid entsteht ein Gemisch von Sulfiden. Elementarer Schwefel kann als Kondensationsmittel verwendet werden, um ein vielseitiges Gemisch dieser Verb. zu erhalten, was aber nicht bevorzugt ist außer zur Herst. von Sulfiden von Arylaminen u. ähnlichen Substanzen mit geschwefeltem Arylring ohne Bldg. der Gruppierung $N=S$. Bei Verwendung von Alkalipolysulfiden oder von Alkyltetrasulfiden auf eine Verb. mit einer Bisulfidkette entstehen geschwefelte Derivv. mit einem hohen Schwefelgehalt. Diese können auch hergestellt werden durch Red. der Disulfidverb. zu Mercaptanen u. durch Einw. von Schwefeldichlorid auf dieses Mercaptan. — In jedem Fall wird das Prod. zunächst geschwefelt u. dann erst der mehrwertige Metallrest eingeführt mit einer Ausnahme, wo eine Alkaliverb. einer alkylierten aromat. Substanz vorliegt, welche das Alkali in bezug auf die Menge des Schwefelchlorids u. auf die Menge des Chlorids des einzuführenden mehrwertigen Metalls in stöchiometr. Mengen enthält. In diesem Falle kann man das Metallchlorid zuerst reagieren lassen u. danach das Schwefelchlorid, um



zu dem Salz des mehrwertigen Metalls mit der Schwefelverb. zu gelangen. — Die der allg. nebenst. Formel entsprechenden Verb., worin T ein mono- oder polycycl. Ring ist, welcher gegebenenfalls einen oder mehrere Substituenten Y enthält, dienen in erster Linie als Oxydationsschutzmittel. In diesen Verb. enthält der Alkylsubstituent R wenigstens 10 C-Atome.

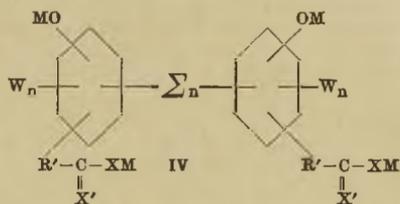
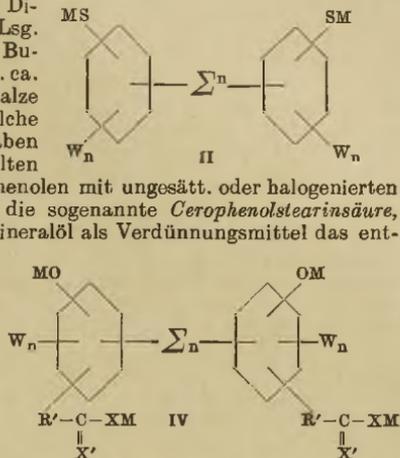
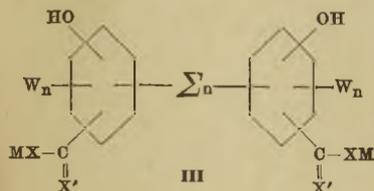
Zu ihrer Herst. werden alkylsubstituierte aromat. oder hydroaromat. Verb. zunächst mit Schwefelchloriden sulfidiert u. danach in die Verb. des mehrwertigen Metalls übergeführt. Wenn es sich aber darum handelt, diese Verb. für weitere Verwendungszwecke geeignet zu machen, dann müssen in den aromat. Ring noch höhermol. Alkylgruppen eingeführt werden. Hierfür sind z. B. die KW-stoff-Reste von Petrolwachs oder von ähnlichen hochmol. aliphat. KW-stoff-Verb. geeignet. Gegebenenfalls werden diese Wachs-KW-stoff-Ketten in mehrere aromat. Ringe, z. B. über die entsprechenden Alkylchloride nach FRIEDEL-CRAFTS eingeführt. Z. B. geht man dabei aus von chloriertem Paraffinwachs, welches 10—16 Chloratome im Mol. enthält. — Eine Verb. von der allg. Formel I, worin W



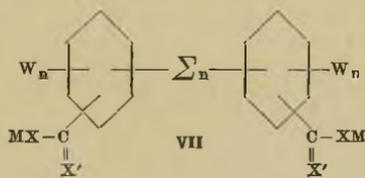
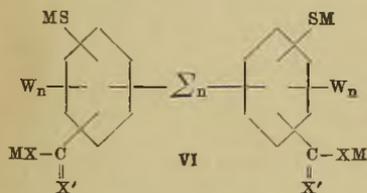
der Wachs-KW-stoff-Rest u. $n = 1-4$ ist, wird hergestellt durch Einw. eines Schwefelhalogenids auf eine alkylierte aromat. Oxyverb., wobei ein Mono- oder Polysulfid entsteht. Zur Gewinnung des Monosulfids kondensiert man 1 Mol eines alkylierten Phenols mit 0,5 Mol SCl_2 in Ggw. von CS_2 , Bzl., Chlorbenzol oder Äthylendichlorid als Lösungsmittel. Das Disulfid wird mit 1 Mol Alkylphenol, 0,5 Mol SCl_2 u.

Lösungsm. erhalten. Darauf wird das H-Atom der phenol. OH-Gruppe zunächst durch ein Alkalimetall ersetzt u. danach dieses durch das gewünschte mehrwertige Metall. — Läßt man Alkalipolysulfide oder ein Alkyltetrasulfid auf die mit SCl_2 hergestellte Disulfidverb. einwirken, so entsteht eine Trisulfid- oder Tetrasulfidkette. Hierfür verwendet man z. B. 1 Mol Alkylphenolbisulfid, 1 Mol Äthyltetrasulfid u. ein Lösungsm., z. B. CS_2 oder Äthylendichlorid. — Die Metallsalze der entsprechenden alkylierten Thiophenol-sulfide von der allg. Formel II werden aus dem freien Sulfid durch Behandlung mit P_2S_5 u. durch weitere Umsetzung, wie vorher beschrieben, erhalten. — Das Zinnsalz einer Verb. von der allg. Formel III wird in folgender Weise hergestellt: 100 (Ge-

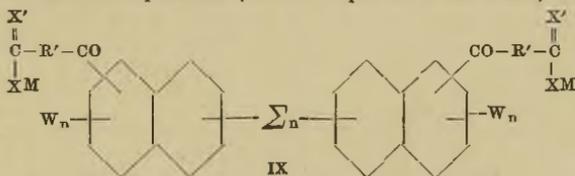
wichtsteile) des *Na-Salzes einer wachsalkylierten Phenolcarbonsäure* werden mit 300 Mineralöl verrührt u. mit 100 Butanol verdünnt. Dazu werden bei ca. 38° 9,8 SCl langsam zugegeben unter Bldg. des entsprechenden Disulfids. Um die Sn-Verb. herzustellen, wird eine Lsg. von 14 Gewichtsteilen wasserfreiem SnCl₂ in 50 Butanol mit der stöchiometr. Menge der Disulfidverb. ca. 1 Stde. unter Rückfluß gekocht. — Die Metallsalze von wachsalkylierten Oxyarylsulfiden, welche einen aliph. Säuresubstituenten besitzen, haben die allg. Formel IV. Diese Verb. werden erhalten durch Umsetzung von wachsalkylierten Phenolen mit ungesätt. oder halogenierten aliph. Säuren. Dabei entsteht zunächst z. B. die sogenannte *Cerophenolstearinsäure*, welche als Na-Salz mit SCl in Ggw. von einem Mineralöl als Verdünnungsmittel das ent-



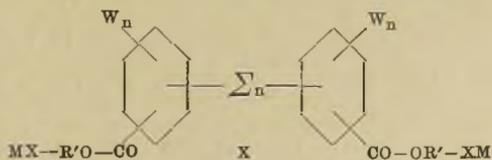
sprechende *Disulfid* liefert. Mit wasserfreiem SnCl₂ entsteht daraus das Sn-Salz. — Geht man von der entsprechenden Thiophenolcarbonsäure aus, so erhält man die Mercaptoverb. der allg. Formel VI. — Ersetzt man in der mit einem höhermol. Wachsalkyrest substituierten Phenolcarbonsäure die phenol. OH-Gruppe durch H, so kommt man zu



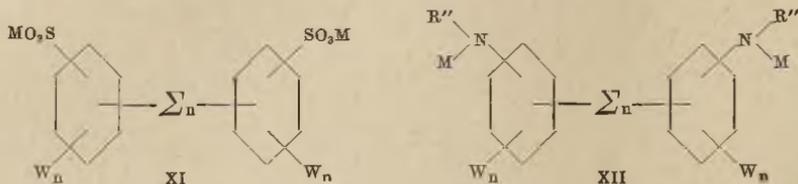
der entsprechenden substituierten Benzolcarbonsäure, welche als *ceroaromat. Carbonsäure* bezeichnet wird. Diese wird durch Behandlung mit Schwefelhalogeniden in die Sulfide übergeführt, welche als Metallsalze die allg. Formel VII besitzen. — Zur Herst. von Metallderiv. von Ceroarylsulfiden mit einer Ketongruppe geht man aus von einem mit höhermol. Wachsalkygruppen substituierten Naphthalin (als *Ceronaphthalin* bezeichnet) u. behandelt dieses mit einem Schwefelhalogenid, darauf wird mit Phthalsäureanhydrid kondensiert u. dann in das Metallsalz übergeführt. Dieses hat die allg. Formel IX. — Geht man von der *Cerobenzoensäure* aus,



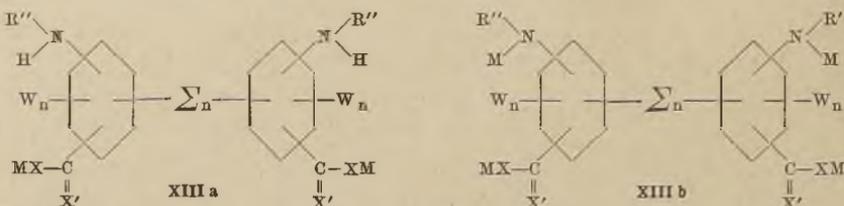
so gelangt man zu dem Sulfid u. durch partielle Veresterung mit einem mehrwertigen Alkohol zu dem Ester, welcher an der freien alkoh. OH-Gruppe in das Metallalkoholat übergeführt wird. Die Esterverb. hat die allg. Formel X. — Die Metallsalze von Sulfonsäuren werden in gleicher Weise hergestellt. Man geht dabei aus von *Ceroarylsulfonsäuren*, führt diese in die Sulfide u. dann in die Metallsalze über u. erhält die entsprechenden Sulfonate. Sie haben die allg. Formel XI. — Ersetzt man die Sulfonsäuregruppe durch die Aminogruppe, so erhält man die Metallsalze der Sulfide der Ceroaminoarylverb. XII. — Die Metallsalze der Sulfide der Ceroaminoarylcarbonsäuren werden hergestellt aus den Ceroaminoarylcarbonsäuren durch Nitrieren mit HNO₃ u. Red. der Nitrogruppe zu der Aminogruppe. Die als Ausgangsstoff erhaltene Ceroamino-



arylcarbonsäure wird in der vorbeschriebenen Weise sulfidiert u. in das Metallsalz übergeführt. Von diesen Verb. sind bes. die Deriv. der Phosphor- u. Kieselsäure wertvoll,



welche aus den Sulfiden der Ceroaminoarylcarbonsäure durch Einw. von PCl_3 u. SiCl_4 u. durch Überführung der P- u. Si-Verb. in die Metallsalze entstehen. — Läßt man auf die geschwefelten Ceroaminoarylcarbonsäuren ein Metallalkoholat in einer den vorhandenen Carboxylgruppen entsprechenden Menge einwirken, so entstehen Verb. der Formel XIII a



u. XIII b. — Weiterhin werden aus der Aminoverb. noch die entsprechenden Metallsalze der geschwefelten *Ceroaryldiazoverb.* u. *Ceroarylcabamide*, sowie aus den diazotierten Ceroarylaminen die *Ceroarylhdyrazine* hergestellt. Außerdem sind noch beschrieben die entsprechenden *Ceroarylamide*, *Ceroarylamidine*, *Ceroaryloxime*, *Ceroarylaldehyde*, *Ceroarylketone* u. *Ceroarylcyanide*. Vgl. A. P. 2 366 873; C. 1945. II. 1697. (F. P. 913 369 vom 14/8. 1945, ausg. 5/9. 1946. A. Priorr. 8/3. u. 10/4. 1940.) M. F. MÜLLER. 8223

Standard Oil Development Co., Del., übert. von: Joseph F. Nelson, Elizabeth, und Louis A. Mikeska, Westfield, N. J., V. St. A., *Korrosionsschutzzusatzmittel für Ölwannenschmiermittel von Brennkraftmaschinen*, bestehend aus den Salzen von organ. substituierten thiophosphorigen u. Thiophosphorsäuren der allg. Formeln $\text{M}[\text{—S—P}(\text{OR})_2]_2$ u. $\text{M}[\text{—S—PO}(\text{OR})_2]_2$ mit mehrwertigen Metallen. R bedeutet einen Alkylrest von 5 bis 10 C-Atomen u. für hochparaffin. Öle einen Alkylrest von 12—20 C-Atomen. Geeignete Prodd. stellen auch alkylierte Phenole dar, z. B. $\text{iso-C}_8\text{H}_{17}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{OH}$ oder $\text{C}_{18}\text{H}_{37}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{OH}$. — $(\text{HS})_2\text{PO}(\text{OC}_3\text{H}_7)_2$ wird hergestellt durch Erhitzen u. Verrühren von 520 (Teilen) $2\text{-C}_2\text{H}_5\text{-C}_6\text{H}_{13}\cdot\text{OH}$ u. 222 P_2S_5 bei 80° ca. 3—4 Std. n. u. weiter 16 Std. bei $40\text{—}60^\circ$. Die rohe Säure wird mit alkoh. NaOH neutralisiert u. W. u. A. werden unter Vakuum entfernt. 75 (Teile) des gebildeten Na-Salzes werden in 120 absol. A. gelöst u. danach werden 36 $\text{BaBr}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ u. 80 absol. A. zugesetzt. Die erhaltene alkoh. Lsg. wird eingedampft, mit Ae. extrahiert, filtriert u. eingedampft. Es verbleibt das *Ba-Salz* der *Diocetylthiophosphorsäure*. In ähnlicher Weise werden hergestellt das *Ba-* u. *Ca-Salz* der *diocetylmonothiophosphorigen Säure*, das *Ca-Salz* der *Diocetylthiophosphorsäure* u. der *diamylmonothiophosphorigen Säure*. — Durch Einw. von P_4S_7 u. anschließend von MgO auf eine Lsg. von *Stearylalkohol* in einem S.A.E. 20-Mineralöl wird ein 40%ig. Konzentrat des *Mg-Salzes* der *diocetylmonothiophosphorigen Säure* erhalten. — Ebenso wird aus P_4S_7 u. ZnO mit einer Lsg. von $\text{iso-C}_8\text{H}_{17}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{OH}$ in einem raffinierten Paraffinschmieröl von 52 Sek. SAYBOLT-Viscosität bei 210°F (99°C) das *Zn-Salz* der *diisocetylphenylmonothiophosphorigen Säure* hergestellt. (A. P. 2 391 184 vom 18/8. 1942, ausg. 18/12. 1945.)

M. F. MÜLLER. 8223

Soc. Nationale de Recherches sur le Traitement des Combustibles, Frankreich, *Emulgatoren* für Emulsionen von Mineralölen u. Teer in W. stellen *Alkalikumate* dar, wie sie durch Behandlung von Braunkohle, Torf u. fossilem Holz mit Alkalilaugen erhalten werden. Man erhitzt z. B. Torf mit einer Lsg., die $9\frac{0}{100}$ seines Gewichts an NaOH enthält, 1 Stde. lang. In der Lsg. läßt sich auf 80° erhitzter Steinkohlen- oder Braunkohlenteer leicht emulgieren. (F. P. 886 957 vom 18/6. 1942, ausg. 29/10. 1943.) KALIX. 8231

H. Guerlin, Le problème de la réactivité des combustibles solides. Paris: Dunod. 1945. (222 S. m. 85 Abb.) fr. 329.—

Louis Zeuggin, Hans Probst und Paul Wegmann, Einheimische Brennstoffe. Das Buch d. Heizungsfragen. Basel: Zeuggin, Probst, Wegmann. 1945. (202 S. m. Abb.) 8°. sfr. 12,60.

XXI. Leder. Gerbstoffe.

Böhme Fettchemie G. m. b. H., Deutschland, *Entkalkung von Häuten*. Als Entkalkungsmittel werden die in den bei der langsamen Dest. von Braunkohlen entstehenden sauren Abwässern enthaltenen organ. Säuren verwendet. Die Abwässer werden zunächst mit Kalk neutralisiert, die Phenole abdest., dann die Ca-Salze mit H_2SO_4 zers. u. die freigewordenen Säuren abdestilliert. (F. P. 904 475 vom 20/5. 1944, ausg. 7/11. 1945. D. Prior. 10/12. 1942.) KALIX. 8335

Aug. Nowack, Akt.-Ges., übert. von: **M. Richard Hessen**, Deutschland, *Synthetische Gerbstoffe* stellen die Kondensationsprod. aus mehrwert. Phenolen wie Brenzcatechin u. Resorcin mit Aldehyden, bes. Formaldehyd dar, die bei Temp. bis höchstens 70° mit höchstens $\frac{2}{3}$ Mol Aldehyd auf 1 Mol Phenol in Ggw. von Säuren wie H_2SO_4 , H_2CrO_4 oder HCl hergestellt worden sind. Sie bilden harzartige Stoffe, die leicht in W., A., Aceton u. Butylacetat, jedoch nicht in Bzl., lösl. sind. Man erhitzt z. B. 110 (Teile) *Brenzcatechin*, 50 37%ig. *Formaldehyd*, 20 10%ig. H_2SO_4 u. 200 W. so lange auf $50-60^\circ$, bis der Geruch nach Formaldehyd verschwunden ist. Das erhaltene Harz wird in beliebiger Konz. in W. gelöst, u. die Lsg. ist als Gerbstoff verwendbar. (F. P. 903 323 vom 12/4. 1944, ausg. 29/9. 1945. D. Prior. 5/4. 1943.) KALIX. 8337

Deutsche Hydrierwerke Akt.-Ges., Deutschland, *Gerbend wirkende Kondensationsprodukte*. Das Verf. des Hauptpatents (Kondensation von Sulfitaablauge oder Ligninsulfonsäure mit CH_2O u. aromat. Sulfamiden) wird in der Weise abgeändert, daß statt der Sulfonsäuren andere Verbb. benutzt werden, die löslichmachende Gruppen enthalten (Phenole, Aldehyde, Ketone, Carbon- oder Sulfonsäureamide, Harnstoffe usw.). Z. B. versetzt man eine Suspension von 94 g *Phenol* in 100 g W. mit 260 g 40%ig. $NaHSO_3$, 100 cm³ 10n NaOH u. 100 g 30%ig. CH_2O , erhitzt 5 Stdn. auf 90° , engt auf 350 cm³ ein, kühlt auf 10° ab, fügt 246 g 30%ig. CH_2O zu, rührt 6 Stdn. bei 20° , läßt 5 Tage stehen, gibt 236 g *Benzol-m-disulfamid* u. HCl bis zur schwach sauren Rk. hinzu, erhitzt 2—3 Stdn. auf dem Wasserbade u. stellt durch vorsichtigen Zusatz von $NaHSO_3$ eine klare Lsg. her. Man kann diese oder das zur Trockne eingedampfte Prod. zum *Gerben* verwenden. — Andere geeignete Zusätze bestehen aus dem Na-Salz der *N*-[*Diaminotriazin*]-*metanilsäure*, *Phenol-2.4.6-trisulfamid* u. CH_2O oder aus dem K-Salz von *m.m'*-*Diureidodibenzoldisulfimid* (erhältlich aus *m.m'*-*Diaminodibenzoldisulfimid* u. K-Cyanat), *Naphthalin-1.3.5-trisulfamid* u. CH_2O . (F. P. 53 633 vom 17/4. 1944, ausg. 21/6. 1946. Zusatz zu F. P. 873 135; C. 1942. II. 2559.) NOUVEL. 8337

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Deutschland, *Gerboverfahren*. Das Verf. des Hauptpatents (Behandlung entkalkter u. gebeizter Blößen mit Halogeniden von höhermol. aliphat. Carbon- oder Sulfonsäuren) wird in der Weise abgeändert, daß andere organ. Verbb., die ein bewegliches Halogenatom enthalten, statt der Säurehalogenide benutzt werden. Geeignet sind z. B. *Dichlorbuten*, *Chloraceton* u. *p*-*Dichlorbenzol*. (F. P. 53 210 vom 20/11. 1943, ausg. 2/10. 1945. D. Prior. 10/11. 1942. Zusatz zu F. P. 888 649; C. 1944. I. 1462.) NOUVEL. 8337

Böhme Fettchemie, G. m. b. H., Deutschland, *Gerboverfahren*. Dünne Ledersorten, wie Ziegen-, Schaf-, Kalb- u. Spaltrindleder, werden nach der üblichen Vorbereitung zuerst mit pflanzlichen Gerbstoffen, dann mit Fettalkoholsulfonaten oder sauer reagierenden Al-Salzen von anorgan. oder organ. Säuren gegerbt. Man behandelt z. B. zuerst mit einem Gemisch aus *Koniferen-* u. *Eichenrindenextrakt* u. nach 48 Stdn. mit *Oleylalkoholsulfonat* + Al-Sulfat, woran sich noch ein Bad aus *Ba-* oder *Na-Acetat* anschließen kann. (F. P. 904 175 vom 10/5. 1944, ausg. 29/10. 1945. D. Prior. 26/11. 1942.) KALIX. 8337

Böhme Fettchemie, G. m. b. H., Deutschland, *Glacéledergerbung*. Dünne Ledersorten z. B. Schaf-, Ziegen-, u. Gazellenleder werden zuerst mit *Formaldehyd* u. dann mit einem Gemisch aus *Fettalkoholsulfonaten* u. sauer reagierenden *Al-Salzen* von anorgan. oder organ. Säuren gegerbt. Man behandelt die Häute z. B. zuerst mit einem Gemisch aus 200% W., 10% NaCl u. 3% 38%ig. Formaldehyd, wobei man das letztere in 3 Portionen im Abstand von je $\frac{1}{2}$ Stde. zugibt u. 10 Min. nach jeder Zugabe mit 0,1% ig. Na_2CO_3 -Lsg. neutralisiert, so daß der p_H -Wert der Lsg. nach beendeter Gerbung 8,0—8,5 beträgt. Am nächsten Tage wird die Gerbung z. B. mit folgender Mischung vervollständigt: 7 bis 8% *Oleylalkoholsulfonat*, 4—6% *Alaun* u. 20% heißes Wasser. Das entstehende Gel wird auf 35° abgekühlt, dann läßt man es 6—8 Tage auf das Leder einwirken. (F. P. 904 212 vom 11/5. 1944, ausg. 30/10. 1945. D. Prior. 28/11. 1942.) KALIX. 8337

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Deutschland, *Ersatzmittel für Lederfette* stellen die Carbonate von alkyl- oder aralkylsubstituierten Phenolen oder Monochalogenphenolen dar, z. B. die Carbonate von Kresolen, Xylenolen, Butyl-, Isohexyl-, Isooctyl-, Isononyl-, Isododecyl-, Benzyl-, Xyllyl-, Äthylbenzyl-, Dimethylbenzyl- u. Isopropylphenol, sowie von Isododecyl- α -naphthol u. von Benzyl- β -naphthol, die gleichzeitig noch ein Cl-Atom

enthalten können. Sie werden in der für Lederfette üblichen Arbeitsweise, gegebenenfalls gemischt mit diesen, in das Leder eingebracht. (F. P. 903 399 vom 17/4. 1944, ausg. 1/10. 1945. D. Prior. 13/1. 1943.) KALIX. 8341

Hermard Delannoy, Frankreich, *Poliermittel für Leder*. In den üblichen Wachspolituren wird das Wachs durch ein Phenolformaldehydkunstharz ersetzt, das mit Bzl., Xylol, Toluol, Monochlorbenzol, Naphthalin oder Dekalin zu einer dicken Paste verrührt ist. (F. P. 909 654 vom 12/3. 1945, ausg. 15/5. 1946.) KALIX. 8341

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Deutschland, *Überzüge*. Das Verf. des Hauptpatents (Verwendung der NH₄-Salze von Mischpolymerisaten aus Acryl- oder Methacrylsäure u. deren Estern zum Überziehen von Faserstoffen) wird in der Weise abgeändert, daß die Lsgg. der NH₄-Salze gemeinsam mit Dispersionen von Nitrocelluloselacken verwendet werden, die mit W. verdünnbar sind. Z. B. mischt man 50 g einer wss. 30% ig. Lsg. eines *Mischpolymerisats* aus *Acrylsäure* u. deren *Äthylester*, das mit NH₃ auf einen p_H-Wert von 8,5 eingestellt worden ist, mit 400 cm³ W. u. 100 g einer Öl-in-W.-Emulsion, die *Nitrocellulose*, Weichmacher, Lösungsm. u. Fe-Pigment enthält. Die Mischung eignet sich bes. zum Überziehen von *Leder*. (F. P. 53 284 vom 22/11. 1943, ausg. 3/10. 1945. D. Prior. 27/10. 1942. Zusatz zu F. P. 883 341; C. 1944. I. 910.) NOUVEL. 8341

Joseph Seraphim, Frankreich, *Kunstleder*. Dem Schichtbildner wird *Harnstoff* u. *Glutin* oder *Casein* zugesetzt, um das Prod. dem Leder ähnlicher zu machen. Als Schichtbildner können *Vinyl-* oder *Acrylharze*, *Cellulosexanthat* u. Gemische davon mit oder ohne Zusatz von *Latex* verwendet werden. Ein erfindungsgemäßes Gemisch enthält z. B. 20 bis 40 g Harnstoff, 15—35 g Glutin oder Casein, 80—150 g Cellulosexanthogenatlg., 30 bis 60 g Polyvinyl- oder Acrylharzlg., 35—70 g Weichmacher u. 40—100 g Wasser. (F. P. 909 808 vom 28/10. 1944, ausg. 20/5. 1946.) KALIX. 8353

Eastman Kodak Co., übert. von: **Martin Salo**, Rochester, N. Y., V. St. A., *Schichten aus geschmolzenen Celluloseäthern*. Auf Gewebe, Papier oder ähnliche Unterlagen werden fl. MM. aus 50—80% geschmolzener *Äthylcellulose* (I) u. Weichmachern wie Dibutylphthalat, Diamylphthalat, Glykolesebacat usw. aufgetragen, denen evtl. noch geringe Mengen von Pigmenten, Harz, Wachs usw. zugesetzt worden sind. Die Prodd. werden für verschied. Zwecke, z. B. als *Kunstleder*, verwendet. Man trägt z. B. ein Gemisch aus 72% I (Äthoxygeh. 45—55%, F. 151°, Viscosität 35 cP.) u. 28% Di-(2-äthylhexyl)-phthalat oder n-Butylstearat auf. (A. P. 2 398 042 vom 3/7. 1942, ausg. 9/4. 1946.) KALIX. 8353

XXII. Leim. Klebstoffe.

Camilo Mueller, New York, N. Y., V. St. A., *Knochenleim*. In einer kontinuierlich arbeitenden Anlage mit mehreren Behältern werden zerleinerte Abfallknochen aus Schlachthäusern oder Fleischkonservenindustrieanlagen mit Bzl. entfettet, mechan. gereinigt, mit SO₂ gebleicht, hydrolysiert u. mit Dampf u. W. extrahiert. Die Leimlsg. wird entodorisiert, nochmals gebleicht u. getrocknet. — Z. B. werden 400 (Gewichtsteile) Knochen mit 1500 Bzl. entfettet, 4 SO₂ zum Bleichen der Knochen u. 4 SO₂ zum Bleichen der Leimlsg. in die Anlage eingeführt. Nach dem Trocknen der Lsg. werden ca. 60 Leim, erhalten. (A. P. 2 397 973 vom 4/3. 1942, ausg. 9/4. 1946.) BEWERSDORF. 8385

Industrial Patents Corp., übert. von: **Frank L. De Beukelaer**, Chicago, Ill., V. St. A., *Hautleim aus Lederabfällen*. Fein gemahlene Chromlederstücke werden etgerbt u. dadurch für die *Leim-Extraktion* durch abwechselnde Behandlung mit Säuren u. Alkalien geeignet gemacht. Z. B. behandelt man die Stücke in einer Reihe von Fässern im Gegenstrom 18 Std. mit 0,5% ig. NaOH, wäscht 5 Std. u. läßt 12—24 Std. verd. H₂SO₄ bei einem p_H-Wert von 2 einwirken. (A. P. 2 397 650 vom 15/1. 1942, ausg. 2/4. 1946.) BEWERSDORF. 8385

Carbonisation et Charbons Actifs, Frankreich, *Mineralischer Klebstoff*. Den im Hauptpatent beschriebenen, als Klebstoff u. Schutzkolloid verwendeten mineral. Gelen werden Schaummittel zugesetzt, wodurch sich verschied. neue Verwendungszwecke ergeben. Ein solches Gemisch kann z. B. ohne weiteres das bei der Sperrholzfabrikation angewandte Caseinschaummittel ersetzen. Ebenso können diese mineral. Schaumgemische wegen ihrer geringen Reaktionsfähigkeit mit Vorteil dazu verwendet werden, die Oberfläche von fl. oder festen Körpern vor Luftzutritt zu schützen, indem man ihnen z. B. CO₂ zusetzt. (F. P. 52 895 vom 15/9. 1943, ausg. 13/8. 1945. Zusatz zu F. P. 887 108; C. 1944. II. 1089.) KALIX. 8389

Dynamit-Akt.-Ges. vormals **Alfred Nobel & Co.**, Deutschland, *Herstellung von Klebstoffen*, dad. gek., daß wss. Dispersionen polymerer Vinylverb. 100% oder mehr an Alkoholen, Ketonen oder Estern als Lösungsmittel zugesetzt werden. (F. P. 902 693 vom 14/3. 1944, ausg. 10/9. 1945. D. Prior. 24/5. 1943.) DONLE. 8389

Soc. An. d'Innovations Chimiques, dite **Sinnova ou Sidac**, Frankreich, *Klebstoffe aus Harnstoff-Formaldehyd-Kondensationsprodukten*. Die Klebkraft von Leimen aus Harnstoff

u. Aldehyden, bes. Formaldehyd, wird durch Zusatz von 1% Schwefel- u. arom. Verb. erhöht. Man erhitzt ein Gemisch aus 250 Formaldehyd, 70 Harnstoff, 3 Thiocarbonyl u. 70 NH₃, 15 Min. unter Druck auf 130°. Das Reaktionsprod. kann durch Eindampfen noch etwas konz. oder mit Zusätzen von Stärke, Casein usw. versehen werden. (F. P. 906 953 vom 27/1. 1943, ausg. 26/2. 1946.) KALIX. 8389

Ciba Products Corp., Dover, Del., übert. von: **Gustav Widmer**, Basel, und **Willi Fisch**, Muttens b. Basel, *Wasserfestes Bindemittel, Leimungs-, Imprägnier- und Klebemittel* für Stoffe u. Materialien aller Art, z. B. zum Leimen von Holz u. Papier, zum Imprägnieren von Textilien, zur Herst. von Druckpasten u. Anstrichfarben sowie von pastenförmigen Füll- u. Dichtungsmitteln. — Das Mittel besteht aus einem harzartigen Kondensationsprod. von *Aminotriazin*en u. *Formaldehyd*, ferner aus *Stärke* u. einem Ammoniumsalz, welches befähigt ist, in wss. Dispersion Säure zu bilden, z. B. K-Persulfat. — 126 (Teile) 2.4.6-Triamino-1.3.5-triazin (Melamin) werden in 300 einer neutralen 30% ig. *Formaldehyd*-Lsg. verrührt. Temp. 80°. Dabei entsteht das *Triazinharz* (I). — 100 (Teile) I werden mit 50 Reismehl u. 50 Kartoffelstärke gemischt u. 5 K-Persulfat zugegeben. Das trockne Gemisch wird mit 120 Volumenteilen W. verrührt. Dabei entsteht ein Leim, welcher zur Sperrholzherst. verwendet wird. Der Leim bindet u. erhärtet bei Raumtemp. unter Druck innerhalb von 16 Stunden. — 63 (Teile) *Melamin* werden in 170 Volumenteilen neutralisierter wss. 32% ig. *Formaldehyd*lsg. gelöst u. sofort mit Eiswasser gekühlt. Beim Stehen über Nacht entsteht eine weiße M., welche bei 40° an der Luft getrocknet wird. Das erhaltene Harzprod. ist in heißem W. klar löslich. Es wird z. B. zur Herst. einer Druckpaste verwendet. (A. P. 2 318 121 vom 27/7. 1937, ausg. 4/5. 1943. Schwz. Prior. 1/8. 1936.) M. F. MÜLLER. 8389

Wingfoot Corp. und Gerald de Witt Mallory, V. St. A., *Klebblösungen auf Grundlage von Naturkautschuk*(regenerat), gek. durch einen Zusatz von ca. 0,02—5% eines Diisocyanats, wie Di-(p-isocyanatophenyl)-methan, m- oder p-Phenylen-, Diphenylen-, Naphthylen-, Hexamethylen-, Dioxandiisocyanat usw. — Verwendung zum Kleben von Textilien, Cellulosederiv., Glas, Metall, Kautschukhydrochlorid, Superpolyamiden (Nylon), Polyvinylverb. u. bes. zum Vereinigen von Carcasse u. Kautschukteilen in Autoreifen. (F. P. 915 798 vom 12/10. 1945, ausg. 18/11. 1946. A. Prior. 3/11. 1942.) DONLE. 8389

Thomas W. Noble, Detroit, Mich., V. St. A., *Heißklebemasse für Papier und Cellulose-derivate*. 55 Teile *Stearinsäure*, 25 *Paraffin*, F. 135° F, (57° C) u. 20 *Äthylcellulose* werden durch Zusammenschmelzen homogenisiert. Das Gemisch gibt eine hochelast., nicht-brüchige u. thermoplast. Klebemasse. (A. P. 2 394 254 vom 12/8. 1943, ausg. 5/2. 1946.) KALIX. 8389

Les Spécialités Colloïdales Industrielles (Erfinder: René Aumas und Yves Cornic), Frankreich, *Kunsthharz-Zement-Klebstoff*. Wss. Suspensionen von Polyvinylchlorid, Polyvinylacetat, Polyacrylsäureestern u. ähnlichen Kunsthharzen werden unmittelbar vor dem Gebrauch mit *Zement* oder *Gips* gemischt, wobei in den Fällen, in denen diese Zusätze Koagulationen verursachen, ein Schutzkoll. zugesetzt werden muß. Ein solches Gemisch stellt ein sehr vielseitig verwendbares Bindemittel dar, z. B. für die Vereinigung von keram. Material mit Metall, Kautschuk, Glas, Holz, Textilien usw. Man gibt z. B. zu 100 kg 60% ig. Polyvinylacetatemulsion „6000 G“, 10 kg Trikresylphosphat in 3 kg W. u. 70 kg Zement. (F. P. 910 354 vom 18/11. 1944, ausg. 5/6. 1946.) KALIX. 8389

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Deutschland, *Verfahren zur Schaumverleimung* unter Verwendung von Leim auf Natur- oder Kunsthharzbasis. Als Schaummittel wird eine Lsg. z. B. von wasserlösl. *alkylierten Naphthalinsulfonsäuren* oder ihren wasserlösl. Salzen verwendet. Das Schäumen wird durch Einblasen von Gasen unter Druck, z. B. von komprimierter Luft, bewirkt. — Z. B. bringt man die Leimlsg. einerseits u. die Schaummittelsg. andererseits mittels des Druckgases zum Schäumen oder Zerstäuben u. mischt sie danach, worauf man das schäumende Gemisch auf die zu verleimende Oberfläche aufträgt. — Man bringt z. B. eine 2% ig. *Butylnaphthalinsulfonat*lsg. zum Schäumen u. gibt eine 32% ig. wss. Lsg. eines *Harnstoff-Formaldehydharzes*, welches durch Säure härtbar ist, zu. Mit dem erhaltenen Schaumgemisch wird z. B. *Sperrholz* verleimt. (F. P. 896 349 vom 13/7. 1943, ausg. 19/2. 1945. D. Prior. 13/7. 1942.) M. F. MÜLLER. 8389

General Electric Co., New York, übert. von: **Gaetano F. D'Alelio**, Pittsfield, Mass., V. St. A., *Sperrholzgefuge*. Als Leimungsmittel dient das harzartige Kondensationsprod. aus einem Phenol, einem aliphat. Aldehyd u. einem Deriv. einer Polycarbonsäure mit wenigstens 3 C-Atomen, z. B. Phthalsäuremonoamid (I). Ein Gemisch von 11,28 (kg) synthet. Phenol, 24,0 einer wss. *Formaldehyd*lsg. (37,2% ig.) u. 84,8 g KOH in 120 cm³ W. wird 1½ Stde. unter Rückfluß erhitzt. Danach wird das Reaktionsgemisch abgekühlt, u. es werden 243,2 g I zugesetzt. Der p_H-Wert der M. beträgt 4,5. Sie wird unter Vakuum bei 70° entwässert. Zweckmäßig werden dem Leim 2,7—3,6% einer mit dem Aldehyd

reagierenden Monoxyarylsulfonsäure, z. B. Phenolsulfonsäure, als Härtungsmittel zugesetzt. (A. P. 2 389 418 vom 15/10. 1942, ausg. 20/11. 1945.) M. F. MÜLLER. 8389

Henri Schoen, Frankreich, *Streich- und Klebepaste für Treibriemen*, bestehend aus einem Gemisch von 200 (kg) *Kolophonium*, welches teilweise durch *Teer* ersetzt worden ist, u. 300 *Goudron*, dem 10 *Leinöl* oder eines anderen Fettstoffes zugesetzt worden sind. (F. P. 891 355 vom 19/2. 1943, ausg. 6/3. 1944.) M. F. MÜLLER. 8389

XXIV. Photographie.

Helmer Bäckström, *Verstärkung von schwachem latentem Bild*. Zur Verstärkung schwacher latenter Bilder (z. B. bei Röntgenaufnahmen) kommen 3 Methoden in Frage: 1. Hg-Dampfbehandlung; 2. Ag-Verstärkung: Zwischenbelichtung u. Entw. eingeschaltete physikal. Entw. (z. B. 30 Min.) mit 2 Lsgg.: a) 45 g Na₂SO₃ + 35 cm³ 10% ig. AgNO₃-Lsg. + 500 cm³ dest. W., b) 10 g Na₂SO₃ + 3 g Hydrochinon + 500 cm³ W.; 3. Nachbelichtung mit schwachem Licht auf einen Schleier von ca. 0,2. (Nord. Tidskr. Fotogr. 28. 294—96. Sept. 1944.) R. K. MÜLLER. 8594

Artur Boström, *Neue Papiere mit variierendem Härtegrad. Eine nach dem Krieg zu erwartende Neuheit*. Inhaltlich ident. mit der C. 1945. I. 1571 referierten Arbeit. (Nord. Tidskr. Fotogr. 28. 299—300. Sept. 1944. Stockholm.) R. K. MÜLLER. 8600

E. G. Lind, *Über Gelatine, den Träger des lichtempfindlichen Silbersalzes*. Gelatine wurde 1871 von dem engl. Arzt MADDOX in die Photographie eingeführt. Vf. bespricht ihre Gewinnung aus Knochen (über Ossein) u. Leimleder (gesalzene Kalb- oder gekalkte Spaltleimleder), die Darst. von Pulvergelatine u. die Anforderungen, die an photograph. Gelatine gestellt werden. (Nord. Tidskr. Fotogr. 28. 306—08. Sept. 1944. Stockholm.) R. K. MÜLLER. 8602

Ivar Hartman, *Der p_H-Wert des Entwicklers*. Nach allg. Erläuterung des p_H-Begriffs gibt Vf. eine Zusammenstellung der p_H-Werte einiger Entwickler, Alkalizusatzstoffe u. Konservierungsmittel. Bes. empfindlich bzgl. des p_H sind die Feinkornentwickler. Wasserfreies Na₂SO₃ kann in verschied. Präpp. sehr verschied. p_H-Werte ergeben, bei kryst. Na₂SO₃ sind die Unterschiede geringer. Es wird empfohlen, solange kein Lyphanpapier zur p_H-Prüfung zur Verfügung steht, fertige Entwicklerpackungen zu kaufen. (Svensk fotogr. Tidskr. 33. 204—05. Sept. 1943.) R. K. MÜLLER. 8608

Helmer Bäckström und H. Gordon, *Der Schwarzschildexponent für Entwicklungspapier*. Für den Exponenten δ der SCHWARZSCHILD'schen Gleichung $I \cdot t^\delta$ konstant (I = Beleuchtungsintensität, t = Belichtungszeit) ergeben sich nach einer Unters. an über 100 Papiersorten Werte zwischen 0,76 u. 1,08, als n. Durchschnittswert 0,91, bei Anwendung anderer Entwickler als Metol-Hydrochinon u. sehr kurzen Entwicklungszeiten geringere Werte, z. B. 0,50. AgBr-Papier hat etwas höhere δ -Werte als Gaslichtpapier (AgCl). Die weichsten Papiere haben die niedrigsten, die härtesten die höchsten δ -Werte. Der δ -Wert zeigt sich aber auch abhängig von Entwicklungszeit bzw. Entwicklerstärke. Entwickler mit hohem Geh. an AgBr-lösenden Stoffen erhöhen δ bei weichen Papieren stark, nicht aber bei hart arbeitenden Sorten. (Nord. Tidskr. Fotogr. 28. 264—65. 268. Aug. 1944.) R. K. MÜLLER. 8608

Bo Wildenstam, *Lumineszenzphotographie von Gemälden mit Agfacolor-Farbfilm*. Für die Feststellung von Übermalungen u. den Nachw. neuer Einretuschierungen verwendet Vf. die Fluoreszenzanalyse. Aus dem Licht einer Hanauer Analysenquarzlampe wird durch ein 3,5 mm starkes NiO-Glasfilter der UV-Teil isoliert u. das durch dieses Licht von oben her bestrahlte Gemälde mit einer Leicakamera durch ein UV-Absorptionsfilter (Ce-Salzfilter nach MIEÏHE) mit Agfacolorfarbfilm aufgenommen. (Nord. Tidskr. Fotogr. 28. 416. 418—19. Dez. 1944.) R. K. MÜLLER. 8630

Helmer Bäckström und Heinz Gordon, *Neue Erfahrungen bezüglich neuer Korrektionsmittel gegen Farbstick bei Agfacolorfilm*. Ein Farbstickkorrekturmittel darf auch eine der Schichten angreifen, wenn dies so rasch geschieht, daß noch genügend Farbauslg. erfolgt, bevor die beiden anderen Schichten merklich angegriffen werden, wie dies z. B. bei dem von SCHNEIDER (C. 1943. II. 799) gegen Gelbstich empfohlenen Na-Cholat der Fall ist. Gegen Blaustichigkeit ist *Acetoacetalimid* (I) wirksam, aber auch *Acetessigester* (II) in ammoniakal. Lsg.; man mischt u. schüttelt 10 cm³ II u. 10 cm³ NH₄OH (Handelsware), läßt 1 Stde. stehen, trennt die II-Schicht ab u. verd. die Lsg. mit 50 cm³ W. (ca. 30 Min. Einw.). I wird zweckmäßig in Form des NH₄-Salzes seiner Sulfonsäure angewandt, das durch Erhitzen von je 10 g II u. Sulfanilsäure auf ca. 170° u. Lsg. des Prod. nach Abkühlung in 10 cm³ NH₄OH erhalten wird; von dieser Vorratslg. wird 1 cm³ mit 10 cm³ NH₄OH u. W. auf 100 cm³ verd.; Behandlungszeit 3—6 Minuten. Als bas. Abschlußbad eignet sich 1% ig. Na₃PO₄-Lsg. besser als NaOH. (Nord. Tidskr. Fotogr. 28. 309—10. 312. Sept. 1944.) R. K. MÜLLER. 8630

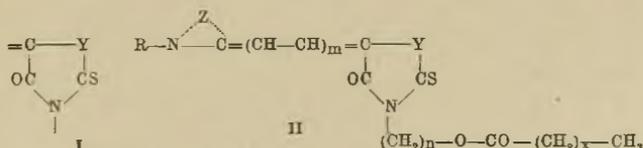
B. Smith, Papierkopie in Farben — nach Kodacolor. Vf. erläutert das Prinzip der Kodacolor-Entw., wobei diffusionsfreie Kupplungskomponenten („protected couplers“) nicht im Entwickler, sondern in jeder der 3 Farbschichten der Emulsion selbst angewandt werden, u. zwar in etwa gleicher mkr. Größe wie das AgBr-Korn. (Nord. Tidskr. Fotogr. 28. 421—22. Dez. 1944.) R. K. MÜLLER. 8630

I. G. Farbenindustrie, Akt.-Ges., Frankfurt/M., Sensibilisatoren, deren Wrkg. infolge Adsorptionsverdrängung durch Farbbildner nicht beeinträchtigt wird, stellen Rhodacyanine der allg. Formel I dar. Hierin bedeuten Y, Y' u. Z je ein zweiwertiges Atom oder eine zweiwertige Gruppe, R₁, R₂ u. R₃ ein H-Atom oder eine einwertige Gruppe, X eine negative Gruppe u. n = 1 oder 2. Bevorzugt werden substituiertere Rhodacyanine der allg. Formel II benutzt. Hierin bedeuten: Y ein S- oder Se-Atom oder die Gruppe C(CH₃)₂, Y' ein O-, S- oder Se-Atom oder die Gruppen —CH=CH— oder C=(CH₃)₂, Z ein O-, S- oder Se-Atom oder N—R₁₃, R₁ bis R₈ H- oder Halogenatome, Alkyl-, Aryl- oder Alkoxygruppen, H₆ bis H₈ gleiche oder verschied. Alkyl-, Aryl- oder Aralkylgruppen, R₉ bis R₁₂ für jeden Reterocyclus je eine oder mehrere Alkyl-, Aryl- oder Aralkylgruppen, R₉ u. R₁₀ sowie R₁₁ u. R₁₂ zusammen je eine beliebig substituierte Phenylen- bzw. Naphthylengruppe, R₁₃ ein H-Atom, eine Alkyl-, Aryl- oder Aralkylgruppe, X einen negativen Rest, wie Cl, Br, J, ClO₄, SO₄CH₃, SO₄C₂H₅, n = 1 oder 2. Herst. vgl. F. PP. 845 668 u. 879 306 u. It. P. 397 133. Sie sensibilisieren von tiefrot bis orangefarbt mit Maxima zwischen 6000 u. 7200 Å, u. zwar schon in so kleinen Mengen, daß sie die Emulsion nicht anfärben u. deshalb für die Herst. von Emulsionen für Papierpositive geeignet sind. — Beispiele. (Schwz. P. 234 805 vom 6/2. 1943, ausg. 3/4. 1945. D. Prior. 10/2. 1942.) KALIX. 8605

Gevaert Photoprodukten N. V., Antwerpen, Belgien, Farblose Cyaninsensibilisatoren für Photopapier stellen Cyanine dar, die am N-Atom des einen oder beider heterocycl. Kerne eine Aralkylgruppe tragen, die als Substituenten mindestens eine Carboxylgruppe besitzt. Man erhitzt z. B. das quaternäre Salz von 2-Methylbenzoxazol u. p-Carboxybenzylbromid mit Orthoameisensäureäthylester in Essigsäureanhydrid u. gibt 20 g des erhaltenen Farbstoffs zu 1 Liter gießfertiger AgCl-Emulsion; ihr Sensibilisationsmaximum liegt dann bei 520 mμ. Diese Farbstoffe können auch zusammen mit Supersensibilisatoren, wie N.N-Diäthylthiopeudocyanin verwendet werden. (Schwz. P. 238 344 vom 5/6. 1943, ausg. 1/11. 1945. D. Prior. 6/6. 1942.) KALIX. 8605

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt/M., Sensibilisatoren für Photopapieremulsionen stellen Merocyanine (I) dar, deren 5-Ring die Konst. I besitzt, in der Y ein zweiwertiges Heteroatom bedeutet u. an das N-Atom der Rest —(CH₂)_n—O—CO—C_m—H_{2m+1} gebunden ist, in dem m = 1 bis 5, n mindestens 2 u. m + n = 4 bis 7 ist. Die Löslichkeit solcher Merocyanine in A. u. Methanol ist 2- bis 5mal größer als die der bisher bekannten, wodurch bei der Herst. der lichtempfindlichen Schichten erheblich an Lösungsm. gespart wird. Vorzugsweise werden Merocyanine der allg. Formel II verwendet. Hierin bedeutet Z die zur Bldg. eines in der Cyaninchemie bekannten Heteroringes nötigen Atome, Y ein O-, S- oder Se-Atom, R eine Alkyl- oder Aralkylgruppe, n + x = 3 bis 6, x kann zu O werden, während n mindestens 2 sein muß, m = 1, 2 oder 3. Die Farbstoffe werden nach bekannten Verf. hergestellt u. haben in AgCl-Emulsionen ein Sensibilisierungsmaximum bei 4450 Å. (Schwz. P. 235 588 vom 18/2. 1943, ausg. 1/6. 1945. D. Prior. 20/2. 1942.) KALIX. 8605

General Aniline & Film Corp., New York, N. Y., übert. von: Frank J. Kaszuba, Binghamton, N. Y., V. St. A., *Antistatischer Film*. Zur Herst. von antistat. Schichten auf lichtempfindlichen Filmen werden Kondensationsprodd. aus mehrbas. Dicarbonsäuren (oder ihren Anhydriden) mit Oxyaminoverbb., z. B. ein- oder mehrwertigen Aminoalkoholen,



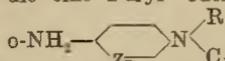
verwendet. Als Kondensationskomponenten werden z. B. verwendet: Phthal-, Bernstein-, Malein- u. Fumarsäure einerseits u. 2-Amino-2-methylpropanol, 2-Amino-1-butanol u. Tris-(Oxymethyl)-aminomethan andererseits. Die Kondensationsprodd. werden in Aceton + Methanol zu 0,2% gelöst u. auf die Rückseite des lichtempfindlichen Films aufgetragen oder der Unterschicht zugesetzt. (A. P. 2 403 533 vom 18/8. 1943, ausg. 9/7. 1946.) KALIX. 8613

E. I. du Pont de Nemours & Co., Wilmington, Del., V. St. A., übert. von: Robert C. Lyon, New Brunswick, N. J., *Neue Entwicklersubstanzen*. Manche *o*-Phenylendiamine vereinigen sich mit je 1 Mol eines *Polyoxybenzols* u. eines *Aminophenols* zu einer gut krist., durch den F. scharf definierten Verbindungen. In einer Entwicklerlsg. mit Soda oder Borax als Alkali geben diese Verb. auf belichteten Halogensilberemulsionen feines Korn ohne Empfindlichkeitsverlust u. verlängern den geradlinigen Teil der charakterist. Kurve der Emulsion. Zur Herst. der Verb. werden Lsgg., die je 1 Mol aller 3 Komponenten enthalten, mit $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ erhitzt u. dann wieder stark abgekühlt, worauf die Auskristallisation erfolgt. Bes. geeignet für die Herst. sind: *o*-Phenylendiamin, 4-Chlor-*o*-phenylendiamin u. 4-Methyl-*o*-phenylendiamin; als 2. Komponente: Hydrochinon, Pyrogallol u. Brenzcatechin; u. als dritte *p*-Aminophenol. Man kocht z. B. 43,2 (Teile) *o*-Phenylendiamin, 44 Brenzcatechin, 43,6 *p*-Aminophenol, 4,5 30%ig. Lsg. von NaHSO_3 , 1 Na-Hydrosulfit u. 2 Entfärbungskohle in 325 W. u. filtriert heiß. Beim Abkühlen auf 10° krist. 109 einer tern. Verb. (I) vom F. 73—74° aus. Aus je 1 Mol *p*-Chlor-*o*-phenylendiamin, Brenzcatechin u. *p*-Aminophenol entsteht eine solche vom F. 76—77°, aus 2 Mol Hydrochinon, 1 Mol *o*-Aminophenol u. 4 Mol *o*-Phenylendiamin eine solche vom F. 103—103,5° u. aus 1 Mol Chlorhydrochinon, 1 Mol *p*-Aminophenol u. 2 Mol *o*-Phenylendiamin eine solche vom F. 75—76°. — Ein Entwickler enthält z. B. 10 (Teile) I, 5 Na_2SO_3 (wasserfrei) u. 25 Soda (wasserfrei) im Liter. (A. P. 2 397 676 vom 21/4. 1944, ausg. 2/4. 1946.) KALIX. 8619

Eastman Kodak Co., übert. von: Frederic E. Bean, Rochester, N. Y., *Konzentrierte Entwicklerlösung*. Die Lsg. enthält als wirksames Prinzip Alkalisalze von Azomethinsulfonaten u. -sulfonaten; entweder einzeln oder miteinander gemischt. Die verwendbaren Sulfonate können aus Aldehyden oder Ketonen, Aminoverbb. u. NaHSO_3 gewonnen werden, die Sulfinate aus Sulfoxylaten u. Aminen, es können gleichzeitig auch Gemische hergestellt werden. Folgende Sulfonate (I) u. Sulfinate (II) werden zu Entwicklern verwendet: *N*-(β -oxyäthyl)-amino-I, *Di-Na-äthylendiaminbismethan-I*, *Na-(\beta*-oxyäthyl)-aminomethan-II, *Bis-(\beta*-oxyäthyl)-aminomethan-I, β -Oxyäthylaminodimethylmethan-I, *Cyclohexylaminomethan-I*, *Morpholinomethan-I*, *p*-Carboxyphenylaminomethan-I u. -II, *Äthylendiaminobismethan-II*, *Äthylendiaminobisdimethylmethan-II* u. *Carboxymethylaminomethan-I*. Eine erfindungsgemäße Mischung enthält z. B. in 250 cm³ W. 81,5 g *N*-(β -oxyäthyl)-amino-I, 5 g *p*-Methylaminophenolsulfat, 1 g KCNS, 0,5 g KBr, 1 g Hydrochinon. Die Verb. können auch zur Herst. von Entwicklertrockenpräpp. verwendet werden. (A. P. 2 388 816 vom 25/6. 1942, ausg. 13/11. 1945.) KALIX. 8619

Eastman Kodak Co., übert. von: Frederic E. Bean, Rochester, N. Y., V. St. A., *Feste Entwicklermischung*. Die üblichen Entwicklersubstanzen können mit Alkali zu einer einzigen pulverförmigen Mischung mit hoher Haltbarkeit vereinigt werden, wenn man ihr einen sauer reagierenden anorgan. oder organ. Stoff als Stabilisator zusetzt, z. B. ein *Alkalimetabisulfid*, *Phthalsäure*, *Maleinsäure* oder *Salicylsäureanhydrid*, *Salicylsäure*, *o*-Benzoessäure-sulfimid oder *Phthalimid*. Vorteilhaft ist ferner die Verwendung von wasserfreiem Carbonat, Sulfid u. Borax oder von Na_2CO_3 -Monohydrat. Eine erfindungsgemäße Mischung enthält z. B. 2,4 g Hydrochinon, 0,62 g Metol, 13,5 g wasserfreie Soda, 9 g wasserfreies Sulfid, 0,5 g Phthalsäureanhydrid u. 0,38 g KBr. (A. P. 2 384 592 vom 22/4. 1943, ausg. 11/9. 1945.) KALIX. 8619

Eastman Kodak Co., übert. von: Joseph B. Dickey und James G. McNally, Rochester, N. Y., V. St. A., *Fettkornentwickler*. Als Entwicklersubstanz werden Arylamine angewandt, die eine Furyl- oder Tetrahydrofurylgruppe enthalten u. der allg. Formel p- oder



entsprechen, in der Z ein Halogenatom, eine NH_2 , OH-, Alkyl-, Alkoxy- oder ähnliche Gruppe bedeutet u. R ein H-Atom oder eine substituierte, unsubstituierte Alkyl-, Alkylen-, Aryl-, cycl. Alkyl- oder heterocycl. Gruppe darstellt, ferner n eine Zahl kleiner als 4. Die Herst. der Verb. erfolgt nach verschied. bekannten Methoden, z. B. aus Furylaminen u. halogenierten Arylaminen, bes. unter Benutzung folgender Verb. als Ausgangsprodd.: Tetrahydrofurylamin, Kp. 152—154°; Bis-(tetrahydrofuryl)-amin, Kp. 155—157°; Tris-(tetrahydrofuryl)-amin, Kp. 155—157°; β -Tetrahydrofurfuryloxyäthylamin, Kp.₇₄₀ 162—164°; Bis-(β -tetrahydrofurfuryloxyäthyl)-amin, Kp.₁₉ 220—225°; Tris-(β -tetrahydrofurfuryloxyäthyl)-amin, Kp.₁₈ 274—279°. Als

Entwicklersubstanz sind bes. geeignet: *n*-Butyl-*n*-tetrahydrofurfuryl-*m*-toluidin, Kp.₂₂ 193 bis 195°; *N*-Tetrahydrofurfurylamidin, Kp.₁₃ 174—176°; *N*-Tetrahydrofurfuryl-*m*-toluidin, Kp.₁₄ 175—180°; *N*-β-Tetrahydrofurfuryl-*o*-anisidin, Kp.₁₃ 186—193°; *N*-Dioxypropyl-*N*-tetrahydrofurfuryl-*m*-toluidin, Kp.₁ 207—210°; γ-Tetrahydrofurylpropyl-*o*-toluidin, Kp.₁₃ 180—185°; β-Oxyäthyltetrahydrofuryl-*m*-toluidin, Kp.₂ 152—154°; β-Oxy-3-äthoxyäthyltetrahydrofurfuryl-*m*-toluidin; β-Oxy-3-äthoxy-3-äthoxyäthyltetrahydrofurfuryl-*m*-toluidin u. Glyceryltetrahydrofurfuryl-*m*-toluidin, Kp.₁ 207—210°. Diese Verb. werden in der üblichen Weise mit Alkalien u. Sulfiten zu Entwicklerlsgg. verarbeitet. (A. P. 2 364 350 vom 6/11. 1941, ausg. 5/12. 1945.)

KATIX. 8619

Phototechnical Corp., übert. von: **Robert Joshua King**, New Canaan, Conn., V. St. A., *Kombiniertes Entwickler- und Fixierbad*. Die Lsg. enthält außer den üblichen Entwickler- u. Fixiersubstanzen KJ u. muß einen p_H -Wert von 8—9,5, optimal von 8,5 besitzen. Das Mengenverhältnis von $Na_2S_2O_3$:KJ richtet sich nach dem Emulsionstyp u. dem zu entwickelnden Kontrast. Der Geh. an Metol soll 1—5 g betragen, an Hydrochinon 4—10 g, an Sulfid (wasserfrei) 20—60 g, an $Na_2S_2O_3 \cdot 5 H_2O$ 12—30 g, an KBr 0—1 g, an KJ 0,05 bis 1 g u. an Na_2CO_3 20—50 g bzw. soviel, daß die Lsg. einen p_H -Wert von 8,5 besitzt. Ein erfindungsgemäßer Entwickler enthält z. B. im Liter: 1 g Metol, 5 g Hydrochinon, 40 g Na_2SO_3 , 30 g $Na_2CO_3 \cdot H_2O$, 1 g KBr, 1 g KJ u. 15 g $Na_2S_2O_3 \cdot 5 H_2O$. Beim Arbeiten bei 85° F kann dieser Entwickler nicht schleiern oder überentwickeln. (A. P. 2 397 016 vom 25/7. 1944, ausg. 19/3. 1946.)

KATIX. 8619

Chromogen Inc., übert. von: **Béla Gáspár**, Hollywood, Calif., V. St. A., *Gefärbte Schichten für photographische Zwecke*. Ein wasserunlös. Farbbildner für Azo- oder Küpenfarbstoffe wird in einem Flüssigkeitgemisch aufgelöst, das W. u. außerdem ein hydrotropes Netzmittel in solcher Menge enthält, daß eine echte Farbstofflsg. entsteht, gegebenenfalls können noch organ. Lösungsmittel, wie A., Aceton, Methanol, Dioxan, Diacetone oder Pyridin zugesetzt werden. Als Netzmittel werden Alkalisalze von alkylierten oder aralkylierten Naphthalinsulfonsäuren oder von Benzylsulfanilsäuren, z. B. „Nekal“, „Avirol“ u. „Sapamin“ verwendet. Dann wird der Lsg. der Schichtbildner oder eine Halogensilberemulsion zugesetzt u. der Farbstoff ausgefällt. Man löst z. B. 2 g Nekal AM u. 0,5 cm³ Pyridin in 5 cm³ W. u. gibt 0,3 g Dinaphthol zu, dann werden 15 cm³ 20% ig. Gelatinelsg. oder die für 0,3 m² Film nötige Halogensilberemulsion zugemischt. Diese Schicht wird vorzugsweise zur Ausführung des Silber-Farbbleichverf. verwendet u. der unzerstörte Farbstoff mit diazotierter Sulfanilsäure gekuppelt. (A. P. 2 310 226 vom 19/7. 1940, ausg. 9/2. 1943. E. Prior. 19/7. 1939.)

KALIX. 8631

E. I. du Pont de Nemours & Co., Wilmington, Del., übert. von **Clayton F. A. White**, Oldbridge, N. J., V. St. A., *Mehrschichtfilm für die Farbenphotographie*. Ein Film, z. B. aus Nitrocellulose, der eine der üblichen Halogensilberschichten trägt, enthält unter dieser eine Hilfsschicht, in der sich eine kupplungsfähige Azoverb. u. ein Farbstoffbildner befinden, aus denen mit Hilfe der Oxydationsprodd. eines prim. Aminentwicklers ein Indophenyl-, Indoanilin- oder Azomethinfarbstoff erzeugt werden kann. Eine solche Schicht soll 3,5—5 u dick sein u. enthält z. B. eine Dispersion eines gemischten Polyvinylacetate von Salicylaldehyd- u. *o*-Benzaldehydsulfonsäure in Gelatine. Es können auch gemischte Polyvinylacetate von Salicyl- u. Phthalaldehyd- oder von 1-(*m*-Stearoylamino)phenyl-3-methyl-5-pyrazolon-*o*-benzaldehyd (oder-sulfobenzaldehyd)-sulfonsäure u. 3,5-Dichlor-salicylaldehyd-*o*-benzolsulfonsäure verwendet werden. Nach Entw. des belichteten Halogensilbers mit einer *p*-Amino-N,N-diäthylanilinslg. u. Entfernung des Ag mit FARMERschem Abschwächer hinterbleibt ein reines Farbstoffbild. Der Film kann auch mehrere Halogensilberschichten mit je einer Farbbildnerschicht enthalten. In diesem Falle wird mindestens einer der letztgenannten Schichten koll. Ag zugesetzt. (A. P. 2 397 452 vom 11/11. 1943, ausg. 26/3. 1946.)

KALIX. 8631

E. I. du Pont de Nemours & Co., übert. von: **A. B. Jennings**, **O. W. Murray** und **C. F. A. White**, Wilmington, Del., V. St. A., *Farbenphotographie*. Auf eine Filmunterlage wird ein hydrophiles, synthet. Polymerisat aufgetragen, das einen polymeren Farbbildner mit mehreren alkoh. OH-Gruppen enthält u. dessen chromogener Kern die Struktur $OH-(C=C)_n-C=CH$ aufweist ($n=0$ oder 1). Diesem Polymerisat wird die lichtempfindliche Emulsion beigemischt. Eine Mischung von 100 (Teilen) Polyvinylalkohol mit einer Viscosität von 18—20 cP in 4% ig. wss. Lsg. bei 20°, 200 Salicylaldehyd, 500 Dioxan u. 10 85% ig. H_3PO_4 werden bei 85° 5 Std. gerührt, mit 1000 Aceton verd. u. filtriert. Das weiße Pulver wird durch Dekantation mit 1000 Aceton 6mal in jeder Std. gewaschen, filtriert u. gibt 114 Ausbeute. 10 (Teile) dieser M. werden unter Rühren in 90 40% ig. Äthanol-W. bei 80° ½ Std. gelöst. Zu 40 dieser Lsg. werden 40 W., 5 1% ig. Na-Dodecyl-

sulfat u. 5 konz. NH₄OH gegeben. Die Mischung wird bei 45° gerührt unter Zufügen von 30 3nAgNO₃, 23 9nNH₄Br u. 0,1nKJ innerhalb 5 Minuten. Nach 15 Min. wird die Lsg. abgekühlt u. mit 100 Aceton gefällt. Die M. wird ½ Std. in fließendem W. gewaschen, dann 60 Ausgangslg. des Polymeren zugegeben, ferner 10 A., 1 10%ig. wss. Lsg. von KBr, das Ganze bei 58° ½ Std. gerührt. Diese M. wird auf die Unterlage gebracht u. ein farbiges Objekt aufgenommen. Die Entw. erfolgt in nachst. Entwickler: p-Aminodiäthylanilin, HCl 2, Na₂SO₃ 3, Na₂CO₃ 20, W. zu 1000. Nach der Entw. waschen, bleichen in 4%ig. wss. K₃Fe(CN)₆ u. fixieren. Es entsteht ein blaugrünes Negativ. — Weitere Beispiele. (A. P. 2 397 864 vom 31/3. 1944, ausg. 2/4. 1946.) WITTHOLZ. 8631

E. I. du Pont de Nemours & Co., übert. von: O. W. Murray, Wilmington, Del., V. St. A., *Photographisches Verfahren*. Eins von zwei Farbauszugsbildern wird auf die lichtempfindliche Schicht eines photograph. Elements mit durchscheinender Unterlage, lichtempfindlicher Halogensilberschicht u. diffusionsfestem Farbbildner (I) auf der einen Seite u. einer lichtunempfindlichen Kolloidschicht u. einem diffusionsfestem I auf der anderen Seite kopiert. Einer dieser I bildet einen blaugrünen u. der andere einen orangefarbenen Farbstoff. Anschließend erfolgt Farbentw. des latenten Bildes, fixieren desselben, bleichen des zweiten Abzugs u. Bldg. eines Farbbildes in der Kolloidschicht des Elementes durch Auflegen des Bildes in Übereinstimmung u. pressen auf das genannte Element während der Farbentwicklung. — Ein Farbelement mit einer 0,25 (Teile) o-Sulfobenzaldehyd (dimer) des 1-(m-Octadecoylamino)phenyl-3-methyl-5-pyrazolons enthaltenden Gelatineschicht wird unter einem roten Farbauszugsnegativ eines Tripackfarbfilms mittels einer Kopierlampe belichtet. Das Farbelement wird dann in folgender Lsg. entwickelt: 4-Chlor-o-phenylphenol 2; N-Diäthyl-p-phenylendiaminhydrochlorid 2; Na₂CO₃ 20; Na₂SO₃ 1; W. zu 1000. Dann mit „Farmers reducer“ behandelt u. gewaschen. Ein Positivfilm wird unter einem grünen Negativ eines Tripack kopiert, entwickelt, fixiert u. gewaschen. In wss. alkal. K₃Fe(CN)₆-Lsg. gebleicht, um ein Silberferrocyanidbild zu erstellen, dann waschen u. behandeln in 10%ig. Na₂CO₃-Lsg.; das Farbelement wird in folgender Lsg. behandelt: N-Diäthyl-p-phenylendiaminhydrochlorid 10 g; Na₂SO₃ 2 g; Metol 6 g; W. zu 1000 cm³. Das gebleichte Positiv wird dann auf das Farbelement gepreßt mit der Emulsionsoberfläche in Kontakt mit der Gelatine-Chromogen-Schicht u. so lange belassen, bis ein Farbbild entstanden ist, dann entfernt. Auf dieses blaugrüne-magenta Bild wird ein gelbes Farbbild aufgebracht. Dadurch ergibt sich ein transparenter Farbdruk. — Weitere Beispiele für Entwickler u. Tonbäder. (A. P. 2 369 171 vom 14/12. 1940, ausg. 13/2. 1945.) WITTHOLZ. 8631

Eastman Kodak Co., übert. von: Ralph M. Evans und Wesley T. Hanson, Rochester, N. Y., V. St. A., *Farbkorrekturmaske*. Eine Halogensilberemulsion, die bei roter u. blauer Belichtung verschied. Kontraste gibt, wird hinter einem Negativ zuerst mit einem Blaufilter belichtet u. dann mit einem nichthärtenden Entwickler zu einem γ -Wert von 1—4 entwickelt, aber nicht fixiert. Das restliche Halogensilber wird mit einem Cyaninfarbstoff resensibilisiert, mit dem gleichen Negativ hinter einem Rotfilter belichtet u. härtend zu einem γ -Wert von 0,5 entwickelt. Dann wird mit warmem W. ein Auswaschrelief erzeugt, wobei das zu einem hohen γ -Wert entwickelte Bild entfernt wird. Das verbleibende Ag-Bild wird mit Bichromat ausgebleicht u. mit dem Ton der zu schwach im Positiv erscheinenden Farbe so eingefärbt, daß das geradlinige Stück der charakterist. Kurve von Bild+Maske an beiden Enden verlängert wird. Das Verf. kann auch zur Verbesserung der Tonwerte von Schwarzweißbildern benutzt werden. (A. P. 2 405 739 vom 12/12. 1942, ausg. 13/8. 1946.) KALIX. 8631

General Aniline & Film Corp., New York, N. Y., übert. von: Wilhelm Schneider, Fritz Kuhnert und Norbert Senger, Dessau, *Farbfilm mit Tonspur*. Zunächst werden Bild- u. Tonstreifen gemeinsam farbig entwickelt u. gebleicht. Dann wird die Tonspur undurchlässig für Infrarot gemacht, indem man eine hochviscose Lsg. oder Paste aufträgt, die eine Verb. enthält, die mit den Reaktionsprod. des Bleichprozesses eine komplexe Metallverb. bildet. Dann wird die Paste von der Tonspur entfernt u. Bild u. Tonstreifen gemeinsam in der üblichen Weise weiterbehandelt. Zur Bearbeitung der Tonspur verwendet man Lsgg. von Gelatine, Dextrin, Pektin, Cellulosederiv., Na-Silicat, Polyglukuronsäure, Polyvinylalkohol, Polyäthylenoxyd usw. Man löst z. B. 10 g Methylcellulose in 90 W., verd. mit 100 W. u. setzt 10 g K-Ferrieyanid zu. Die Einwirkungszeit dieser Lsg. beträgt 5—7 Minuten. (A. P. 2 323 246 vom 14/12. 1939, ausg. 29/6. 1943. D. Prior. 17/12. 1938.) KALIX. 8637