

Nr. 9/10  
 S. 485—616

1949. II.  
 7. September

# Chemisches Zentralblatt

Vollständiges Repertorium für alle Zweige der reinen und angewandten Chemie

120. Jahrgang

1949

II. Halbjahr

Akademie-Verlag GmbH., Berlin

## Inhalt

A. Allgemeine und physikalische Chemie ....	485	b) Organische Verbindungen .....	565
A <sub>1</sub> Aufbau der Materie .....	487	c) Bestandteile von Pflanzen und Tieren .	566
A <sub>2</sub> Elektrizität. Magnetismus. Elektrochemie .....	495	d) Medizinische und toxikologische Analyse	567
A <sub>3</sub> Thermodynamik. Thermochemie .....	497	H. Angewandte Chemie .....	508
A <sub>4</sub> Grenzschichtforschung. Kolloidchemie .	498	I. Allgemeine chemische Technologie .	568
B. Anorganische Chemie .....	500	II. Feuerschutz. Rettungswesen .....	—
C. Mineralogische und geologische Chemie ...	502	III. Elektrotechnik .....	—
D. Organische Chemie .....	502	IV. Wasser. Abwasser .....	569
D <sub>1</sub> Allgemeine und theoretische organische Chemie .....	502	V. Anorganische Industrie .....	569
D <sub>2</sub> Präparative organ. Chemie. Naturstoffe	509	VI. Silicatchemie. Baustoffe .....	570
Kohlenhydrate .....	544	VII. Agrilkulturchemie. Schädlingsbekämpfung .....	572
Glucoside .....	—	VIII. Metallurgie. Metallographie. Metallverarbeitung .....	574
Alkaloide .....	—	IX. Organische Industrie .....	590
Terpen-Verbindungen .....	545	X. Färberei. Organische Farbstoffe ..	593
Natürliche Farbstoffe .....	—	XI. Farben. Anstriche. Lacke. Harze. Plastische Massen .....	594
Gallensäuren .....	—	XII. Kautschuk. Guttapercha. Balata .	600
Sterine .....	—	XIII. Ätherische Öle. Parfümerie. Kosmetik	—
Hormone .....	546	XIV. Zucker. Kohlenhydrate. Stärke ...	602
Vitamine .....	—	XV. Gärungsindustrie .....	—
Proteine .....	—	XVI. Nahrungs-, Genuß- und Futtermittel .....	603
Andere Naturstoffe .....	547	XVII. Fette. Seifen. Wasch- und Reinigungsmittel. Wachse. Bohnermassen usw. ....	604
E. Biologische Chemie. Physiologie. Medizin .	548	XVIII. Faser- und Spinnstoffe. Holz. Papier. Cellulose. Kunstseide usw. ....	606
E <sub>1</sub> Allgemeine Biologie und Biochemie ...	548	XIX. Brennstoffe. Erdöl. Mineralöle ....	609
E <sub>2</sub> Enzymologie. Gärung .....	549	XXI. Leder. Gerbstoffe .....	—
E <sub>3</sub> Mikrobiol. Bakteriolog. Immunolog. ...	551	XXII. Leim. Gelatine. Klebmittel usw. ...	—
E <sub>4</sub> Pflanzenchemie und -physiologie .....	554	XXIII. Tinte. Hektographenmassen u. a. Spezialpräparate .....	—
E <sub>5</sub> Tierchemie und -physiologie .....	555	XXIV. Photographie .....	613
E <sub>6</sub> Pharmakologie. Therapie. Toxikologie. Hygiene .....	558		
F. Pharmazie. Desinfektion .....	562		
G. Analyse. Laboratorium .....	565		
a) Elemente und anorganische Verbindungen .....	565		

Bibliographie: 487. 494. 497. 499. 502. 548. 549. 551. 554. 558. 561. 562. 564. 568. 569. 572. 574. 590. 594. 600. 606. 609. 613. 616.

## Namenregister

- Abadie 495.  
 Abel 497.  
 Adams 579.  
 Adey 577.  
 Ahler 494.  
 Alexandrowa-Preis [499].  
 Alcock 530.  
 Allen jr. 530.  
 Allied Chemical & Dye Corp. 594.  
 Allport 604.  
 Althaus 491.  
 American Cyanamid Co. 564. 602.  
 Anderson 561.  
 Andrejew 569.  
 Andrews 502.  
 Andruschtschenko 493.  
 Archer 567.  
 Atlantic Refining Co. 610.  
 Attapulgis Clay Co. 612.  
 Au 540.  
 Auerbach 513.  
 Babko 565.  
 Bachman 493.  
 Backer 517.  
 Bahner 594.  
 Baker [616].  
 Bamann 500.  
 Bandt 569.  
 Barkenbus 543.  
 Barker 544. 552.  
 Baron 604.  
 Barron 558.  
 Bartram 521.  
 Baumann 572.  
 Beam 576.  
 Bean 550.  
 Beattie jr. 560.  
 Becker 586.  
 Bedekar 594.  
 Belsel 603.  
 Bell 491.  
 Beloussow 603.  
 Bengtsson 596.  
 Bentley [616].  
 Berezeller 562.  
 Bernheim 553.  
 Bernstein 536.  
 Berson 567.  
 Berthier 500.  
 Berton 608.  
 Bertrand 534.  
 Bessey 567.  
 Betteridge 583.  
 Bhat 552.  
 Bigelow 597.  
 Bing 555.  
 Bischof 578.  
 Bishop 578.  
 Blacet 487.  
 Blades 560.  
 Blizzard 509.  
 Bloche 501.  
 Bloom 508.  
 Boehm 584.  
 Böhmer [554].  
 Boersch 489.  
 Bohlmann 521.  
 Bollnrenth 579.  
 Bonnemay 496.  
 Bonner, T. W. 490.  
 Bonner, W. A. 544.  
 Bose 570. [572].  
 Bouchard 495. 497.  
 Boucher 499.  
 Boulanger 495.  
 Bovey 596.  
 Brandenburg 555.  
 Brodecke 519.  
 Breitenbach 597.  
 Brewster 526.  
 Brillouin 487.  
 British Oxygen Co. Ltd. 568.  
 Bron 494.  
 Brooks 556.  
 Browkina 574.  
 Brown 532.  
 Browne 589.  
 Brun 493.  
 Bruzau 501.  
 Bryan 554.  
 Bubenin 571.  
 Buchholtz 582.  
 Buchner [606].  
 Burch 567.  
 Burstein 499.  
 Butement 492.  
 Butt 571.  
 California Research Corp. 610.  
 Campbell, H. C. 586.  
 Campbell, N. 520.  
 Carhart 509.  
 Carlson 500.  
 Carnegie-Illinois Steel Corp. 590.  
 Carpenter, C. P. 558.  
 Carpenter, O. R. 585.  
 Carter [554].  
 Celanese Corp. of America 591.  
 Chapman 567.  
 Chaslinskaja 574.  
 Chevallier 500.  
 Chopin 496.  
 Cholopowa 603.  
 Christian jr. 514.  
 Christiansen 532.  
 Ciba Ltd. 609.  
 Clinton 538.  
 Cohen-Adad 498.  
 Commarmont 515. 516.  
 Comroe jr. 567.  
 Coonradt 530.  
 Courtice 567.  
 Courty 502.  
 Couture 493.  
 Coyner 520.  
 Crabalona 547.  
 Crawford 499.  
 Critchfield 558.  
 Daniel 551.  
 Dankow 493.  
 Davis 505.  
 Dawidow 603.  
 Dazzi 523.  
 Degler [569].  
 Delmarski 496.  
 Demidow 560.  
 Demon 493.  
 Devèze 495.  
 Dietaphone Corp. 605.  
 Dietlen 607.  
 Dittmer 332.  
 Doak 554.  
 Dobrotin 491.  
 Dodson 538. 534.  
 Dokin 587.  
 Dorst 598.  
 Dorstewitz 574.  
 Dreyer 582.  
 Drinberg [600].  
 Dshigit 499.  
 Du Pont de Nemours, Gow 529.  
 E. I., & Co. 591.  
 592. 601. 609.  
 Durdin 497.  
 Durr, A. 597.  
 Durr, F. L. 587.  
 Eagle 553.  
 Eastman Kodak Co. 589. 616.  
 Eckenhoff 555.  
 Edwards 548.  
 Egerton 504.  
 Ehrenhaft 495.  
 Elduss 491.  
 Ellis-Poster Co. 613.  
 Endres 552.  
 Epelboim 495.  
 Erdmann 587.  
 Erdmann-Jesuitzer 585. 586.  
 Erschler 490.  
 Esch 601.  
 Evans 490.  
 Fairfield 572.  
 Falk 587.  
 Falkowski 507.  
 Faltis 494.  
 Feenberg 490.  
 Feigl 503.  
 Fein 513.  
 Felser 580.  
 Felkin 532.  
 Fenton 570.  
 Fiala 604.  
 Filachlone 513.  
 Finkelstein 524.  
 Fisher 513.  
 Fitzgerald 553.  
 Flaschner 607.  
 Fleck 524.  
 Fleischman 553.  
 Flügge 574.  
 Fong 545.  
 Fontana 583.  
 Foote 552.  
 Ford 605.  
 Frank 597.  
 Franssen 582.  
 Fritzsche 574.  
 Fromandi 601.  
 Frost 485. 486.  
 Fruton 553.  
 Gabor 488.  
 Galatis 533.  
 Gapon 572.  
 Garratt 604.  
 Gates 429.  
 Gauthier 581.  
 Gehe [504].  
 Gelb 600.  
 Geld 485.  
 Geller 578.  
 General Aniline & Film Corp. 593. 614. 615.  
 General Electric Co. 590. 600.  
 George 490.  
 Gessner 554.  
 Gilde 575.  
 Gillies [558].  
 Girard 500.  
 Goldberger 588.  
 Goloschkewitsch 595.  
 Gontajewa 565.  
 Goodale 555.  
 Goodrich, B. F., Co. 592.  
 Gorbunow 492.  
 Gordy 492.  
 Gorodetzkaia 498.  
 Goy 573. [574].  
 Granowskaja 497.  
 Greenberg 568.  
 Griffiths 580.  
 Groninger 604.  
 Groody 558.  
 Groot, de 549.  
 Gruber 606.  
 Grunke 557.  
 Guéron 501.  
 Gussev 565.  
 Guthmann 575.  
 Gutmann 495.  
 Gutzeit 561.  
 Haagen-Smit 545.  
 Häfliger 518. 519.  
 Haufschiel 555.  
 Haller 602.  
 Hamilton 601.  
 Hamlin 561.  
 Hammer 552.  
 Hammond 584.  
 Handl [590].  
 Hann 511.  
 Happpel 576.  
 Harmel 555.  
 Harper 604.  
 Harris, E. J. 503. 504.  
 Harris, T. L. 561.  
 Hartaugh 530.  
 Hassid 544.  
 Hauser 495.  
 Hebermehl 595.  
 Held 603.  
 Heinrich 502.  
 Heller 508.  
 Henglein 580.  
 Hercules Powder Co. 591.  
 Hering 501.  
 Herz 532.  
 Herzog 495.  
 Heuser 551.  
 Hildebrandt [501].  
 Hill 521.  
 Hillier 488.  
 Hixon 514.  
 Hodgson 533. 534.  
 Holcroft 584.  
 Hollomon [590].  
 Holt 530. 540.  
 Hort 542.  
 Hose 585.  
 Hough [562].  
 Huang 595.  
 Huber, J. M., Inc. 598.  
 Hudson 511.  
 Hilbner-Dessau [590].  
 General Aniline & Film Corp. 593. 614. 615.  
 Humblitzsch 586.  
 General Electric Co. 590. 600.  
 Hurd 548.  
 Ihle 604.  
 Hiff 581.  
 Imperial Trust for the Encouragement of Scientific and Industrial Research 602.  
 Indium Corp. of America 590.  
 Ingold 519.  
 Inhoffen 521.  
 Ives 487.  
 Jackson 576.  
 Jacobs 577.  
 Jacobsen 560.  
 Jacobson 508.  
 Jelinek 602.  
 Jerschow 560.  
 Joffe [590].  
 Johnson, G. C. 530.  
 Johnson, J. E. 509.  
 Johnstone [502].  
 Joly 577.  
 Jones 578.  
 Juliar 561.  
 Jung 571.  
 Jushnyi 580.  
 Kaganow 602.  
 Kalnitzky 558.  
 Kalpers 584.  
 Kappelmeler 595.  
 Karrer 523.  
 Karsnitzkaia 603.  
 Kast 607.  
 Kasten 579.  
 Kaufmann 608.  
 Kaye [569].  
 Keenan [569].  
 Kennore 587.  
 Kepner 502.  
 Kerr 490.  
 Kety 555.  
 Kieser, K. 614.  
 Kieser, M. E. 554.  
 Kiessler 579.  
 Kilp 607.  
 Kind 605.  
 King 533.  
 Kipnis 530.  
 Kirschbaum 508.  
 Kisselw 499.  
 Kleimert 581. 582.  
 Klumene 502.  
 Kline 550.  
 Knight 587.  
 Knowles 551.  
 Kochendörfer 583.  
 Kocsch [562].  
 Kogan 571.  
 Kokschtaschwilli 486.  
 Kolotti 496.  
 Koltchoff 596.  
 Korff 490.  
 Korschun 566.  
 Kortüm [568].  
 Kotschnew 485.  
 Kotte 607.  
 Kraft 511.  
 Kratky 507.  
 Krause 613.  
 Krehl 553.  
 Krishnan 550.  
 Krotkov 544.  
 Kring 608.  
 Küpper 576.  
 Küster, A. 614.  
 Küster, E. [549].  
 Kuhlmann 583.  
 Kuhn, R. 548.  
 Kuhn, W. 507.  
 Kumow 565.  
 Kunstmann 574.  
 Kunze 578.  
 Kunze 493.  
 Kurbangalina 498.  
 Kusnetzow 565.  
 Kutter 603.  
 Lamanna 554.  
 Landis 543.  
 Lansing 549.  
 Laplanche 576.  
 Laschuk 555.  
 Lassetter [549].  
 Lawrowskaja 566.

Lebeaux 604.  
 Leech 534.  
 Leigh 561.  
 Lemmermann 572.  
 Lengel 506. 513.  
 Lengerken, v. 573.  
 Leonard 511.  
 Lester 568.  
 Leuser 582.  
 Lewis 578.  
 Lifschitz 494.  
 Lilly, E., & Co. 563.  
 Lind 486.  
 Lind Air Products  
 Co. 588.  
 Linder 524.  
 Lineweaver 550.  
 Linnett 485. 486.  
 Linz Jr. 582.  
 Little 552.  
 Ljubawski 585.  
 Lubimow 497.  
 Löcher 605.  
 Löw 548.  
 Longuet 501.  
 Lord Jr. 506.  
 Losskow [613].  
 Lott, M. H. 546.  
 Lott, W. A. 536.  
 Loughbridge 490.  
 Lovelace 505.  
 Low 584.  
 Lowry 567.  
 Lubin 555.  
 Lucas 502.  
 Luckless 551.  
 Lüdecke 604. [608].  
 Luschinsky 551.  
 Lutschinski 497.  
 Luyken 574.  
 Lyons, J. V. 581.  
 Lyons, W. J. 494.  
 McCombie 500.  
 McDonald 507.  
 McNeal 503.  
 McLean 582.  
 McLester 568.  
 Madaras 606.  
 Magers 576.  
 Mahl 488.  
 Malcolm 584.  
 Marchal 549.  
 Marcella 534.  
 Marlies [548].  
 Martell 543.  
 Martensen-Larsen  
 560.  
 Martin 543.  
 Marvel 510.  
 Masling 583.  
 Mason 546.  
 Mathieson Chemical  
 Corp. 570.  
 Mathieu, J.-P. 493.  
 Mathieu, S. 500.  
 Mauser [500].  
 Medicus [568].  
 Meggers [568].  
 Meisel 517.  
 Meissl 584.  
 Meltner 489.  
 Menius Jr. 488.  
 Mennessler 499.  
 Merck & Co., Inc.  
 503.  
 Minton 508.  
 Miller, B. L. 487.  
 Miller, F. M. 533.  
 Miller, N. B. 499.  
 Miller, P. A. 553.  
 Millican 490.  
 Minnitt [558].  
 Mitscherlich [574].  
 Moehel 508.  
 Münch 594.  
 Moesta 529.  
 Mohler 506.  
 Mond, Du 586.  
 Monsanto Chemical  
 Co. 593. 601.  
 Moore 581.  
 Moos, v. [502].  
 Mordwinowa 559.  
 Morgan, A. F. 558.  
 Morgan, T. K. [549].  
 Morley 541.  
 Morris 550.  
 Moser 604.  
 Moscow 559.  
 Mowat 578.  
 Mowry 523.  
 Müller, E. A. W. 582.  
 Müller, H. F. 596.  
 Müller, I. 596.  
 Müller, J. 537.  
 Mueller, J. H. 553.  
 Münster 508.  
 Mullins 485.  
 Musselman 553.  
 Mußnug 571.  
 Myrbäck 550.  
 N. V. Philips' Gloeilampfabrieken  
 564.  
 N. V. W. A. Scholten's Chemische  
 Fabrieken 603.  
 Neal [487].  
 Ness 511.  
 Newman, F. H. [494].  
 Newman, M. S. 513.  
 Nichols, J. B. 508.  
 Nichols Jr., P. L. 601.  
 Nichols, J. B. 562.  
 Niederl, V. 562.  
 Nieman 488.  
 Noll 597.  
 Nolle 508.  
 Nordin 580.  
 Norris 551.  
 Northcott 575. 583.  
 Nowotny, E. 500.  
 Nowotny, H. 580.  
 Noyes Jr. 487.  
 Oldenroth 605.  
 Olowski 571.  
 Ong, De [574].  
 Ornfelt 530.  
 Oswald 583.  
 Övrebö 491.  
 Oxenius 557.  
 Panassjuk 560.  
 Pantelejew 571.  
 Pappenheimer 556.  
 Parmeter 517.  
 Parnell 492.  
 Pennenkamp 607.  
 Perktold 569.  
 Peschkowa 565.  
 Pesskow [499].  
 Pesson 541.  
 Petit 565.  
 Petrov 539. 540.  
 Pfuetze 560.  
 Phillips Petroleum  
 Co. 570. 611.  
 Piganoli 596.  
 Pillemer 553.  
 Pittman, E. E. 602.  
 Pittman, R. W. 487.  
 Plakssin 574.  
 Plate [613].  
 Plesskow 496.  
 Plotz 557.  
 Pollard 554.  
 Polonovski 541.  
 Porod 507.  
 Powers 509.  
 Prelog 518. 519.  
 Preston 588.  
 Prettyman 494.  
 Price 579.  
 Primakoff 490.  
 Provisor 501.  
 Püangel 584.  
 Pullman 506.  
 Pumphrey 578. 581.  
 Putman 544.  
 Pyle 660.  
 Pytel 559.  
 Quervain, de [502].  
 Quick 556.  
 Quigley 556.  
 Rabuchin 500.  
 Rao, B. T. 492.  
 Rao, K. R. 492.  
 Rauterberg 572.  
 Reese, M., & Research  
 Foundation 564.  
 Reid 566.  
 Rein [558].  
 Reiningger 576.  
 Renoll 513. 523.  
 Reuther [568].  
 Revere Copper &  
 Brass Inc. 589.  
 Rhein, v. 606.  
 Rhoden 567.  
 Rice 566.  
 Riezler 490.  
 Rinse 598.  
 Robert 506.  
 Robiette 577.  
 Robinson [548].  
 Rochow 571.  
 Roe 566.  
 Roelig 601.  
 Roesch 575.  
 Rogers 552.  
 Rohr 552.  
 Roll 576.  
 Rollet 498.  
 Roo, de 610.  
 Ropp 520.  
 Rosanow 610.  
 Rose 549.  
 Rosenbaum 491.  
 Rosenfield 557.  
 Rosenthal 549.  
 Roth [551].  
 Rowe 581.  
 Royals 519.  
 Rozet 586.  
 Rudesill 577.  
 Runkel 607.  
 Ruzhenzewa 506.  
 Rusk 491.  
 Russek 561.  
 Rybakow 585.  
 Ryschikow 559.  
 Saechtling 607.  
 Safran 554.  
 Saizewa 561.  
 Salsbury 556.  
 Samson 501.  
 Sandlin 532.  
 Sands 509.  
 Sard 491.  
 Sattler 566.  
 Satzepin 491.  
 Saunders 512. 590.  
 Schäfer 492.  
 Schangin 610.  
 Schapiro [594].  
 Scherrer 582.  
 Schetty 527.  
 Schiel 613.  
 Schikorr 588.  
 Schilling [558].  
 Schischakow 494.  
 Schlick 594.  
 Schmerling 509.  
 Schmid 523.  
 Schmidt, A. H. [548].  
 Schmidt, E. 609.  
 Schmitt 541.  
 Scholl, K. 594.  
 Scholl, P. H. 605.  
 Schtscherbakowa  
 499.  
 Schubert 550.  
 Schuh, v. 519.  
 Schuhmann 505.  
 Schumann-Petersen  
 554.  
 Schwab 561.  
 Schwabe 607.  
 Schwedow 565.  
 Scott 551.  
 Scribner [568].  
 Seamless Rubber Co.  
 562.  
 Searle [494].  
 Seldenaden 593.  
 Sekora 507.  
 Seldowitsch 498.  
 Selwenski 569.  
 Senter 521.  
 Severns [569].  
 Shaffer 558.  
 Sharpe 583.  
 Sheehan 536.  
 Shell Development  
 Co. 598. 599.  
 Sherman 589.  
 Shive 552.  
 Shortridge 523.  
 Silberstein 582.  
 Sillen 501.  
 Silman [590].  
 Simmonds 567.  
 Simmons 492.  
 Simpkinson 578.  
 Simpson 541.  
 Singler 551.  
 Skilling [497].  
 Slater 551.  
 Smith, J. H. C. 554.  
 Smith, K. B. 587.  
 Snyder 517. 526.  
 Soc. Française des  
 Charbonnages du  
 Tonkin 589.  
 Socony-Vacuum Oil  
 Co., Inc. 610.  
 Soto-Rivera 556.  
 Southgate 569. 587.  
 Southworth [616].  
 Spinatelli [487].  
 Spoorri 542.  
 Springer 586.  
 Sproston 552.  
 Spruit 528.  
 Sreenivasan 566.  
 Sreeramanurty 492.  
 Ssemendjajew 571.  
 Ssremenow 603.  
 Ssirota 493.  
 Ssucharewa 610.  
 Stacey 512.  
 Standard Oil Co. 611.  
 612. 613.  
 Standard Oil Deve-  
 lopment Co. 569.  
 570. 611. 612. 613.  
 Staude [487].  
 Steacle 487.  
 Stefanini 557.  
 Stein 575.  
 Steinicke 609.  
 Stent 509.  
 Stephenson 558.  
 Stoll 515. 516.  
 Straley 492.  
 Strauß 614.  
 Strohfeld 582.  
 Stuke 568.  
 Sujew 572.  
 Sun 570.  
 Suter, C. M. 538.  
 Suter, H. A. 503.  
 Swarbrick 573.  
 Tallard 565.  
 Taylor [549].  
 Terechowa 499.  
 Terminassow 583.  
 Thews 580.  
 Thomas Jr. 586.  
 Thomson, D. [554].  
 Thomson, R. [554].  
 Thring 575.  
 Tjapkina 493.  
 Tjukina 554.  
 Tomoskozy 588.  
 Tompkins 499.  
 Torda 551.  
 Torinus 594.  
 Tuft 557.  
 Turner 488.  
 Tylecote 585.  
 Ulimann 606.  
 Union Carbide & Car-  
 bon Corp. 589.  
 United Gas Improve-  
 ment Co. 608.  
 United States of  
 America, Secretary  
 of Agriculture  
 593.  
 Universal Oil Pro-  
 ducts Co. 693. 611.  
 Ushakoff 507.  
 Vaidya 566.  
 Vallet 485.  
 Venkataraman 594.  
 Vernotte 485.  
 Vieweg 596.  
 Vogel 579.  
 Vogler 606.  
 Voss, J. 604.  
 Voß, Julius 614.  
 Wade 596.  
 Walkman [502].  
 Walker 567.  
 Wall 509.  
 Walter 535.  
 Wang 529.  
 Wanmaker 517.  
 Ward 556.  
 Warren 567.  
 West 558.  
 Weaver 517.  
 Weber 580.  
 Wedernikowa 505.  
 Weß [609]\*.  
 Wells 500.  
 Wenderoth 608.  
 Wendling 597.  
 Weyer 579.  
 Wycke 614.  
 Whalley 516.  
 Wheeler 590.  
 Whitley 567.  
 Wiesner 518. 519.  
 Wild 512.  
 Wilding 612.  
 Wilkins [487].  
 Williams 510.  
 Wilson, C. V. 543.  
 Wilson, R. H. 561.  
 Winkler 607.  
 Winogradowa 566.  
 Wise 506.  
 Wittler 554.  
 Wolf, H. 580.  
 Wolf, J. M. 487.  
 Wolf 551.  
 Wolfman 511.  
 Wright 512.  
 Wyckoff 552.  
 Yale 536.  
 Young, G. H. S. 504.  
 Young, R. S. [502].  
 Zambrow 583.  
 Zankl 609.  
 Zapp 508.  
 Zerahn 485.  
 Zeran 566.  
 Zeyen 586.  
 Ziegelmayr [558].  
 Zohman 581.  
 Zyrilin 491.

Die letzte Lücke des Jahrganges 1945 geschlossen!

## **Chemisches Zentralblatt**

soeben ausgedruckt und in der Auslieferung

# **Vierteljahresband 1945**

## **1. Quartal**

Nachdruck der von Jan. bis März 1945 erschienenen Hefte

Preis DM 55.— (zuzüglich Porto)

Nachdem in den vergangenen zwölf Monaten der 2., 3. und 4. Quartalsband von uns neu geschaffen worden ist, haben wir jetzt den 1. Quartalsband nachgedruckt, um unseren Abonnenten nunmehr den geschlossenen Jahrgang 1945 liefern zu können.

Bestellungen an den Buchhandel oder an uns erbeten

---

Bisher sind außerdem folgende Ergänzungsbände erschienen:

Vierteljahresband 1945 • 1. Quartal  
Vierteljahresband 1945 • 2. Quartal  
Vierteljahresband 1945 • 3. Quartal  
Vierteljahresband 1945 • 4. Quartal  
Vierteljahresband 1946 • 1. Quartal  
Formelregister 1943  
Formelregister 1944  
Sachregister 1943  
Sachregister 1944  
Autorenregister 1944/II

**AKADEMIE-VERLAG · BERLIN NW 7**

# Chemisches Zentralblatt

1949. II. Halbjahr.

Nr. 9/10

7. September.

## A. Allgemeine und physikalische Chemie.

**Pierre Vallet**, *Eine neue, auf der Elektronenstruktur der Elemente beruhende Darstellung des periodischen Systems*. In 7 horizontalen Reihen, entsprechend den Hauptquantenzahlen  $n = 1$  bis 7 (K—Q) u. in 4 (vertikalen) Spalten, entsprechend den azimutalen Quantenzahlen  $l = 0, 1, 2$  u. 3 werden die einzelnen Elemente angeordnet. Die 3 letzten Spalten sind noch entsprechend den inneren Quantenzahlen  $j = l \pm s$  unterteilt. Innerhalb der Horizontalreihen sind in jeder Spalte die Elemente nach ihrer Ordnungszahl geordnet. Mit Ausnahme der beiden ersten Elemente stehen dann chem. ähnliche Elemente untereinander. Von der 3. Horizontalreihe ab folgen sich demgemäß nicht immer die Elemente nach steigender Ordnungszahl, da bei Neuanfang einer Schale das betr. Element in der 1. Spalte steht. (C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 227. 58—60. 5/7. 1948.) 286.12

**Lorin J. Mullins und Karl Zsrahm**, *Die Verteilung von Kalium-Isotopen in biologischem Material*. Vff. geben einen krit. Überblick über die Arbeiten, welche die Verteilung der Isotopen  $^{39}K$ ,  $^{40}K$  u.  $^{41}K$  in biol. u. geolog. Material betreffen. Sie liegen annähernd im Verhältnis 8200:1:580 vor. Im Hinblick auf die verbesserten Untersuchungsmethoden u. die bei den früheren Messungen vielfach überschätzte Genauigkeit der Best. stellten Vff. erneut Verss. mit  $K$ -Präpp. an, die aus Buchenholz, Rinder- u. Pferdeknochen sowie Lavamasse bereitet wurden. Als Vgl. diente  $KCl$  (MERCK, p. a). Das  $K$  der Lsgg. wurde über das *Perchlorat* in das *Chlorid* übergeführt u. dieses zu den Messungen benutzt. Innerhalb  $\pm 0,5\%$  konnte kein Unterschied im  $^{40}K$ -Geh. der verschied. Präpp. festgestellt werden. (J. biol. Chemistry 174. 107—13. Mai 1948. Kopenhagen, Univ., Inst. für theoret. Physik.) 415.13

**P. W. Geld und M. I. Kotschnew**, *Gleichgewicht von Systemen, die Silicioxyd enthalten*. Es wird (gasförmiges)  $SiO$  untersucht, wobei  $SiO$  nach der Gleichung  $Si(\text{fest}) + SiO_2(\text{fest}) = 2SiO(\text{Gas})$  im Vakuumofen bei  $\sim 10^{-4}$  mm Hg bei 1250—1350° hergestellt wurde. Die Dampfdruckbest. des  $SiO$  erfolgte nach dem Verf. des mol. Ausströmens (aus Ampullen mit einer  $(3-6) \times 10^{-3}$  cm<sup>2</sup> großen, metallmkr. gemessenen Öffnung). Die Berechnung des Druckes erfolgte nach KNUDSEN's Formel. Seine Temperaturabhängigkeit wurde auf dem Kurvenblatt (Koordinaten  $\lg P - 1/T$ ) als Gerade eingetragen, Meßbereich 900—1155°. Der Dampfdruck ist von der Menge des dest.  $SiO$  unabhängig, das spricht für seine chem. Individualität. Zur Berechnung der Reaktionskonstanten für die Red. wurde  $SiO_2$  mit  $Si$ ,  $C$  u.  $SiC$  red.,  $SiC$  wirkt am schlechtesten. Die Affinität des  $Si$  u.  $SiO$  zum  $O_2$  berechnet sich als annähernd gleich groß. Festes  $SiO$  kann durch rasche Abkühlung (Härtung) erhalten werden, langsame Abkühlung ergibt ein heterogenes Präparat. Für  $SiO$  berechnet sich 1 mm Hg Dampfdruck bei 1325°, 1 Atm. bei 1880°. Die Bildungswärme des  $SiO$  ist sicherer aus der Proportion  $SnO/SnO_2$  als  $CO/CO_2$  zu  $SiO/SiO_2$  erhältlich. (Журнал Прикладной Химии [J. angew. Chem.] 21. 1249—60. Dez. 1948. Uraler Polytechn. Inst., Lehrstuhl für die Theorie der metallurg. Prozesse.) 261.22

**Pierre Vernotte**, *Kontinuitäts- und Molekulartheorie thermokinetischer Erscheinungen*. Es wird gezeigt, daß trotz offensichtlicher Unzulänglichkeiten die Kontinuitätstheorie auf thermokinet. Erscheinungen anwendbar ist, ohne mit der Erfahrung in Widerspruch zu geraten. (C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 227. 43—44. 5/7. 1948.) 205.28

**W. E. Frost und J. W. Linnett**, *Der Mechanismus der Funkenzündung*. II. Mitt. *Kohlenoxyd-Sauerstoffmischungen*. (I. vgl. Trans. Faraday Soc. 41. [1945.] 487) Über den Einfl. von Inertgasen auf den minimalen Zünddruck (I) von  $CO-O_2$ -Mischungen, die mit Wasserdampf gesätt. sind, vgl. auch COWARD, COOPER u. JACOBS (J. chem. Soc. [London] 1914. 1069). Die Explosionsverss. werden in einem Pyrexglasrohr von 2 cm Durchmesser u. 25 cm Länge durchgeführt, wobei der Zündfunken in 1 cm Entfernung vom Rohrende zwischen 2 W-Drähten von 1,4 mm Spitzenabstand überspringt. I wird ermittelt 1) in Abhängigkeit vom  $CO:O_2$ -Verhältnis in Ggw. von 5 mm Wasserdampf, 2) in Abhängigkeit vom Wasserdampfdruck bei einem Mischungsverhältnis 2  $CO:1 O_2$ , 3) in Abhängigkeit von zugesetztem  $N_2$  bei 2  $CO:1 O_2$  u. 5 mm Wasserdampf. I ( $CO + O_2$ -Partialdruck) fällt sehr rasch mit steigendem Wasser-

zusatz (Variationsbereich 2—9 mm Wasserdampf) u. ebenso mit wachsendem  $N_2$ -Zusatz bis zu Zusätzen von etwa 250 mm  $N_2$ , um dann annähernd konstant zu werden. Durch die Annahme einer Reaktionsfolge  $H + O_2 = OH + O$ ;  $O + H_2 = 2 OH$ ;  $OH + CO = CO_2 + H$  kann die Wrkg. des W. im wesentlichen erklärt werden. Die Mitbeteiligung anderer Rkk. ist nicht ausgeschlossen u. könnte die geringe Abweichung in quantitativer Beziehung zwischen Experiment u. Theorie erklären. Funkenintensität u. -Temp. werden bei der theoret. Berechnung unberücksichtigt gelassen. Der  $N_2$ -Einfl. wird darauf zurückgeführt, daß das Inertgas die Wegdiffusion der die Ketten verzweigenden Radikale vom Ort des Funkens in ähnlicher Weise hemmt, wie dies bei der  $H_2$ - $O_2$ -Explosion angenommen wird. Der Kettenexplosionscharakter der  $CO$ - $O_2$ -Explosion scheint dadurch bewiesen. (Trans. Faraday Soc. 44. 416—21. Juni 1948. Oxford, Inorgan. Chem. Labor.) 254.28

W. E. Frost und J. W. Linnett, *Der Mechanismus der Funkenzündung*. III. Mitt. *Einfluß des Zusatzes organischer Dämpfe zu Wasserstoff-Sauerstoff-Mischungen*. (II. vgl. vorst. Ref.) Zugesetzt werden Bzl., Methyl-, Äthyl- u. n-Propylalkohol, Aceton, Äthylchlorid, -bromid u. -jodid in Mengen von 1—30 mm zu Elektrolytgas. Während geringe Zusätze gewöhnlich den minimalen Zünddruck etwas herabsetzen, üben größere Zusätze einen stark zündhemmenden Einfl. aus. Z. B. setzen  $5\frac{1}{2}$  mm Benzoldampf die Zündgrenzen von etwa 140 mm (ohne Zusatz) auf 177 mm herauf,  $3\frac{1}{2}$  mm Äthyljodid sogar auf 210 mm. — Zum Vgl. wird der Einfl. von  $N_2$  herangezogen, bei dem nach einem Gebiet anfänglicher Zünddruckerniedrigung ein breites Gebiet annähernd konstanter niedriger Zünddrucke folgt. Es wird angenommen, daß die organ. Moll., die sämtlich oxydierbar sind, rasch mit den Radikalen O oder OH reagieren, die für die Kettenverzweigung verantwortlich sind. Bei niedrigen Zusätzen kann demgegenüber die Behinderung der Wegdiffusion der H-Atome aus der Funkenzone überwiegen. Auf Grund dieser Annahme kann der Kurvencharakter qualitativ erklärt werden, während sich quantitativ noch gewisse Abweichungen ergeben. Die hemmende Wrkg. nimmt bei den Halogeniden in der Reihenfolge Cl—Br—J in der Reihe der Alkohole mit wachsender Kettenlänge stark zu; Bzl. ist wirksamer als die Alkohole u. steht zwischen Äthylbromid u. Äthyljodid; Aceton u. n-Propylalkohol haben annähernd die gleiche Wirksamkeit. (Trans. Faraday Soc. 44. 421—27. Juni 1948. Oxford, Inorgan. Chem. Labor.) 254.28

W. Kokotschaschwili, *Experimentelle Untersuchung der Entflammung von  $H_2$ - $Br_2$ -Gemischen*. Zweck der Unterss. war es, die Theorie der therm. Explosion von SSEMENOW (C. 1935. II. 2016) an einer unverzweigten Kettenrk. zu bestätigen. Trägt man den Explosionsdruck  $P_m$  als Funktion der Zus. des Gemisches auf, so erhält man für die untersuchten Temp. zwischen  $470^\circ$  u.  $570^\circ$  U-förmige Kurven mit einem Minimum bei 67%  $Br_2$ . Übereinstimmend mit der Theorie von SSEMENOW ergab sich eine lineare Abhängigkeit zwischen  $\ln P_m/T$  u.  $\Delta/T$ ; die Steigung dieser Geraden ist von der Konz. unabhängig. Bestätigt wurde ferner, daß in engeren Gefäßen die Explosion erst bei höherem Druck erfolgt. In Ggw. von  $N_2$  wird die Explosion verzögert; HBr hat keinen wesentlichen Einfl. auf sie;  $O_2$  fördert sie in geringem Maße bis zu  $500^\circ$  hinauf. Vf. vermutet, daß die Explosionsflamme, die von der Entzündung des  $H_2$ - $Br_2$ -Gemisches herrührt, bei höherer Temp. zu Rkk. zwischen  $H_2$  u.  $O_2$  sowie zwischen 2 HBr u.  $O_2$  führt, wobei  $H_2O$  u.  $Br_2$  gebildet wird. (Журнал Физической Химии [J. phys. Chem.] 23. 15—20. Jan. 1949. Moskau, Inst. für chem. Physik der Akad. der Wiss. der UdSSR.) 496.28

W. Kokotschaschwili, *Die Theorie der thermischen Explosion mit unverzweigten Ketten. Entzündung von  $H_2 + Br_2$* . Die Reaktionsgeschwindigkeit wird ermittelt als  $v = \text{konst.} [H_2] \sqrt{[Br_2]}$  u. hat demnach ein Maximum bei der Zus.  $2H_2 + Br_2$ . Für die Ableitung der Reaktionswärme ist die Wärmeleitfähigkeit des Gemisches maßgebend, die wie sich nach der kinet. Gastheorie berechnen läßt, stark von der Konz. abhängig ist. Aus der Bedingung, daß im Entzündungspunkt die Kurven der Wärmezufuhr u. der Wärmeableitung sich berühren, wird eine Gleichung abgeleitet, die bei den vorliegenden Verhältnissen die Versuchsergebnisse richtig wiedergibt. Die Tatsache, daß bei einem Überschuß von  $Br_2$  eine leichtere Entzündbarkeit zu beobachten ist, obwohl die maximale Reaktionsgeschwindigkeit bei einem Überschuß von  $H_2$  auftritt, wird mit Hilfe der variablen Wärmeleitfähigkeit erklärt. Diese ist auch für die Änderung der Entzündungstemp. bei Hinzufügen von  $N_2$  oder  $O_2$  maßgebend. Zuletzt wird noch eine Gleichung zwischen Explosionsdruck u. Temp. bei konstanter Konz. angegeben. (Журнал Физической Химии. [J. phys. Chem.] 23. 21—29. Jan. 1949. Moskau, Inst. f. Chem. Physik der Akad. der Wiss. der UdSSR.) 496.28

S. C. Lind, *Strahlenchemie und Photochemie. Einführung zu der in Notre Dame, Ind., vom 24.—27. Juni 1947 abgehaltenen Tagung*. Von der Tatsache ausgehend, daß die Prodd.

aus Atomspaltungen größere Geschwindigkeit u. Energie besitzen als die Rückstoßatome von  $\alpha$ -Teilchen, wird deren Wrktg. auf organ. Moll., soweit diese bekannt sind, diskutiert. Bes. interessiert der Ort der Aufspaltung einer C-Kette bzw. die Wanderung der Aktivierungsenergie innerhalb derselben. Es werden dann einige Rkk. ( $\text{RCOOH} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{RH}$ , u. die Acetylenpolymerisation mit Inertgaszusatz) besprochen u. die Schwierigkeiten der Erklärung des entsprechenden Primärprozesses aufgezeigt. (J. phys. Colloid Chem. 52. 437—41. März 1948. Minneapolis, Minn., Inst. of Technol.) 286.30

E. W. R. Steacie, *Über das Verhältnis der Strahlenchemie zur Photochemie*. Es werden ausführlich die Unterschiede zwischen Photochemie (I) u. Strahlenchemie (II) besprochen. Während bei I durch Lichtabsorption ein angeregtes Mol. gebildet wird, treten bei II angeregte Moll. u. Ionen im Primärprozeß auf. Anschließend werden dann die Sekundärprozesse der angeregten Moll. u. Ionen u. die Energieübertragung besprochen, wobei betont wird, daß beispielsweise schnelle H-Atome anders bei der Photolyse von HJ reagieren als therm. H-Atome (vgl. OGG u. WILLIAMS, J. Chem. Physics 13. [1945.] 586). Es wird daher angenommen, daß in II Energieübertragung bei Sekundärprozessen häufiger auftritt als in I. (J. phys. Colloid Chem. 52. 441—46. März 1948. Ottawa, Canada, Nation. Res. Council, Div. of Chem.) 286.30

D. J. G. Ives und R. W. Pittman, *Die Photochemie von Selen*. I. Mitt. *Die photochemische Oxydation von Selenwasserstoff*. Bei der Oxydation von  $\text{H}_2\text{Se}$  mit gasförmigem  $\text{O}_2$  ist die Anwesenheit von fl. W. notwendig. Die Rk. wird durch sichtbares Licht u. im nahen UV beschleunigt u. durch die Bldg. von festem Se autokatalysiert. Die Geschwindigkeitskonstante beträgt bei  $25^\circ$   $0,0061 \text{ mm}^{-1/2}/\text{Stunde}$ . Das dabei gebildete Se scheint transparent zu sein. (J. chem. Soc. [London] 1948. 766—69. Juni. Birkbeck Coll.) 286.30

F. E. Blacet, *Die Photochemie der Aldehyde*. In der zusammenfassenden Arbeit wird das Verh. von Acetaldehyd (I), Propionaldehyd, Isobutylaldehyd, Formaldehyd (II), Acrolein u. Crotonaldehyd im nahen Ultraviolett behandelt. Bei der Bestrahlung von I sei neben dem Zerfall auch die Polymerisation bei niedrigeren Temp. zu berücksichtigen. Eine vollständige Studie der Polymerisation liegt bis jetzt noch nicht vor. Im Kondensat sind kleine Mengen von Diacetyl, Glyoxal u. II nachgewiesen, jedoch nicht Aceton u. Methylglyoxal. Als nicht kondensierbare Reaktionsprodd. wurden nur  $\text{CO}$ ,  $\text{CH}_4$  u.  $\text{H}_2$  gefunden. Bemerkenswert ist, daß bei Zusatz von  $\text{J}_2$ -Dampf keine Methyl- u. Formylradikale gebildet werden. Eine für I mögliche Reaktionsfolge wird eingehend diskutiert. (J. phys. Colloid Chem. 52. 534—45. März 1948. Los Angeles, Univ., Dep. of Chem.) 286.30

W. Albert Noyes jr., *Einige Gesichtspunkte über die Photochemie der Ketone*. Vf. kommt zu folgenden Schlüssen: Aceton ist das einzige Keton, dessen Spektr. bei Wellenlängen größer als  $3130 \text{ \AA}$  eine Struktur besitzt. Aus dem Aussehen der Spektren komplexer Moll. (bes. derjenigen geringer Symmetrie) kann man nicht sicher auf den Primärprozeß schließen. Das Studium der Aceton-Fluorescenz zeigt, daß bei  $3130 \text{ \AA}$  u. vielleicht auch noch bei anderen Wellenlängen, einige aktivierte Moll. beim Primärprozeß erzeugt werden. Angeregte Aceton- u. angeregte Diacetyl-Moll. können bei Energiezufuhr durch Stöße dissoziieren. Daher ergibt sich eine Temp.- u. in gewissem Ausmaß eine Druckabhängigkeit des prim. Dissoziationsprozesses. Über eine direkte Dissoziation einfacher Ketone in Moll. kann nichts Sicheres gesagt werden, während solche mit langen Alkylgruppen anscheinend in Moll. beim Primärprozeß zerfallen. (J. phys. Colloid Chem. 52. 546—50. März 1948. Rochester, N. Y., Univ., Dep. of Chem.) 286.30

Raymond E. Neal, Chemistry in Nursing. New York: Mc Graw-Hill Book Co. 1948. (564 S. m. 27 Abb.) § 4,—.

Carl J. Splnatelli, Photochemistry simplified. Chicago: Ziff-Davis. 1948. (143 S. m. Abb. u. Diagr.) § 1,—.

H. Staudé, Physikalisch-chemisches Taschenbuch. Bd. 1. (1120 S. m. 350 Fig. u. 186 Tab.) DM 44,—. Bd. 2. (S. 1121—2056 m. 119 Fig. u. 242 Tab.) DM 37,—. Leipzig: Akademische Verl. Ges. 1949. 8<sup>o</sup>.

H. Wilkins, Fundamental chemistry. London: University of London Press. 1948. (XV + 544 S. m. Abb.) 7 s. 6 d.

### A<sub>1</sub>. Aufbau der Materie.

B. L. Miller und J. M. Wolf, *Über die Beschleunigung von Elektronen durch zylindrische  $\text{TM}_{01}$ -Hohlräume*. Für die Beschleunigung von Elektronen im relativist. Geschwindigkeitsbereich wird nachgewiesen, daß der Ersatz mehrerer hintereinander geschalteter Beschleunigungskammern durch eine einzige keinen Vorteil bietet, wenn die Länge der Kammer größer als eine halbe Wellenlänge der beschleunigenden Welle bei dieser Schwingungsform ist. (Physic. Rev. [2] 73. 657. 15/3. 1948. Bartol Res. Found.) 298.81

L. Brillouin, *Gemeinsame Fortpflanzung von Wellen und Elektronen. Vergleich zwischen Wanderwellen-Röhren und Linearbeschleunigern*. Wanderwellen-Verstärker u. Linear-

beschleuniger sind die Extremfälle der gemeinsamen Bewegung von elektromagnet. Welle u. Partikelstrahl. Im ersten Fall handelt es sich um hohe Raumladungen u. schwache Felder mit konstanter Geschwindigkeit, im zweiten um sehr geringe Raumladungen u. hohe Spannungen mit steigender Geschwindigkeit der Welle. Eine allg. Theorie, die in bezug auf Größe von Feld oder Raumladung nicht beschränkt ist, steht noch aus. Vf. gibt jedoch für einen Spezialfall eine Lösung. Es handelt sich dabei um eine Art von Schockwelle, bei der Raumladungsschichten mit ladungsfreien Schichten von einer Wellenlängendicke abwechseln. (Physic. Rev. [2] 74. 90—92. 1/7. 1948. Cambridge, Mass., Harvard Univ., Cruft Labor.) 388.81

**Hans Mahl, Längen- und Dickenmessungen im Elektronenmikroskop.** Zur quantitativen Auswertung elektronenopt. Aufnahmen ist eine möglichst genaue Vergrößerungsangabe Grundbedingung. Vf. unterscheidet zwischen einer stufenweisen u. einer direkten Vergrößerungsbest. u. beschreibt beide Methoden kurz. Die Genauigkeit der Längenmessung ist abhängig von dem Auflösungsvermögen des Elektronenmikroskops. Die wichtigste Aufgabe der Längenmessung ist die Größenbest. kleiner Teilchen. Wenn sich jedoch die Größe der Teilchen in der Nähe des Auflösungsvermögens des Elektronenmikroskops befindet, so ist eine genaue Teilchengrößenbest. nicht mehr möglich. Es wird über die Faktoren diskutiert, die die Grenzen der elektronenmkr. Meßgenauigkeiten bestimmen. — Die *mittlere* Teilchengröße läßt sich ziemlich genau ermitteln, indem man die Zahl der Teilchen bestimmt, die in bestimmte Größenklassen fallen, u. aus diesen Werten die Größenverteilungskurve zeichnet. — Für Dickenmessungen werden spezielle Methoden angewendet: Die stereoskop. Meth., das Verf. der Schrägbedampfung, das der Schrägbeobachtung u. das der Schrägreflexion. Die einzelnen Verf. werden beschrieben. Außer diesen speziellen Methoden ist bei amorphen Stoffen auf Grund einer rechner. Meth. eine Dickenmessung aus den Intensitätsverhältnissen der Aufnahme möglich. — Auch auf Objektschäden weist Vf. hin, die im Elektronenmkr. entstehen können. Empfindliche Objekte können unter Umständen starke Veränderungen erleiden. (Arch. techn. Mess. 1948. 1121—27. August. Wildsteig.) 317.81

**A. C. Menius jr. und T. J. Turner, Krystall-, Wachstum“ im Elektronenmikroskop.** Das „Wachsen“ der Objekte in Elektronenmikroskopen unter dem Einfl. des abbildenden Elektronenstrahles ist bereits bekannt u. wird auf Verunreinigungen in der Entladungsröhre zurückgeführt. Die Unterss. der Vff. an Zinkoxydkrystallen haben gezeigt, daß 1. das Wachsen bis zu einer Beobachtungsdauer von 20 Min. eine lineare Funktion der Zeit ist, 2. daß es im Gegensatz zu den Ergebnissen anderer Autoren unabhängig von dem im Strahlengang liegenden Gitter ist, 3. daß das Wachsen bei einem Strom von ca. 0,25  $\mu$ Amp. ein Maximum erreicht u. daß schließlich 4. die Verunreinigungen geringere Dichte haben als das Zinkoxyd. (Physic. Rev. [2] 74. 125. 1/7. 1948. Clemson Agricultural Coll.) 251.81

**James Hillier, Untersuchung von Objektverunreinigungen im Elektronen-Mikroskop.** Untersuchungsproben im Elektronenmikroskop zeigen oft, wie die Beobachtungen verschiedener Laborr. bestätigten, oberflächliche Verunreinigungen, u. zwar um so mehr, je längere Zeit sie von Elektronen durchlaufen werden. Zum Teil äußert sich dies im Elektronenbild als zeitlich wachsende Teilchengröße, wodurch die Ausmessung von Teilchengrößen in Frage gestellt wird, auch verschwimmen die Kontraste im Verlauf längerer Untersuchungen. Mehrjährigen Prüfungen im RCA-Labor. haben ergeben, daß es sich bei den beobachteten Verschmutzungen der Proben um den Nd. von Polymerisationsprodd. handelt, die durch die abbildenden Elektronen aus den im Vakuumraum vorhandenen organ. Restdämpfen gebildet werden. Die Objektoberfläche wirkt dabei in der Art eines Katalysators. Quellen für die organ. Dämpfe sind die Metallwände der Instrumente, Fettschliffe u. dergleichen. Die Dämpfe aus den Öldiffusionspumpen scheinen nicht beteiligt zu sein, da die in Frage stehenden Ndd. auch bei Betrieb mit Hg-Diffusionspumpen entstehen. Vf. gibt einige Anregungen, wie die störenden Ndd. vermieden werden können: Der abbildende Elektronenstrahl soll die Metallteile des Objektträgers nach Möglichkeit nicht treffen. Die Apparaturwände sollen ausheizbar, z. B. durch Elektronenbombardement oder in elektr. Öfen, sein. Dasselbe gilt für die Objektträger. (J. appl. Physics 19. 226—30. März 1948. Princeton, N. Y., RCA-Labor.) 251.81

**D. Gabor, Ein neues Prinzip mikroskopischer Beobachtung.** Vf. schlägt eine kombinierte elektronenoptisch-lichtopt. Meth. vor, bei der die durch die sphärr. Aberration gesetzte untere Auflösungsgrenze des Elektronenmikroskopes (5 Å) erweitert werden kann. Dabei wird ein konvergenter Elektronenstrahl zu einem Fokus gebündelt. In geringem Abstand hinter dem Brennpunkt befindet sich das Objekt, in mehrfachem Abstand davon eine photograph. Platte. Das entstehende photograph. Bild des Objektes, das kleiner als der Querschnitt des abbildenden Elektronenstrahles in der Objektivenebene

sein muß, entsteht aus der Interferenz zwischen der prim. Welle u. dem kohärenten Teil der Sekundärwelle, die vom Objekt ausgeht. Das photograph. Interferenzbild wird nun mit einer opt. Imitation der elektron. Welle beleuchtet, wobei dem Beobachter das ursprüngliche Objekt an der analogen Stelle vergrößert sichtbar wird, an der es sich im elektron. Strahlengang befand. (Nature [London] 161. 777—78. 15/5. 1948. Rugby, British Thomson-Houston Co., Res. Labor.) 251.81

C. Nieman, *Die Herstellung von Präparatfolien für die Elektronenmikroskopie*. Vf. beschreibt kurz eine als „Ultramicrotome“ bezeichnete Anordnung der „CUSTOM SCIENTIFIC INSTRUMENT CO.“, mit der es gelingt, an elektronenmkr. zu untersuchenden Substanzen Schnitte mit einer Mindestdicke von weniger als  $0,1 \mu$  herzustellen. Das Schneiden geschieht mit Hilfe eines mit einer Geschwindigkeit von 180 m/sec rotierenden Messers. (Chem. Weekbl. 44. 874—75. 20/11. 1948.) 251.81

H. Boersch, *Über die Möglichkeit der Abbildung von Atomen im Elektronenmikroskop*. III. Mitt. (Vgl. C. 1948. II. 364.) Die Gitterstruktur der Krystalle bliebe auch dann noch unsichtbar, wenn das Auflösungsvermögen des Elektronenmikroskops zu ihrer Auflösung ausreichen würde. Durch Einschaltung einer Folie geeigneter Dicke kann man eine Phasenschiebung im Beugungsbild erreichen. Die Einführung des Phasenkontrastverf. würde eine Kontraststeigerung als Folge der Interferenz zwischen Primärstrahl u. Streuelektronen bedeuten, die den Nachw. der Atomstruktur monoatomarer Krystallschichten der Ordnungszahl  $Z \geq 1$  gestattet. Auf Grund der Überlegungen wird empfohlen, das Auflösungsvermögen des Elektronenmikroskops weiter zu verbessern. (Mh. Chem. 78. 163—71. Jan. 1948. Wien, Univ., I. Chem. Labor., Abt. Strukturforsch. u. Übermikroskopie.) 407.81

H. Boersch, *Ionenübermikroskopie*. Die Ionenübermikroskopie verwendet an Stelle von Elektronen Ionen als Ladungsträger. Da das Auflösungsvermögen der Korpuskularmikroskope durch das Zusammenwirken von Linsenfehler u. Beugungsfehler begrenzt ist, u. letzterer wegen der kleineren Wellenlänge der Ionenstrahlen beim Ionenmikroskop eine geringere Rolle spielt als beim Elektronenmikroskop, könnte es im Prinzip möglich sein, ein Auflösungsvermögen zu erzielen, das die Sichtbarmachung einzelner Atome gestattet. Ein Vers. mit dem früher beschriebenen elektrost. Übermikroskop wird geschildert, das eine Ionenquelle für Alkaliionen benutzt. Die Anforderungen, die an eine Ionenquelle gestellt werden, sind folgende: Geringe Geschwindigkeitsstreuung, geringe Beleuchtungsapertur, hohe Flächenhelligkeit, große Ergiebigkeit, leichte Regenerierbarkeit, geringe Gasabgabe, Unempfindlichkeit gegen schlechtes Vakuum. Einige Ionenbilder werden wiedergegeben, die erstmalig Ionenübermikroskop. Auflösungen von  $500 \text{ \AA}$  aufweisen. Das Ergebnis der Vers. mit dem Ionenübermikroskop zeigt, daß es zwar gelingt, Aufnahmen zu erreichen, daß es aber nicht möglich ist, Atome mittels Ionenstrahlen abzubilden, da das Objekt durch die Strahlung selbst verändert wird. Man muß auf weitere neuartige Abbildungsverf. mit Elektronenstrahlen hoffen, da diese nicht zu solchen Veränderungen des Objekts führen, die eine Abb. des atomaren Aufbaus verhindern. (Experientia [Schweiz] 4. 1—15. 15/1. 1948. Tettang [Württ.], Inst. für wiss. Forschung.) 317.81

Lise Meitner, *Einige Bemerkungen zu den Einfangquerschnitten langsamer und schneller Neutronen bei schweren Elementen*. Es wurde unter gleichen Bedingungen mit unverlangsamten u. mit innerhalb 5 cm Paraffin verlangsamten Li + D-Neutronen Tantal-säure bestrahlt u. die Aktivität gemessen. 2 Aktivitäten mit den Halbwertszeiten  $9 \pm 1$  Stdn. u.  $18 \pm 2$  Min. wurden gefunden. Der Vgl. der Aktivitäten für schnelle u. langsame Neutronen ergab eine Schwächung bei Bestrahlung in Paraffin um den Faktor 1,5 für die 9-Stdn.-Aktivität u. um den Faktor 2 für die 18-Min.-Aktivität, wobei der Unterschied unter Umständen in die Fehlergrenze fallen kann. Beide Aktivitäten werden durch schnelle Neutronen erzeugt u. sind dem Prozeß  $^{181}\text{Ta}(n,2n)^{180}\text{Ta}$  zuzuordnen. Für  $^{182}\text{Ta}$  wurde eine Halbwertszeit von  $118 \pm 3$  Tagen gefunden. Absorptionsmessungen der  $\beta$ -Strahlung in Al ergaben eine Reichweite von  $0,23 \pm 0,03 \text{ g/cm}^2$ , entsprechend einer Energie von 0,6 MeV. Das Verhältnis der Aktivitäten für die schnellen bzw. für in Paraffin verlangsamten Neutronen wurde für Au zu 0,077 u. für Ta zu 0,26 bestimmt u. ist in beiden Fällen in Ta 3,4 mal größer als in Au. Die absol. Einfangquerschnitte für unverlangsamte Li + D-Neutronen werden aus den gemessenen Aktivitäten auf 20% genau zu  $6,7 \cdot 10^{-25} \text{ cm}^2$  für  $^{199}\text{Au}$  u. zu  $3,8 \cdot 10^{-25} \text{ cm}^2$  für  $^{182}\text{Ta}$  berechnet. Danach scheint es fraglich zu sein, ob das verschied. Verhältnis der Einfangwahrscheinlichkeiten für schnelle Neutronen von Pb u. Bi gegenüber Ag auf Spinauswahlregeln zurückgeführt werden kann. Ähnlich scheinen die Verhältnisse beim  $^{93}\text{Nb}$  zu liegen. Bei diesen 3 Kernen haben entweder die Anfangs- oder Endkerne den Spin  $9/2$ . (Ann. Physik [6] 3. 115—19. 1948. Stockholm, Labor. Meitner.) 286.82

**T. W. Bonner und J. E. Evans, Resonanzstellen beim Protonen-Beschuß von Fluor und Lithium.** Im Bereich zwischen 300 u. 850 kV werden die Resonanzstellen der  $\gamma$ -Emission bei der Beschießung des F mit Protonen ausgemessen u. die Halbwertszeiten u. die Wirkungsquerschnitte angegeben: 334 (3,2; 5,9); 479 (2,6; 2,9); 590 (37; 0,4); 660 (7,5; 2,5); 820 keV (8,3 keV;  $0,7 \cdot 10^{-26}$  cm<sup>2</sup>). Für Li wird im gleichen Bereich eine Resonanzstelle für eine 17 MeV- $\gamma$ -Strahlung bei 440 kV (14 keV;  $7,2 \cdot 10^{-27}$  cm<sup>2</sup>) festgestellt. Eine theoret. Diskussion wird angeschlossen. (Physic. Rev. [2] 73. 666—74. 1/4. 1948. Houston, Tex., Rice Inst.) 204.82

**Wolfgang Riezler, Anregungsfunktionen einiger Kernreaktionen.** Untersucht wurden nach der Meth. der gestapelten Folien die folgenden Deuteronen-Rkk.:  $^{12}\text{C}(\text{d},\text{n})^{12}\text{N}$  (10,0 min.),  $^{27}\text{Al}(\text{d},\text{p})^{28}\text{Al}$  (2,3 min.) u.  $^{30}\text{Si}(\text{d},\text{p})^{31}\text{Si}$  (2—6 Std.). Die Unters. von C wurde mit Hilfe von Cellophanfolien durchgeführt, die von Al mit Al-Folien, die von Si ebenfalls mit Al-Folien, die etwas Si als Legierungsbestandteil enthielten. Die Versuchsergebnisse sind graph. wiedergegeben. Die geschätzten absol. Höchstwerte liegen in der Größenordnung von  $10^{-24}$  cm<sup>2</sup>. (Naturwiss. 34. 157. 1947, ausg. Febr. 1948.) 110.85

**E. Feenberg und H. Primakoff, Wechselwirkung der Primärteilchen der kosmischen Strahlung mit dem Sonnen- und Sternenlicht.** Es werden die Wechselwirkungsprozesse der prim. kosm. Strahlung — der Vollständigkeit halber werden sowohl prim. Protonen als auch prim. Elektronen angenommen — mit den Photonen des Sonnen- u. Sternenlichtes eingehend diskutiert. Bes. ausführlich wird die Paarbildung (Elektron-Positron) besprochen u. die Möglichkeit der Mesonenpaarbildung, die Bldg. mehrerer Mesonen in einem Akt sowie der Zerfall eines Protons in Neutron u. Elektron diskutiert. Im allg. kann eine wesentliche Beeinflussung der prim. kosm. Strahlung durch diese Prozesse nicht erwartet werden. Andererseits könnten energiereiche prim. Elektronen im intergalakt. Raum eine ausreichende Zahl von COMPTON-Stößen erleiden u. so aus der die Erde erreichenden Strahlung ausscheiden. — In Anhängen werden das Ultrakurzwellenspektr. u. Zusammenstöße energiereicher Teilchen mit der diffusen Materie im Weltraum sowie spezielle COMPTON-Prozesse behandelt. (Physic. Rev. [2] 73. 449—60. 1/3. 1948. St. Louis, Mo., Washington Univ.) 204.100

**F. M. Millican und D. H. Loughridge, Masse-Temperatur-Koeffizienten der Komponenten kosmischer Strahlen.** Die Erforschung der Korrelation zwischen der Intensität der kosm. Strahlen u. der durchschnittlichen „M“-Temp. wurden durch BLACKETTS Theorie über den Temperatureffekt (C. 1939. I. 4722) u. durch die folgende Entdeckung des „Luftmasseneffektes“ durch LOUGHRIDGE u. GAST angeregt (C. 1942. I. 2103). In Anlehnung an die Verss. von BENEDETTO, HESS u. ALTMAN haben Vff. ähnliche Verss. mit einem Zählerteleskop durchgeführt. Durch Integration (graph.) der Temp.-Druck-Kurve erhält man die durchschnittliche „M“-Temp. als Funktion des Druckes. Sie wurde durch die Meth. der kleinsten Quadrate in Beziehung zur Intensität der drei Komponenten (hart, mittel, weich) der vertikalen kosm. Strahlung gebracht. Um die drei Komponenten zu trennen, war das Teleskop abgeschirmt durch eine 30,5 cm, 20,5 cm u. 0,5 cm dicke Pb-Schicht. Es ergab sich, daß der Temperaturkoeff. eine wachsende Funktion des Druckes im Intervall 0,6 at bis 1 at ist. Im einzelnen betragen die erhaltenen Temperaturkoeff. bei den Drucken 1;  $\frac{3}{4}$ ;  $\frac{9}{10}$  u.  $\frac{1}{4}$  at für die harte Komponente:  $-0,25 \pm 0,06$ ;  $-0,18 \pm 0,04$ ;  $-0,15 \pm 0,04$  u.  $-0,17 \pm 0,04\%$  pro Centigrad; für die mittlere Komponente:  $-0,61 \pm 0,11$ ;  $-0,43 \pm 0,07$ ;  $-0,34 \pm 0,08$  u.  $-0,30 \pm 0,08\%$  pro Centigrad. Zum Vgl. sind die Ergebnisse mit einem MILLICAN-NEBER-Elektroskop (Pb-Schicht 12 cm) angeführt:  $-0,25 \pm 0,05$ ;  $-0,17 \pm 0,03$ ;  $-0,16 \pm 0,03$  u.  $-0,17 \pm 0,03\%$  pro Centigrad. Für die weichen Komponenten fehlen die Werte, weil die Ergebnisse zu dürftig waren. (Physic. Rev. [2] 74. 66—70. 1/7. 1948. Seattle, Washington, Univ.) 333.100

**S. A. Korff, M. S. George und J. W. Kerr, Die Energieverteilung von Neutronen in der Atmosphäre.** Die Energieverteilung von Neutronen, die durch kosm. Strahlung in der freien Atmosphäre erzeugt werden, sind durch BETHE, KORFF u. PLACZEK (Physic. Rev. [2] 57. [1940.] 573) berechnet worden. Experimentell sind diese Berechnungen geprüft worden durch KORFF u. HAMERMESH (Physic. Rev. [2] 69. [1946.] 155) u. AGNEW, BRIGHT u. FROMAN (C. 1948. I. 1375) haben am 27. Sept. 1947 in einem Ballon in 66 000 Fuß Höhe (4 cm Hg) Messungen über viele Std. durchgeführt. Die Zähler enthielten 1050 cm<sup>2</sup> BF<sub>3</sub> bei 14 cm Hg-Druck. Die Meßergebnisse waren: 16,8 Zählungen pro Minute (O) ungeschirmt; 7,55 (C) mit 0,7 mm Cd-Schicht; 4,48 (B) mit 7 mm B<sub>3</sub>C-Schicht. Die Verhältnisse B:C:O sind also 1:1,69:3,75, während AGNEW, BRIGHT u. FROMAN 1:1,7:4,2 bei 30 cm Hg fanden. Diese Verhältnisse scheinen also zwischen 3000 u. 66 000 Fuß nicht wesentlich von der Höhe abhängig zu sein. (Physic. Rev. [2] 73. 1133. 1/5. 1948. New York, New York, Univ.) 333.100

Rogers D. Rusk und Alma Rosenbaum, *Versuche, neutrale Partikel zu entdecken, die durch Ladungsaustausch mit Mesonen kosmischer Strahlen erzeugt werden.* Neuere Experimente besagen die Existenz des Ladungsaustausches zwischen Protonen u. Neutronen. Bei einem solchen Austausch dürften die Partikel einen geringen Energieverlust oder eine geringe Winkelablenkung erleiden. Diese gleiche Art von Austausch müßte zwischen geladenen u. neutralen Mesonen, falls diese wirklich existieren, vorkommen. Im Verlauf einiger Absorptions- u. Streuungsexperimente haben Vff. den Vers. gemacht, die Produktion hochgeschwinder neutraler Teilchen in schweren Elementen durch Mesonen kosm. Strahlen zu entdecken. Wenn solche Partikel erzeugt würden, müßte ihre Entdeckung von der Lebensdauer der neutralen Partikel u. der Häufigkeit des Ladungsaustausches abhängen. Die sorgfältigen sich über mehrere Monate erstreckenden Ergebnisse brachten jedoch keine eindeutige Klärung, da der beobachtete Effekt innerhalb der statist. Fehler liegt. (Physic. Rev. [2] 74. 110—11. 1/7. 1948. South Hadley, Mass., Mount Holyoke Coll.) 333.100

R. D. Sard und E. J. Althaus, *Prüfsteine der Hypothese, daß sich das Meson in Meereshöhe in einem kosmischen Strahl in ein Photon und ein Elektron umwandelt.* Die Hypothese ist geprüft worden durch Unters. an den verzögerten Koincidenzen zwischen dem 50 McV-Photon (nachgewiesen durch seine Materialisation in einer Pb-Platte) u. der Ankunft des Mesons. Die App. besteht aus: GEIGER-MÜLLER-Zählrohr A; 12,5 cm Pb-Filter; G.-M.-Z. B; 21,6 g/cm<sup>2</sup> Messing-Absorber; Antikoincidenz-G.-M.-Z. C; 9,74 g/cm<sup>2</sup> Pb-Photon-Umwandler; G.-M.-Z. D u. G.-M.-Z. E. Diese Kreisapp. zeichnet simultane u. verzögerte Koincidenzen zwischen A u. B einerseits u. D u. E andererseits auf. Für den Nachw. des Photons erlaubt ein Antikoincidenzstrom eine Registrierung nur dann, wenn C nicht innerhalb 10  $\mu$ sek anspricht. (Physic. Rev. [2] 73. 1251. 15/5. 1948. Washington Univ.) 333.100

Paul J. Ovrebo, *Periodische Veränderung der Zahl der durch kosmische Strahlen der Erdoberfläche hervorgerufenen Luftschauer.* Messungen hochenerget. atmosphär. Schauer in der kosm. Strahlung wurden an der Erdoberfläche während eines Zeitintervalles von 6 Monaten zwischen dem 16. 4. u. 16. 10. 1947 durchgeführt. Eine Creem-Analyse der Daten ergibt Schwankungen von 22 Tagen. Unter der Annahme der Sinusform der Schwankungen wurden verschied. Perioden durch die Meth. der kleinsten Fehlerquadrate festgestellt. Eine maximale Amplitude von 9,7% der durchschnittlichen Tageszahl wurde für eine Periode von 21,5 Tagen gefunden. Die durchschnittliche Tageszahl beträgt für die 6 Monate 17,08. Die Beziehungen zu meteorolog. Erscheinungen sind bis jetzt noch nicht untersucht worden. (Physic. Rev. [2] 73. 1227. 15/5. 1948. Aircraft Radiation Labor.) 333.100

N. Dobrotin und W. Zyrlin, *Genetisch verknüpfte, durch kosmische Strahlung hervorgerufene Stöße.* In 3860 m Höhe unternommene Verss. ergeben, daß der größte Teil der Koincidenzen in den vertikal aufgestellten proportionalen Zählrohrsystemen durch Sekundärelektronen hervorgerufen wird. (Журнал Экспериментальной и Теоретической Физики [J. exp. theoret. Physik] 18. 268—74. März 1948. Physikal. Lbedew-Inst.) 421.100

L. N. Bell, *Die Struktur durchdringender atmosphärischer kosmischer Strahlungsschauer.* Die Verss. von BELL, BIRGER u. WEKSLER 1945 in 3860 m Höhe (C. 1947. 1544) mit drei Gruppen von ebenen, proportionalen Zählrohrsystemen, deren gegenseitiger Abstand höchstens 1,25 m beträgt, werden für größere Abstände weitergeführt. Die erhaltenen Resultate sprechen gegen das Vorhandensein eines bes. Typs von durchdringenden Schauern u. weisen auf einen genet. Zusammenhang zwischen diesen Schauern u. den AUGER-Schauern hin. Die beobachteten Koincidenzen können durch energiereiche, den Kaskadengesetzen gehorchende Elektronen der AUGER-Schauer nicht erklärt werden. Eine Reihe von Umständen weist darauf hin, daß Teilchen, die nach Durchgang durch 12 cm Pb beobachtet werden, erst im Pb entstehen. (Журнал Экспериментальной и Теоретической Физики. [J. exp. theoret. Physik] 18. 249—58. März 1948. Physikal. Lbedew-Inst.) 421.100

G. T. Satzepin und L. Ch. Eiduss, *Untersuchung des Durchdringungsvermögens von Teilchen atmosphärischer kosmischer Strahlungsschauer.* Mit Hilfe von Zählrohren mit Selbstdämpfung (Füllung 85% Ar, 15% Propylen, 100 mm Hg Totaldruck) wird in 3860 m Höhe die Absorption von Teilchen breiter atmosphär. Schauer in Pb u. Al untersucht. Die 12 cm Pb durchdringenden Teilchen werden mit der Elektronen-Photonen-Komponente hoher Energie der AUGER-Schauer identifiziert. Verschied. Angaben legen die Existenz von breiten Mesonenschauern geringer D. nahe. Die untersuchten Schauer bestehen aus weichen Teilchen, die in 10 cm Pb fast völlig absorbiert u. mit Mesonen nicht identifiziert werden können u. die den Hauptbestandteil begrenzter Schauer bilden.

sowie aus durchdringenden Teilchen, die schwierig identifizierbar sind wegen der vorwiegenden Registrierung der sek. im Pb. entstandenen Teilchen. (Журнал Экспериментальной и Теоретической Физики [J. exp. theoret. Physik] 18, 259—67. März 1948. Physikal. Lebedew-Inst.) 421.100

**A. N. Gorbunow**, *Kernzertrümmerung und schwere Teilchen in der kosmischen Strahlung*. Beobachtungen mit Hilfe eines proportionalen Doppelzählrohrs in 3860 u. 4700 m Höhe ergeben, daß durch kosm. Strahlung hervorgerufene Kernzertrümmerungen leichter in schwerem (Pb) als in leichtem (Al) Material stattfinden. Kernzertrümmerung wird in starkem Ausmaß verursacht durch Strahlung nach Durchgang durch 10 cm Pb. Die Kernzertrümmerung wächst mit der Höhe schneller als die harte Komponente der kosm. Strahlung. Die Kernzertrümmerungen verursachenden Teilchen sind neutral u. wenig stabil; ihre Anzahl ist in 4700 m größer als die Teilchen der harten Komponente (aber größenordnungsmäßig gleich). (Журнал Экспериментальной и Теоретической Физики [J. exp. theoret. Physik] 18, 275—79. März 1948. Physikal. Lebedew-Inst.) 421.100

**F. D. S. Butement**, *Absorptions- und Fluoreszenzspektren von zweiwertigem Samarium, Europium und Ytterbium*. Es werden die Absorptions- u. Fluoreszenzspektren wss. Lsgg. von Sm-, Eu-, Yb-Chlorid u. von Festkörpern gemessen, die diese 2wertigen Ionen enthalten. Vf. bestimmt die Absorptionswahrscheinlichkeiten der auftretenden Banden. Alle 3 Ionen zeigen stark diffuse Banden, die den  $4f \rightarrow 5d$  oder  $6d$ -Übergängen entsprechen. Die 2wertigen Ionen Sm<sup>++</sup> u. Eu<sup>++</sup> haben enge schwache Banden, die mit denjenigen der isoelektron. Eu<sup>+++</sup>- u. Gd<sup>+++</sup>-Ionen verglichen werden können. (Trans. Faraday Soc. 44, 617—26. Sept. 1948. Aberdeen, Univ., Chem. Dep.) 287.136

**K. Sreeramamurty**, *Emissionsbanden des Phosphors im entfernten Ultraviolett*. Durch Erregung erhitzter P-Dämpfe mittels Hochfrequenzentladung wurde ein hinreichend intensives Bandenspekt. bis hinab zu 1940 Å erhalten. Etwa 50 Emissionsbanden der Schwingungsquantenzahlen  $\nu''$  mit der Intensität von 0—4 werden angegeben. Vf. hat die von HERZBERG (Ann. Physik 15, [1932.] 677) angegebenen Banden zwischen 3970 u. 4230 Å nicht beobachtet. (Current Sci. 17, 119—20. April 1948. Waltair Andhra Univ.) 287.136

**James W. Simmons und Walter Gordy**, *Struktur des Inversionsspektrums von Ammoniak*. Es werden die Messungen der Feinstruktur des Ammoniak-Inversionsspekt. bis ins Gebiet der Millimeterwellen ausgedehnt (bis zur 16,16-Linie bei 39941 MHz/sec). Die relativen Intensitäten u. Lagen der Linien werden mit berechneten Werten verglichen. Weiter wird die Hyperfeinstruktur von 15 Linien gemessen. Zwischen den theoret. u. beobachteten Abständen der Hyperfein-Komponenten besteht eine systemat. Abweichung; dagegen ergibt sich eine gute Übereinstimmung zwischen den beobachteten u. berechneten Intensitäten der Hyperfeinstruktur. (Physic. Rev. [2] 73, 713—18. 1/4. 1948. Durham, N. C., Duke Univ., Dep. Physics.) 135.136

**James W. Simmons und Walter Gordy**, *Struktur des Inversionsspektrums von Ammoniak*. (Vgl. vorst. Ref.) Kurze Mitt. zu der vorst. referierten Arbeit. (Physic. Rev. [2] 74, 123. 1/7. 1948. Duke Univ.) 135.136

**B. Tiruvenganna Rao und K. R. Rao**, *Das Bandenspektrum des Thalliumjodids*. Vff. beschreiben die Erregung des TlJ-Dampfes mit hochfrequenter Niederspannung u. die Beobachtung charakterist. Banden zwischen 5300—3750 Å u. 3680—3600 Å. (Current Sci. 17, 121. April 1948. Waltair Andhra Univ.) 287.136

**Jack L. Parnell und Joseph W. Straley**, *Das Ultrarotspektrum von HCl in Lösung mit Dioxan, Diäthyläther und Äthylacetat*. Das Ultrarot-Spekt. von HCl wird in Benzollsg. mit Dioxan, Diäthyläther oder Äthylacetat-Beimischung gemessen. Als Folge der Tendenz dieser Stoffe zur Wasserstoffbrückenbindung entstehen neben den bekannten HCl-Banden neue Nebenbanden, die gegen die alten um  $0,4 \mu$  nach längeren Wellen verschoben sind. (Keine Frequenzangaben.) (Physic. Rev. [2] 74, 123—24. 1/7. 1948. North Carolina, Univ.) 345.137

**Klaus Schäfer**, *Die Ermittlung der Verschiebung und Aufspaltung der Normalfrequenzen des SO<sub>4</sub>-Ions in den verschiedenen wasserfreien Alkalisulfaten*. Mit Hilfe einer neu entwickelten Meth., welche erlaubt, die Bewegungsrichtungen der Einzelatome bei ihren Schwingungen festzulegen, werden die Verschiebungen u. Aufspaltungen der Normalschwingungen des SO<sub>4</sub>-Tetraeders in wasserfreiem Li<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, Rb<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> u. Cs<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> berechnet. Diese wird bei Kenntnis der Richtungen der Normalfrequenzen allein auf Grund einer Ermittlung der abstoßenden Kraftwirkungen der benachbarten Alkalkationen auf die O-Atome des SO<sub>4</sub>-Tetraeders durchgeführt. Die Berechnung, die völlig mit klass. Vorstellungen gelingt, führt zu quantitativer Übereinstimmung mit dem

Experiment (vgl. HEERDT u. GOUBEAU, C. 1949. I. 7). (Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 52. 98—103. Mai 1948. Heidelberg, Univ., Phys.-Chem. Inst.) 238.137

Lucienne Couture und Jean-Paul Mathieu, *Studium der Zirkularpolarisation der Ramanlinien in den Krystallen*. Tabelle des Inversionskoeff.  $r$  (CABANNES, J. Physique Radium 2. [1931.] 381) für die verschied. Symmetriegruppen bei kub., ein- u. zweiachsigen Krystallen. Es zeigt sich, daß Ramanunters. an Krystallen im zirkular polarisierten Licht nur bei den totalsymm. Linien nichtkub. Krystalle einen besonderen Vorteil bieten. (C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 226. 1596—97. 19/5.1948.) 292.137

George S. Bachman, *Infrarotanalyse von Gläsern, die durch Schmelzen von Krystallen hergestellt worden sind*. Die Infrarotdurchlässigkeit von pulverisierten Silicatgläsern wurde mit der der Krystalle verglichen, aus denen sie durch Schmelzen gewonnen wurden. Zwischen der Struktur der letzteren u. der der Gläser bestehen nur dann gewisse Beziehungen, wenn die Umwandlungstemp. nicht zu hoch sind. Mit steigender Temp. nimmt die Beweglichkeit der Moll. u. Ionen zu, u. die Ähnlichkeiten verschwinden allmählich. Die Verss. wurden mit Krystallen von *Albit*, *Orthoklas*, *Anorthoklas* u. *Mikroline* ausgeführt u. Temp. im Bereiche von 1440—1550° angewandt. Die Zeit der Erwärmung wurde bis zur vollständigen Verglasung ausgedehnt, wofür die Doppelbrechung als Maßstab diente, da alle Krystalle doppelbrechend sind, jedoch keins von den Gläsern. (Glass Ind. 29. 435—37. 466. Aug. 1948. Pittsburgh Plate Glass Co., Creighton, Pa.) 121.137

Edmond Brun und Lucien Demon, *Über die künstliche Bildung von Regen*. In Fortsetzung ihrer Unterss. (vgl. C. 1947. 1836; 1948. I. 1091) über die künstliche Erzeugung von Regen durch Kohlensäureschnee stellen Vff. fest, daß, je feiner die feste Kohlensäure verteilt ist, um so weniger ist notwendig, um einen Effekt zu erzielen. (C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 226. 589—90. 16/2. 1948.) 110.144

N. N. Ssirota, *Über den Einfluß fremder Einschlüsse auf den Prozeß der Rekrystallisation und auf die Bildung metastabiler Zustände. Klassifikation der Eigenschaftswandler*. Nach dem Mechanismus ihrer Wrkg. können nach Vff. die Ursachen einer Eigenschaftsänderung („Eigenschaftswandler“) in drei Klassen eingeteilt werden. 1. Hochdispers Fremphasen, die auf das Rekrystallisationsverhalten wirken (Ausscheidungen im festen Zustand); 2. Fremphasen, die den Zustand der Phasengrenzen beeinflussen (z. B. oberflächenakt. Stoffe); 3. Einflüsse, die die Homogenität eines Krystallgitters beeinflussen, so daß das thermodynam. Potential der einzelnen Volumelemente verschieden wird (z. B. Verformung). In der Klasse 1 werden drei Typen unterschieden: 1a) die Ausscheidung besitzt keine chem. Wechselwrkg. mit der Umgebung, 1b) die Ausscheidung beeinflußt die Nachbarschichten des Mutterkrystals chem., 1c) die Ausscheidung ist zwar neutral, aber isomorph mit dem Muttergitter. — Ausgehend von dieser Klassifikation wird der Mechanismus der Wrkg. der Eigenschaftswandler der ersten Klasse vom Gesichtspunkt der freien Energie der Gefügebestandteile u. ihrer Oberflächen aus untersucht. Dabei ergeben sich Aussagen über Keimbildung u. die Möglichkeit einer metastabilen Form der Ausscheidung ( $\text{CuCl}_2$ ). (Доклады Академии Наук СССР [Ber. Akad. Wiss. UdSSR] [N. S.] 59. 519—22. 21/1. 1948.) 244.144

N. K. Andruschtschenko, W. W. Tjapkina und P. D. Dankow, *Orientierung von Silber- und Kaliumjodidkrystallen auf Glimmer*. Vff. wollen das „Prinzip der krystallochem. Übereinstimmung“ von DANKOW (Metallkorrosion 2. [1943.] 121) prüfen. — *Ag* wurde im Hochvakuum auf eine frische Spaltfläche von Glimmer — (001) des Muskovits — zu einer 20—100 Å dicken Schicht aufgedampft, die sich in reinem W. ablösen ließ u. im durchfallenden Elektronenstrahl untersucht wurde. Es ergaben sich zwei Arten von Diagrammen. 1. DEBYE-Ringe des *Ag* (A1) mit 6 Verstärkungen auf (220) im Abstand von 60°, welche die vermöge der Unterlage entstandene Textur anzeigen. 2. Einkristalldiagramme, die (unter Fortlassung einiger Reflexe) als A3-Packung von *Ag* indiziert werden; ein Photogramm ist reproduziert. — *KJ* wurde in Wiederholung von Unterss. von KOHLSCHÜTTER aus 0,1-n. wss. Lsg. auf Glimmerblättchen kryst. u. die Orientierung der dreieckigen Aufwachsungen polarisationsopt. bestimmt. — Die Versuchsergebnisse werden wie folgt gedeutet. Die Spaltfläche von Glimmer ist aufgebaut aus Sauerstoffatomen in einer Anordnung, die sich als dichteste ebene Kugelpackung beschreiben läßt, bei der die üblichen primitiv-hexagonalen Gitterkonstanten  $a_1, a_2$  verdoppelt sind:  $a'_1, a'_2$  u. in der die zum Punkt (00) vermöge  $a'_1, a'_2$  translator. gleichwertigen Atome fehlen; dabei gilt für die Gittervektoren  $a_2 \parallel a$  (Muskovit),  $a_1 + a_2/2 \parallel b$  (Muskovit). Die *Ag*-Atome befinden sich in Kontakt mit der Sauerstoffatomschicht des Glimmers über den Stellen (00),  $(2a_1/3, a_2/3)$ ,  $(a_1/3, 2a_2/3)$ . Die Ionen von *KJ* befinden sich über (00) in

beiden Fällen sind die Lagen energet. günstig u. die geometr. Übereinstimmung der Gitter ist bis auf 4,2 bzw. 5% erfüllt. (Доклады Академии Наук СССР [Ber. Akad. Wiss. UdSSR] [N. S.] 59. 1113—16. 21/2. 1948. Akad. der Wiss. der UdSSR, Inst. für phys. Chem., Labor. für Struktur von Oberflächenschichten.) 244.144

**N. A. Schischakow**, *Über die Textur von  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-H<sub>2</sub>O-Schichten, die beim Rosten des Eisens entstehen.* Es wird gezeigt, daß die Bldg. orientierter  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-H<sub>2</sub>O-Schichten dadurch erklärt werden kann, daß sich in einer verdunstenden wss. Lsg. Krystalle mit plättchenförmigem Habitus nach (010) bilden, die sich mit ihrer größten Fläche zu Boden setzen. (Журнал Физической Химии [J. phys. Chem.] 22. 953—55. Aug. 1948. Moskau, Inst. für physik. Chem. der Akad. der Wiss. der UdSSR, Labor. für Struktur von Oberflächenschichten.) 244.144

**W. A. Bron**, *Über den Einfluß der flüssigen Phase auf den Prozeß der Krystallisation der Kieselerde.* Für die Mineralisatoren K<sub>2</sub>O, Na<sub>2</sub>O, B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MnO, FeO, BaO, CaO, MgO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> wird die Geschwindigkeit der *Tridymitisierung* bestimmt. Es zeigt sich, daß der Grad der Tridymitisierung sich nicht aus der Menge der sich bildenden Schmelze, sondern aus der Erstarrungstemp. der Schmelze ergibt, d. h. aus ihrer Beweglichkeit bei der Glühtemperatur. Ferner zeigt die Kurve der Tridymitisierung, daß für einen Mineralisator die Temp. der Bldg. einer Schmelze bei 1300—1350° liegen sollte; oberhalb derselben findet eine schnelle Erniedrigung des Tridymitisierungsgrades u. Verkleinerung der Tridymitkrystalle statt. (Доклады Академии Наук СССР [Ber. Akad. Wiss. UdSSR] [N. S.] 59. 535—36. 21/1. 1948. Zweigstelle Ural des Allunions wiss. Forsch.-Inst. für feuerfeste Stoffe.) 244.144

**F. Faltis und Edeltraud Adler**, *Allgemeine Konstruktion und Volumberechnung der geometrischen Körper, in deren Eckpunkten die Substituenten sitzen, mit besonderer Berücksichtigung der Koordinationszahl 8* (Vorl. Mitt.) Stellt man bei der Modellkonstruktion von Koordinationskomplexen die beiden Forderungen auf, daß die der Koordinationszahl entsprechenden Eckpunkte des Polyeders möglichst gleichmäßig auf einer Kugel um das Zentralatom verteilt liegen u. daß dieses einbeschriebene Polyeder ein maximales Vol. besitzt, so ergeben sich für Koordinationszahlen 4 u. 6 Tetraeder bzw. Oktaeder, für die Koordinationszahl 8 jedoch kein Würfel, sondern ein Körper, dessen Seiten von 4 gleichschenkligen u. 8 ungleichseitigen Dreiecken gebildet werden. Durch Variation der Seitenlänge dieser Dreiecke findet man ein Vol. von 1,816 r<sup>3</sup> als maximales Vol. aller einer Kugel einbeschriebenen Körper mit 8 Ecken. Dieser Körper stimmt bemerkenswerterweise nahezu mit dem von HOARD u. NORDSIECK (C. 1940. I. 831) gefundenen Mo(CN)<sub>8</sub>-Polyeder überein. In der ausführlichen Mitt. sollen eine gemeinsame Konstruktion u. allg. Vol.-Gleichungen für die Polyeder mit 4, 6, 8 u. 10 Ecken gegeben werden. (Mh. Chem. 78. 292—93. März 1948. Wien, Univ., Pharmazeut.-Chem. Inst.) 254.144

**I. M. Lifschitz**, *Über die makroskopische Beschreibung der Zwillingsbildung bei Krystallen.* Ausgehend von der Vorstellung eines nichtlinearen Zusammenhangs zwischen dem Spannungstensor u. dem Deformationstensor wird eine makroskop. Theorie der Zwillingsbldg. aufgestellt. Es werden die Folgerungen betrachtet, die aus der Forderung der mechan. u. thermodynam. Stabilität fließen. Die erhaltenen Resultate gestatten eine befriedigende Erklärung der Mehrheit der von GARBER beobachteten Effekte. (Журнал Экспериментальной и Теоретической Физики [J. exp. theoret. Physik] 18. 1134 b's 1143. Dez. 1948. Charkow, Physikal.-techn. Inst. der Akad. der Wiss. der Ukr. SSR u. Staatl. Univ.) 244.144

**W. James Lyons und Irvn B. Prettyman**, *Methode zur absoluten Messung dynamischer Eigenschaften von linearen Strukturen bei Schallfrequenzen.* Mittels des früher beschriebenen (J. appl. Physics 18. [1947.] 586) u. inzwischen verbesserten App. („Spannungsvibrometer“) bestimmten Vff. von einigen Textilprodd. (11/4<sup>2</sup> Baumwollgarn, Viscose, Nylon, Du Pont Fasern V u. A., Vinyon N, Velon, Ranne) sowie von Faserglas u. Stahlseil den dynam. E-Modul u. die innere Reibung bei longitudinalen Schwingungsfrequenzen bis oberhalb 300 cyclen/Sekunde. Die gefundenen E-Moduln lagen für die Textilstoffe zwischen 6,4·10<sup>10</sup> Dyn/cm<sup>2</sup> u. 32·10<sup>10</sup> Dyn/cm<sup>2</sup>, für Faserglas u. Stahlseil bei 54 bzw. 106·10<sup>10</sup> Dyn/cm<sup>2</sup>. Die Koeff. der inneren Reibung änderten sich hyperbol. mit der Frequenz, bei dem Baumwollgarn z. B. 16—3·10<sup>5</sup> Poisen zwischen den Frequenzen 60 u. 320 cyclen/Sekunde. (J. appl. Physics 19. 473—80. Mai 1948. Akron, Ohio, Firestone Tire and Rubber Co., Chem. Phys. Res. Labor.) 110.145

## A. Elektrizität. Magnetismus. Elektrochemie.

**F. Gutmann, Der Elektret.** Zusammenfassung aller bisherigen Arbeiten über Elektrete, das elektr. Gegenstück des permanenten Magneten. Echte Elektrete entstehen, wenn man bestimmte Substanzen in einem starken elektr. Feld erstarren läßt, u. weisen eine die ganze Probe durchsetzende Volumpolarisation auf, tragen also auf den den Elektroden zugewandten Seiten entgegengesetzte elektr. Ladungen. Die Arbeit gliedert sich in folgende Abschnitte: 1. Die permanent elektrisierbaren Substanzen (polare höhere KW-Stoffe, bestimmte Ester, Alkohole, Mischungen wie Carnaubawachs, Bienenwachs, Harze u. ä.). 2. Therm. u. elektr. Herst. von Elektreten. 3. Beständigkeit u. Zerfall der Elektrisierung. 4. Die Elektrisierung der Elektrete (Oberflächenladungsdichten von 5—10 elektrost. Einheiten pro  $\text{cm}^2$ , Oberflächenfelder bis zu 30 kV/cm). 5. Verwandte Effekte. 6. Der Photoelektret. 7. Theorie. (Eine alle beobachteten Erscheinungen erklärende Theorie steht noch aus. Doch scheinen die von GROSS (Photo-Revue 66. [1944.] 26) entwickelten Vorstellungen die wesentlichen Eigg. richtig wiederzugeben. Danach handelt es sich um ein Zusammenwirken von Dipolorientierungen, Aufbau von Raumladungen durch Ionenwanderung u. Entstehung von Oberflächenladungen durch Entladungen im Spalt zwischen Elektroden u. Dielektrikum). 8. Prakt. Anwendungen. 9. Literatur. (Rev. mod. Physics 20. 457—72. Juli 1948.) 202.165

**Karl Hausser, Seignette-Elektrizität.** Die Arbeit stellt eine Übersicht der piezoelekt. Erscheinungen am Seignettesalz dar u. behandelt die theoret. Grundlagen. Abschließend folgt ein umfangreiches Literaturverzeichnis. (Z. angew. Physik 1. 289—94. 20/1. 1949.) 287.165

**Félix Ehrenhaft und R. Herzog, Über den Einfluß auf die Strahlung eines homogenen und longitudinalen Magnetfelds.** Die Schwärzung einer photograph. Schicht durch radioaktive  $\beta$ -Strahlen, die durch einen Absorber geschwächt werden, nimmt in einem homogenen longitudinal zur Strahlung gerichteten Magnetfeld merklich zu. Daraus wird auf eine Zunahme der korpuskularen Strahlungsenergie unter dem Einfl. der Magnetfelder geschlossen. Es werden ferner Beziehungen zu den Magneto-Photophorese-Ergebnissen EHRENHAFTS angedeutet. (C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 227. 626—27. 27/9. 1948. Wien, Univ., 1. Physik. Inst.) 319.167

**Paul Abadie und Israel Epelboim, Über eine Untersuchungsmethode der magnetischen Textur.** Die Messung der komplexen Permeabilität bei HERTZschen Wellen u. die Aufspaltung in den Real- u. den Imaginärteil bietet eine Möglichkeit der Unters. der mkr. u. makroskop. magnet. Textur. Vf. erläutert diese Meth. durch Messungen an Pulvern aus Carboyleisen, mechan. zerkleinertem Eisen u. aus Permalloy, eingebettet in Kautschuk, u. an kompaktem Permalloy. (C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 226. 1706—08. 24/5. 1948.) 319.167

**Jean Bouchard, Einfluß der Magnetisierung auf die Thermokraft ferromagnetischer Stoffe.** Im Anschluß an frühere Unterss. von SIMON u. Vf. (C. 1938. I. 3010.4287) wird der Einfl. der ballist. u. magnetometr. gemessenen Magnetisierung auf die Thermokraft ferromagnet. Stoffe untersucht. Dabei zeigen sich keine Unstetigkeiten, selbst nicht beim Eintreten eines großen BARKHAUSEN-Sprunges. Dagegen ändert sich die Thermokraft am Curiepunkt unstetig. Bei der Änderung  $\Delta E$  der Thermokraft durch Magnetisierung hat die longitudinal magnetisierte Probe den größten  $\Delta E$ -Wert, dann folgt die nicht magnetisierte u. endlich die transversal magnetisierte Probe. Der Wert ( $d\Delta E/dT$ ) ( $T$  = Temp.) strebt bei wachsendem  $J$  bei Nickel, Permalloy u. den anderen Eisen-Nickel- u. Kupfer-Nickel-Legierungen asymptotisch Grenzwerten zu, die angegeben werden. Bei Eisen, Stahl u. den irreversiblen Eisen-Nickel-Legierungen ist die Abhängigkeit von der Magnetisierung sehr komplex u. von der Behandlung abhängig. (C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 226. 1708—10. 24/5. 1948.) 319.167

**Christian Boulanger, Erklärung des Einflusses eines Magnetfeldes auf die innere Reibung ferromagnetischer Stoffe.** An einer Reihe verschied. Metalle, Stähle u. austenit. Legierungen wird die Amplitudenabhängigkeit der inneren Reibung in äußeren Magnetfeldern bis zu 1000 Oe untersucht. Dabei zeigt sich, daß das ferromagnet. bedingte Maximum mit zunehmender Feldstärke stetig verschwindet u. daß die innere Reibung bei der Amplitude 0 unabhängig von der äußeren Feldstärke ist. Eine Erklärung der Erscheinungen wird im Sinne der Elementarbereich-Theorie des Ferromagnetismus durch den Einfl. der mechan. Spannungen auf die Ausrichtung dieser Bereiche u. den inversen Effekt versucht. (C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 226. 1341—43. 26/4. 1948. Imphy, Société de Commeny Fourchambault et Decazeville.) 319.167

**Henri Devèze, Statische Untersuchung der Magnetostriktion bei austenitischen Eisen-Nickel-Legierungen.** Vf. mißt mit einer stat. Interferenzmeth. bei austenit. Fe-Ni-Legie-

rungen mit einem Ni-Geh. zwischen 36 u. 100% die Längenmagnetostraktion  $\Delta l/l_0$  in Abhängigkeit von der Induktion B u. ermittelt daraus wegen der prakt. Bedeutung für Ultraschallgeräte den Höchstwert von  $\frac{d\Delta l/l_0}{dB}$ . In Abhängigkeit vom Ni-Geh. besitzt dieser Ausdruck bei 47% Ni ein Maximum, wird bei 81% null u. erreicht endlich bei reinem Ni stark negative Werte. (C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 226. 727—29. 1/3. 1948.) 319.167

**Maurice Bonnemay**, *Untersuchung des Temperatureinflusses auf die Wasserstoffelektrode.* (Vgl. C. 1949. I. 170). Zwei Wasserstoffelektroden, die in die gleiche saure Lsg. tauchen, werden auf verschied. Temp. gehalten, u. die auftretende EK. wird in Abhängigkeit vom Temperaturunterschied  $\Delta T$  der beiden Elektroden gemessen. Die Abhängigkeit der EK. von der Temp. u. der H.-Aktivität  $a$  ist gegeben durch  $\gamma_0 = dE_0/dT + (R/F)\ln a + (RT/F)d\ln a/dT + \gamma$ , wobei sich  $\gamma$  aus dem Potential der Flüssigkeitsverb. zwischen heißer u. kalter Fl. ergibt. Die Versuchsergebnisse zeigen, daß  $\gamma$  nicht vernachlässigbar klein ist, sein Wert richtet sich nach der Größe  $dE_0/dT$  u. wird roh abgeschätzt. (C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 226. 1014—16. 22/3. 1948.) 205.171

**W. A. Plesskow** und **B. Erschler**, *Zur Frage der Berechnung von Elektrodeneinzelpotentialen aus spektroskopischen und thermochemischen Daten.* Eine Erwiderung auf zwei Arbeiten von GAPON (Журнал Физической Химии [J. phys. Chem.] 20. [1946.] 1052 u. 1209), in denen dieser einige Formelzeichen nicht konsequent für die gleichen physikal. Begriffe verwendet hatte, so daß seine Resultate keinen eindeutigen Sinn haben. (Журнал Физической Химии [J. phys. Chem.] 23. 101—03. Jan. 1949. Moskau, Physikal.-chem. Karpow-Inst.) 496.171

**W. A. Plesskow**, *Zur Frage des absoluten Elektrodenpotentials.* Es wird ein Mißverständnis aufgeklärt, das KANEWSKI bei seiner Arbeit „Zur Theorie des Elektrodenpotentials“ (Журнал Физической Химии [J. phys. Chem.] 22. [1948.] 1397) unterlaufen war, als er aus einer Arbeit des Vf. (C. 1947. 1645) herauszulesen glaubte, Einzelpotential u. Potentialsprung Metall-Lsg. seien identisch. Auch KANEWSKI macht stillschweigend eine spezielle Annahme, so daß die von ihm angegebenen Potentiale keine absoluten sind. (Журнал Физической Химии [J. phys. Chem.] 23. 104. Jan. 1949.) 496.171

**Ju. K. Delimarski** und **A. A. Kolotti**, *Zersetzungsspannungen geschmolzener Jodide.* I. Mitt. *Zersetzungsspannungen individueller geschmolzener Jodide.* An den Jodiden  $KJ$ ,  $NaJ$ ,  $TlJ$ ,  $AlJ_3$ ,  $ZnJ_2$ ,  $CdJ_2$ ,  $AgJ$ ,  $SnJ_2$ ,  $PbJ_2$ ,  $CuJ$ ,  $BiJ_3$ ,  $SbJ_3$ ,  $HgJ_2$  wurden die Zersetzungsspannungen, die bisher nur von DEVOTO (C. 1931. I. 2175; II. 1112) mit zuverlässigen Resultaten bestimmt wurden, bei verschied. Temp. gemessen u. die zum Teil extrapolierten Werte bei 700° verglichen.  $AlJ_3$  u.  $SbJ_3$  wurden wegen zu geringer Leitfähigkeit mit  $NaJ$  gemischt; bei  $HgJ_2$  war ein solcher Zusatz zur Beschleunigung des Polarisationsprozesses notwendig. Die Jodide von Fe, Co, Ni zerfallen unterhalb des Schmelzpunktes. In der elektrochem. Spannungsreihe der Jodide sind die Schwermetalle stärker negativ als in den Reihen der Chloride u. der Bromide (vgl. DELIMARSKI u. SKOBETZ, (Журнал Физической Химии [J. phys. Chem.] 20. [1946.] 1005). (Журнал Физической Химии [J. phys. Chem.] 23. 90—96. Jan. 1949. Kiew, Inst. für allg. u. anorg. Chemie der Akad. der Wiss. der UkrSSR.) 496.171

**Ju. K. Delimarski** und **A. A. Kolotti**, *Zersetzungsspannungen geschmolzener Jodide.* II. Mitt. *Zersetzungsspannungen der Jodide in geschmolzenem NaJ als Lösungsmittel.* (I. vgl. vorst. Ref.). Unter Hinweis auf entsprechende Unters. mit Bromiden [DELIMARSKI, SKOBETZ u. RJABOKON, (Журнал Физической Химии [J. phys. Chem.] 21. [1947.] 843) werden die Ergebnisse von Vers. mitgeteilt, bei denen 5 Molprozent Jodid ( $NaJ$ ,  $BeJ_2$ ,  $TlJ$ ,  $MnJ_2$ ,  $ZnJ_2$ ,  $AlJ_3$ ,  $CdJ_2$ ,  $AgJ$ ,  $SnJ_2$ ,  $PbJ_2$ ,  $CuJ$ ,  $FeJ_2$ ,  $CoJ_2$ ,  $HgJ_2$ ,  $NiJ_2$ ,  $SbJ_3$ ,  $BiJ_3$ ) in  $NaJ$  gelöst waren. Bis auf zwei haben alle Jodide streng lineare Stromspannungskurven; bei  $CoJ_2$  steigt die Kurve zuerst schwächer, bei  $PbJ_2$  unregelmäßig, was mit Komplexbdg. erklärt wird. Allg. haben die gelösten Jodide eine höhere Zersetzungsspannung als in reinem Zustand; die beträchtlichen Unterschiede bei den Schwermetallen werden auf Komplexbdg. zurückgeführt. Ein  $NaBr$ - $KBr$ -Gemisch als Lösungsm. ändert die Reihenfolge in der Spannungsreihe noch stärker als  $NaJ$ . (Журнал Физической Химии [J. phys. Chem.] 23. 97—100. Jan. 1949.) 496.171

**N. Ja. Chlopin**, *Das Maximum auf den Stromspannungskurven des Arsens.* Das bei polarograph. Bestimmungen unerwünscht auftretende Maximum auf den Stromspannungskurven des As wird untersucht u. gefunden, daß bei Anwendung von  $Na$ -,  $K$ -,  $NH_4$ - u.  $Mg$ -Sulfat als Grundelektrolyt im Intervall von  $-1,2$  bis  $-1,5$  V (gegenüber dem n-Kalomelement) das  $As^{3+}$  red. wird, wobei ein gut ausgeprägtes Maximum auftritt, dessen Höhe eine lineare Abhängigkeit von der As-Konz. aufweist. Zugaben geringer

Mengen schwacher Säuren sowie von Fe-, Co- u. Ni-Sulfat u. -Acetat zum Grundelektrolyten steigerten die Höhe des Maximums bedeutend, wobei die Reproduzierbarkeit u. lineare Abhängigkeit von der As-Konz. erhalten blieb. Von den Säuren zeigten nur Anthranil- u. Borsäure keine Maximumbldg., die übrigen Säuren waren Ameisensäure, Essig-, Monocholessig-, Oxal-, Malon-, Bernstein-, Wein-, Citronen-, Salicyl-, Benzoe-, o-Phosphor- u. Milchsäure. Desgleichen wurde der Einfl. der Hg-Tropfzeit, von pu-Verschüben, Chloridzusatz, sowie Zusatz von Maximum-, „Unterdrückern“ (Lsgg. von Glucose, Gelatine, Phenol, Amylalkohol, Methylrot, Methylenblau, Nitraten) untersucht (Журнал Общей Химии [J. allg. Chem.] 18. (80.) 364—71. März 1948. Molotov, Staatl. Pharmazeut. Inst. u. sanitär-hygien. Kreis-Labor.) 261.173

Ja. W. Durdin, *Zur Frage der elektrochemischen Theorie der Auflösung von Metallen in Säuren*. IV. Mitt. (III. vgl. C. 1948. I. 778) In den Arbeiten „Vom kinet. Gewicht eines Prozesses“ (vgl. I. u. II. Mitt., Журнал Общей Химии [J. allg. Chem.] 16. (78.) [1946]. 1153 u. 1375) waren 3 neue Koeffizienten eingeführt worden:  $J^0$  (Verschiebung des Gleichgewichts),  $\eta^0$  (Verlangsamung des Prozesses),  $\eta$  (Einfl. der Parameter in der Geschwindigkeitsgleichung). Diese 3 Koeffizienten sind von Bedeutung für die weitere Unters., in welcher zuerst die Gleichungen für die Polarisationskurven des Kathoden- u. Anodenprozesses gesucht werden. Beim logarithm. Charakter dieser Kurven wird die Form für  $\eta$  gesucht, dann 2 verschied. Gleichungen für die Geschwindigkeit des Anodenprozesses betrachtet, sodann  $\eta^0$  für den Kathodenprozeß formelmäßig gegeben. Zum Schluß werden die Ergebnisse allg. besprochen. Es wird der Vers. gemacht, den Einfl. des Kathodenprozesses der H-Ausscheidung sowie jenen des Anodenprozesses des Metallioneneintritts in die Lsg. auf die eigentliche Rk. (Einw. von Metall u. Säuren aufeinander) zu bestimmen, wobei Diffusion u. Leitfähigkeit keinen merklichen Einfl. auf die Geschwindigkeit der Hauptk. haben dürfen. Die Beurteilung des kinet. Gewichts eines Prozesses zeigt, daß die Beziehungen zwischen dem kinet. Gewicht beider Prozesse sich qualitativ ändern können, je nach dem Aussehen der Polarisationskurve; bei Annahme eines linearen Kurvenverlaufes kommt man zu völlig falschen Vorstellungen. Die Beziehungen zwischen dem kinet. Gewicht des kathod. u. anod. Prozesses können nicht allg. aus dem Größenverhältnis zwischen der kathod. u. anod. Polarisation erschlossen werden. Der Einfl. des anod. Prozesses zeigt sich schon bei 0,01 Volt anod. Polarisation (u. noch geringeren Werten). Demnach können beim Steigen dieses Wertes Gesetzmäßigkeiten, die nur bei ganz geringen Werten auftreten, von neuem erscheinen. (Журнал Общей Химии [J. allg. Chem.] 18. [80.] 345—63. März 1948. Leningrad, Staatl. Univ., Labor. für anorgan. Chemie.) 261.173

Hugh Hildreth Skilling, *Fundamentals of Electric Waves*. 2nd ed. New York: John Wiley. London: Chapman & Hall. 1948. (245 S.) § 4.—

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

Jean Bouchard, *Über die Bestimmung des Verhältnisses der spezifischen Wärmen von Gasen nach einer elektroakustischen Methode*. Es wird ein verbessertes Gerät zur Schallgeschwindigkeitsbest. in einem Rohr durch Ermittlung der Impedanz der Schallquelle beschrieben. Für Luft wird damit  $C_p/C_v$  bei 10,5° zu 1,395 mit einem unter 1% liegenden Fehler bestimmt. (C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 226. 1434—36. 3/5. 1948.) 205.182

E. Abel, *Über die experimentellen Grundlagen zur Berechnung des Dampfdruckes der Schwefelsäure über dem System Schwefelsäure-Wasser*. Die Genauigkeit der Berechnung des Dampfdruckes von H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> wird krit. untersucht. (J. phys. colloid Chem. 52. 908—14. Mai 1948. London.) 205.183

G. P. Lutschinski, *Der Dampfdruck über einem Gemisch von Chlorsulfonsäure und Schwefelsäureanhydrid*. Erwiderung auf die Arbeit von KUDRJAWZEW, MELNIK, LESSOCHIN u. KOPYLEW (C. 1942. II. 1550). (Журнал Прикладной Химии [J. appl. Chem.] 21. 556—57. Mai 1948.) 261.183

A. Granowskaja und A. Ljubimow, *Messung kleiner Dampfdrucke bei hohen Temperaturen*. I. Mitt. *Dampfdruck des Wismuts*. Vf. mißt Dampfdrucke, die bei 400° u. mehr niedriger sind als 1 mm Hg. Zugrunde gelegt wird die von LANGMUIR stammende Formel für den Dampfdruck  $p = \frac{m}{\sqrt{M}} \cdot \sqrt{2\pi R \cdot T}$ , wobei  $M$  das Mol.-Gew.,  $m$  die von der Oberflächeneinheit pro Zeiteinheit verdampfte Menge bedeutet. Für  $B_i$  sind die Dampfdruckwerte von 743—978° K angeführt. Durch Extrapolation ergibt sich als  $K_p$  1405° u. für die Verdampfungswärme 38,61 kcal/Grammatom. (Журнал Физической Химии [J. physik. Chem.] 22. 103—06. Jan. 1948. Moskau, Stalin-Stahlinst., Lehrstuhl für allg. Chemie u. für Physik.) 353.183

**Antoine-Pierre Rollet und Robert Cohen-Adad, Kryoskopie in der eutektischen Mischung: Eis-Harnstoff.** Der eutekt. Punkt des Syst. Wasser-Harnstoff liegt bei  $-11,6^{\circ}$  u. 32,6 Gewichts-% Harnstoff. In diesem eutekt. Gemisch wird die mol. Gefrierpunkts-erniedrigung, hervorgerufen durch Saccharose (I), Resorcin (II), NaCl (III), KBr (IV),  $K_2SO_4$  (V),  $BaCl_2$  (VI) u.  $K_4Fe(CN)_6$  (VII), untersucht. Hierbei ergeben sich folgende Werte: Bei I u. II 12, bei III u. IV 25, bei V u. VI 36 u. bei VII 55. Diese Ergebnisse sind ähnlich denjenigen, die man in einem stark ionisierenden Lösungsm. erhält. (C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 227. 554—56. 13/9. 1948.) 350.183

**Kun Huang, Quantenmechanische Berechnung der Lösungswärme und des Restwiderstandes von Gold in Silber.** Zur quantenmechan. Berechnung der Lösungswärme werden Au u. Ag verwendet, da sie gleiches Atomvol. besitzen. Die Lösungswärme läßt sich im wesentlichen aus der Energieänderung der Elektronen ohne Rücksicht auf die Ionen errechnen. Dabei geht man in folgender Weise vor: Ein Au-Atom ersetzt in einem Ag-Block ein Ag-Atom. Dadurch entsteht eine rechteckig angesetzte Potentialmulde von 2,6 MeV Tiefe. In erster Näherung ergibt sich keine Lösungswärme. In der Potentialmulde tritt jedoch eine Anhäufung von Elektronen auf, deren Wechselwrkg. berücksichtigt werden muß. Bei Anwendung der THOMAS-FERMI-Meth. ergibt sich eine Lösungswärme von 0,15 eV pro Atom gegenüber 0,13 eV nach Messungen von WACHTER. Diese Übereinstimmung ist infolge beträchtlicher Korrekturen nur größenordnungsmäßig zu werten. (Proc. phys. Soc. 60. 161—73. 1/2. 1948. Univ. of Bristol, H. H. Wills Phys. Labor.) 388.188

**Ja. B. Seldowitsch, Zur Theorie der Flammengeschwindigkeit.** Es wurden Gleichungen für die Wärmeleitfähigkeit u. Diffusion unter Berücksichtigung der chem. Rk. in Flammen von explosiven Mischungen aufgestellt. Die allg. Bedingungen für die chem. Rk., damit die Flammengeschwindigkeit konstant ist, u. die allg. Eigg. der Temperatureausbreitung in Flammen wurden untersucht. Bei bestimmtem Verhältnis der Diffusion u. Wärmeleitfähigkeit wurde eine Bestimmungsmeth. für die Flammengeschwindigkeit angegeben u. bei willkürlichem Verhältnis Diffusion zu Wärmeleitfähigkeit ein Wert für die Höchstgeschwindigkeit abgeschätzt. Die Gleichungen für die Flammengeschwindigkeiten bei Kettenrkk. wurden entwickelt. (Журнал Физической Химии [J. physik. Chem.]. 22. 27—48. Jan. 1948. Moskau, Akad. der Wiss. der UdSSR, Inst. für chem. Physik, Verbrennungsabt.) 353.190

**R. Ch. Kurbangalina, Grenzdurchmesser der stabilen Detonation von Mischungen aus Wasserstoffsuperoxyd und Methylalkohol und von Perchlorsäure und Äthylalkohol.** Für  $H_2O_2$ - $CH_3OH$ -Mischungen mit 16%  $H_2O$  existieren 2 Gruppen von Detonationsgeschwindigkeiten, eine große u. eine kleine, wobei die große sprungartig in die kleine übergeht. Der Grenzdurchmesser der Detonationsgeschwindigkeit beträgt entsprechend 20 u. 3 mm, die Geschwindigkeiten 6400 u. 2000 m/sec. Für  $HClO_4$ - $C_2H_5OH$ -Mischungen mit 30%  $H_2O$  beträgt der Grenzdurchmesser der Detonation 3 mm, die Detonationsgeschwindigkeit bei Rohrdurchmesser von 3—20 mm 1600 m/sec. (Журнал Физической Химии [J. physik. Chem.]. 22. 40—51. Jan. 1948. Moskau, Akad. der Wiss. der UdSSR, Chem.-Physikal. Inst.) 353.190

#### A<sub>4</sub>. Grenzschichtforschung. Kolloidchemie.

**F. Kunze, Die freie Oberflächenenergie binärer Systeme als Funktion der zwischen den Molekeln wirkenden Kräfte.** V<sub>f</sub> leitet eine Gleichung für die mol., freie Oberflächenenergie eines bin. Syst.  $a^m$  ab, sie wird durch Anteilwerte der Mischungskomponenten ausgedrückt. Diese setzen sich proportional den Molenbrüchen aus den  $a$ -Werten der reinen Komponenten u. einem Wechselwirkungsglied  $a^{GL}$  zusammen. Die Formel für  $a^m$  oder  $\sigma^m$  enthält daher außer den Molenbrüchen u. a. Werten der reinen Komponenten nur die Größe  $a^{GL}$ . Die Gleichung ermöglicht es, mit einer einzigen Messung bei beliebiger Konz. den Gesamtverlauf der freien Oberflächenenergie bei allen Konz. zu berechnen; sie ist auch für Dipolstoffe, die in Lsg. assoziiert sind, anwendbar. Die Dipolassoziation wirkt sich nur aus, wenn die betreffende Molekel klein oder das Moment bes. groß ist. In diesem Falle kann unter Annahme einer durch Verss. zu ermittelnden „wirksamen Assoziationszahl“ eine Berichtigung der Molenbrüche vorgenommen werden. Die Gleichung wird an prakt. Versuchswerten einer Reihe von Systemen überprüft. (Mh. Chem. 78. 362—75. Mai 1948. Wien, Univ., I. Chem. Labor.) 397.198

**A. Gorodetzka, Die Aufstiegeschwindigkeit von Bläschen in Wasser und wäßrigen Lösungen bei großen Reynoldszahlen.** Bei REYNOLDSZahlen zwischen 10 u. 450 wurde die Theorie von LEWITSCH (Журнал Экспериментальной и Теоретической Физики [J. exp. theoret. Physik] 19. [1949.] 18) über die Bewegung von Gasbläschen in Fl. bis auf Abweichungen von weniger als 30% bestätigt. Die bisher angegebenen Werte liegen oft

um das Zweifache zu niedrig, weil kleinste Verunreinigungen, bes. durch Fettalkohole, die Aufstiegsgeschwindigkeit stark herabsetzen. Die völlige Hemmung der Bewegung am unteren Teil der Bläschen vergrößert nämlich das Turbulenzgebiet. (Журнал Физической Химии [J. physik. Chem.] 23. 71—77. Jan. 1949. Moskau, Inst. für physikal. Chemie der Wiss. der UdSSR.) 496.204

R. Ch. Burstein und N. B. Miller, *Untersuchung des Zustands von an Kohle adsorbiertem O<sub>2</sub> hinsichtlich seiner Fähigkeit, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> und H<sub>2</sub>O zu bilden.* In Fortsetzung früherer Unters. von BURSTEIN u. FRUMKIN (Журнал Физической Химии [J. physik. Chem.] 14. [1940.] 441; C. R. [Doklady] Acad. Sci. URSS 32. [1941.] 327) werden die bei der Adsorption von O<sub>2</sub> gebildeten H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>- u. H<sub>2</sub>O-Mengen gemessen; dabei wurde zur Vermeidung von mol. Adsorption H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> verwendet; die günstigsten Konz. waren 0,18 n u. 0,26 n. Die Enddrucke des O<sub>2</sub> schwankten zwischen 2 · 10<sup>-4</sup> u. 256 mm. Die Adsorptionsisothermen lassen darauf schließen, daß nach einer kurzen Anlaufzeit, in der nur H<sub>2</sub>O gebildet wird, eine zweite Rk. parallel läuft, die zur H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Bldg. führt, weil die Adsorptionswärme abnimmt, je mehr Kohleteilchen mit O<sub>2</sub> besetzt sind. Dies ergibt sich auch aus Messungen der Suszeptibilität des adsorbierten O<sub>2</sub>. Ein Einfl. der Bearbeitung der Kohleoberfläche auf die Bevorzugung eines der beiden Adsorptionsprozesse wird als möglich hingestellt. (Журнал Физической Химии [J. physik. Chem.] 23. 43—49. Jan. 1949. Moskau, Inst. für physikal. Chemie der Akad. der Wiss. der UdSSR.) 496.207

V. A. Crawford und F. C. Tompkins, *Über die Adsorption von SO<sub>2</sub>, NH<sub>3</sub>, CO<sub>2</sub> und N<sub>2</sub>O an BaF<sub>2</sub>-Kristallen.* Die Adsorption von SO<sub>2</sub>, NH<sub>3</sub>, CO<sub>2</sub> u. N<sub>2</sub>O an BaF<sub>2</sub>-Kristallen wurde bei verschied. Temp. zwischen -78° u. 119° gemessen. Aus den erhaltenen Isothermen wurden die Adsorptionswärmen mit Hilfe der Gleichung von CLAUDIUS-CLAPEYRON u. der BET-Gleichung erhalten. Infolge der Gitterstruktur des Adsorbens u. der mol. Abmessungen der adsorbierten Moll. bieten die Vers. gute Beispiele für eine lokalisierte physikal. Adsorption in der ersten Schicht. Die experimentell gefundene Abnahme der Adsorptionswärmen mit steigender Belegung wird diskutiert. Näherungsweise wird die Änderung des Adsorptionspotentials auf den Kristallflächen berechnet u. ihre Bedeutung vom Gesichtspunkt der Anwendbarkeit der BET-Mehrschichten-theorie besprochen. (Trans. Faraday Soc. 44. 698—708. Sept. 1948. S.-Afrika, Natal Univ., London Roy. Coll. of Science.) 377.207

André Mennessier und Raymond Boucher, *Messung der gasförmigen Molekülen zugänglichen spezifischen Oberfläche eines Adsorbenten oder Katalysators.* Die Messung der Oberfläche von Adsorbentien nach BRUNAUER, EMMETT u. TELLER (vgl. C. 1940. I. 1477) unter Benutzung von Moll. verschied. Gestalt u. Größe ergeben die Möglichkeit, die Ausdehnung schmaler Spalte in Katalysatoren zu ermitteln. Bei akt. Kohle wird die Oberfläche bei 20° mittels *Methylisobutylrat, 1,2-Dichloräthan, Aceton u. Methanol* bestimmt. Die spezif. Oberfläche stieg von 712 auf 1095 m<sup>2</sup>/g bei Abfall des Molekülquerschnitts von 37,7 auf 18,5 Å<sup>2</sup>. (C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 226. 1448—49. 3/5. 1948.) 205.207

O. M. Dshigit, A. W. Kisselew, M. G. Terechowa und K. D. Schtscherbakowa, *Adsorptionseigenschaften und Struktur der Adsorbenten. II. Mitt. Die Adsorption aus Lösungen durch Aktivkohle in einem weiten Konzentrationsbereich.* Die Adsorptionsisothermen oberflächenakt. Stoffe in schwach adsorbierenden Lösungsmitteln an festen Oberflächen (Knochenkohle) entsprechen den von SEMENTSCHENKO für die Adsorption an fl. Oberflächen entwickelten Gleichungen. Vff. bestimmten die Adsorptionsisothermen der Fettsäuren u. -alkohole von der Ameisen- bis zur Caprylsäure u. vom Methyl- bis zum Heptylalkohol, von Isopropyl- u. -butylalkohol u. von Cyclohexanol u. Phenol. Die Adsorption der teilweise in H<sub>2</sub>O lösl. geradkettigen Säuren u. Alkohole folgt den bekannten für die Grenzsättigung gültigen Gesetzen, während die mit H<sub>2</sub>O mischbaren Säuren u. Alkohole bei Konzentrationsanstieg zu einem Adsorptionsmaximum führen, das sich linear fallend abbaut. Die Neigungen dieser linear abnehmenden Isothermenzweige, die mit der Größe des adsorbierten Raumes gekoppelt sind, nähern sich dem Mikroporenraum der Kohle. Entsprechend der Theorie von SEMENTSCHENKO verschiebt sich die Lage des Maximums auf den Adsorptionsisothermen mit Zunahme der C-Atome in den adsorbierten Moll. in das Gebiet geringerer Konzentration. Verzweigung u. Cyclisierung der adsorbierten Moll. verringert den Grad ihrer Porenfüllung in der untersuchten Kohle. (Журнал Физической Химии [J. physik. Chem.] 22. 107—20. Jan. 1948. Moskau, Staatl. Univ., Adsorptionslabor. u. Inst. f. physikal. Chemie d. Akad. d. Wiss. d. UdSSR.) 353.207

N. P. Pesskow und Jo. M. Alexandrowa-Preiss, *Kursus der Kolloidchemie.* 2. Aufl. M.-L. Goschimsdat. 1948. (384 S.) 15 Rbl. 50 Kop. [in russ. Sprache].

—, *Introductory Notes on Chromatography.* London: British Drug Houses Ltd. 1948. (40 S.).

## B. Anorganische Chemie.

**Eugen Bamann und Elfriede Nowotny, Zur Umwandlung von Meta- und Pyrophosphorsäure in Orthophosphorsäure.** In verd. katalysatorfreier Lsg. von Na-Metaphosphat bei 37° unter dem Einfl. verschied. starker HCl nimmt die Umsetzungsgeschwindigkeit nicht proportional der Säurekonz. zu. Bezüglich des zeitlichen Verlaufs der Umsatzkurve sind festzustellen: 1.) das Auftreten einer Induktionsperiode bei der Hydratation, in 0,1 n Säure sehr ausgeprägt, u. das Auftreten eines Wendepunktes, so daß eine langgestreckte S-förmige Kurve entsteht. 2.) ein prakt. linearer Verlauf der Umsetzungs-kurve bei Einw. konzentrierter Säure ( $> 5$  n). In schwach saurer bis neutraler Rk. ( $p_H$  4,5—7,0) geht die Bldg. von  $H_3PO_4$  so langsam vor sich, daß sie in den üblichen Zeiten nicht meßbar ist, u. ist selbst bei höheren Temp. in schwach saurem Bereich äußerst gering. In starken Laugen wird der Umsatz wieder meßbar, verläuft aber sehr viel langsamer als in Säure. Bei der Umwandlung von Pyrophosphorsäure ohne Katalysator beobachtet man in 5 n, 0,8 n u. 0,1 n HCl bis etwa 40% bzw. 20% u. 10% Umwandlung fast linearen Reaktionsverlauf ohne Induktion. Während in konz. Säure (5 n) Pyrophosphorsäure rascher hydrolysiert als Metaphosphorsäure, trifft in 0,8 n u. 0,1 n HCl das Umgekehrte zu. Den erheblichen Umsatzgeschwindigkeiten im sauren Bereich steht eine äußerst langsame Rk. im alkal. Gebiet gegenüber. Die Orthophosphorsäure-bldg. vollzieht sich bei Zusatz von La-Salz in Zeiten, in denen ohne La-Zusatz kaum eine Spur Orthophosphat nachweisbar ist. Nach neutraler Rk. nimmt die Wrkg. jedoch stark ab. Metaphosphat wird bei neutraler Rk. 73 mal langsamer umgesetzt als im Optimum bei alkal. Rk., Pyrophosphat nur 34 mal langsamer. Die Umwandlungsgeschwindigkeiten in schwach saurem, neutralem u. alkal. Gebiet gibt folgende Übersicht:

5% Umwandlung von	in schwach saurem ( $p_H$ 4,5—4,8)	neutralem ( $p_H$ 6,5—6,8)	alkal. Gebiet ( $p_H$ 9,0—9,5)
Metaphosphat	in 72 Stdn.	8½ Stdn.	7 Min.
Pyrophosphat	in 41 „	34 „	60 „

Bemerkenswert ist, daß auch in stark saurem Gebiet u. selbst in Ggw. von starker Säure sich die Anwesenheit von La-Salz zu erkennen gibt, überraschenderweise aber nicht in einer Beschleunigung, sondern Hemmung. Es werden Gründe dafür angeführt, daß die katalyt. Wrkg. der La-Salze nicht auf einer Entfernung der Phosphationen beruht. Die Auffassung, daß dem koll.  $La(OH)_3$  die katalyt. Wrkg. zukommt, schließt die Möglichkeit, Reaktionszwischenprodd. zu charakterisieren u. unter Umständen auch zu isolieren, ein; die bisherigen Verss. haben aber noch keine klare Entscheidung treffen lassen. (Chem. Ber. 81. 442—51. Okt. 1948. Prag, Univ.) 116.265

**Raymond Chevallier, Suzanne Mathieu und Jean Girard, Berichtigung über das Eisenboroferrit.** In einer früheren Mitt. (C. 1949. I. 21) wurde das Eisenboroferrit als eine neu entdeckte chem. Verb. beschrieben. Tatsächlich wurde die Verb. schon vor 20 Jahren von ANDRIEUX dargestellt (C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 218. [1944]. 615). Sie entsteht durch anod. Oxydation einer Fe-Elektrode, die in eine geschmolzene Mischung von  $Na_2B_4O_7$  u.  $Na_2CO_3$  taucht. Die physikal. Kennzahlen einer von ANDRIEUX hergestellten u. untersuchten Probe werden von VII. bestimmt; dabei stellt sich eine vollständige Übereinstimmung mit den entsprechenden u. bereits mitgeteilten Werten der von VII. hergestellten Proben heraus. (Bull. Soc. chim. France, Mém. [5]. 15. 1107—08. Nov./Dez. 1948. Nancy, Fac. des Sci., Labor. de Physique.) 397.271

**Elmer T. Carlson und Lansing S. Wells, Bariumaluminat-Hydrate.** Es werden Darstellungsmethoden, opt. Eigg. u. Röntgenstreudaten (geschätzte Intensitäten) mitgeteilt für 6 Bariumaluminat-Hydrate. Drei davon wurden erhalten durch Fällung aus übersätt. Bariumaluminat-Lsg. bei 30°. Aus der hochübersätt. Lsg. fällt zuerst die Verb.  $1,1 BaO \cdot Al_2O_3 \cdot 6H_2O$  aus, welche nadelförmige Kristalle bildet, schwach doppelbrechend und zweiachsig positiv mit  $\alpha = 1,535$ ,  $\gamma = 1,540$  ist. Die Nadelachse ist positiv. Röntgenstreudaten werden in einer Tabelle angeführt. Die Fällung dieser Phase dauert etwa 1 Woche, worauf eine neue, stabilere Phase im Verlauf einiger Tage entsteht:  $BaO \cdot Al_2O_3 \cdot 7H_2O$ , sehr dünne nahezu rechtwinklige Flocken,  $\alpha = 1,538$ ,  $\gamma = 1,556$ . Längsachse des Kristalls ist positiv, Röntgenstreudaten. Nach einigen Monaten, in denen die  $Al_2O_3$ -Konz. auf 8 g/Liter gesunken ist, fällt eine Phase prismat. Idiomorphie aus:  $BaO \cdot Al_2O_3 \cdot 4H_2O$ ,  $\alpha = 1,625$ ,  $\beta = 1,628$ ,  $\gamma = 1,650$ , biaxial positiv, die Individuen sind gewöhnlich vorzwillingt, Röntgenstreu-daten. Diese Verb. ist offenbar die stabilste der genannten Kristallarten. — Durch hydrotherm. Behandlung entsteht  $BaO \cdot Al_2O_3 \cdot 2H_2O$ , flache Platten, zweiachsig positiv, sehr schwache Doppelbrechung, parallele Auslöschung,  $\alpha = 1,610$ ,  $\gamma = 1,613$ . Durch

etwas andere Vorbehandlung wird eine Krystallart  $\text{BaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  erhalten, kubisch,  $a = 6,81 \text{ \AA}$ ,  $n = 1,644$ , Röntgenstreudaten. Endlich entsteht bei Siedetemp.  $2\text{BaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ . Die Krystalle sind zweiachsig positiv,  $\alpha = 1,642$ ,  $\beta = 1,655$ ,  $\gamma = 1,676$ ,  $D = 3,42$ , Röntgenstreudaten. (J. Res. nat. Bur. Standards 41. 103—09. Aug. 1948. Washington, U. S. Dep. of Commerce, Nat. Bur. of Standards.) 244.302

**Bruzau**, *Mitteilung über die Doppelposphate des Thalliums und des Ammoniums*. Die Salze  $\text{TlH}_2\text{PO}_4$  u.  $(\text{NH}_4)\text{H}_2\text{PO}_4$  bilden bei  $29,5^\circ$  in allen Verhältnissen Mischkrystalle zwischen  $(\text{NH}_4)\text{H}_2\text{PO}_4$  u.  $4 \text{TlH}_2\text{PO}_4 \cdot 7(\text{NH}_4)\text{H}_2\text{PO}_4$ . Diese Doppelposphate sind isomorph mit  $(\text{NH}_4)\text{H}_2\text{PO}_4$ ; die Menge  $\text{TlH}_2\text{PO}_4$  schwankt zwischen 0 u. etwa 60%. Das Verhältnis  $(\text{NH}_4)\text{H}_2\text{PO}_4 : \text{TlH}_2\text{PO}_4$  ist in den Salzlsgg. u. den Krystallen nahezu gleich; die Krystalle sind etwas reicher an Tl als die Lösungen. Die Krystalle fallen aus, solange die Lsg. nicht die Grenzkonz.  $\text{TlH}_2\text{PO}_4 = 28,28\%$ ,  $(\text{NH}_4)\text{H}_2\text{PO}_4 = 19,63\%$ ,  $\text{H}_2\text{O} = 52,12\%$  erreicht. Aus Lsgg., die reicher an  $\text{TlH}_2\text{PO}_4$  sind, scheidet sich dieses Salz in ziemlich reiner Form aus. (Bull. Soc. chim. France, Mém. [5]. 15. 1177—80. Nov./Dez. 1948. Labor. Central de Télécommunications.) 397.305

**Sten Samson und Lars Gunnar Sillén**, *Die Krystallstruktur des Bariumuranates. Nichtexistenz der  $\text{UO}_4$ -Gruppe*.  $\text{BaUO}_4$  krystallisiert rhomb. in der Raumgruppe  $D_{2h}^{11}$ —Pbcm mit folgenden Konstanten:  $a = 5,751 \text{ \AA}$ ;  $b = 8,135 \text{ \AA}$  u.  $c = 8,236 \text{ \AA}$  (alle mit  $\pm 0,005 \text{ \AA}$ ). Die Zelle enthält 4 Formeleinheiten  $\text{BaUO}_4 \cdot \rho \text{ exp.} = 7,30 \text{ g/cm}^3$ . Die Atome nehmen folgende Atomlagen ein: 4Ba in 4(d) mit  $x = 0,474$ ;  $y = 0,200$  beide mit  $\pm 0,005$ . 4U in 4(a); 8 O<sub>I</sub> in 8(e) mit  $x = 0,29$ ;  $y = -0,06$ ;  $z = 0,09$ ; 4 O<sub>II</sub> in 4(c) mit  $x = 0,11$ ; 4 O<sub>III</sub> in 4(d) mit  $x = -0,13$ ;  $y = -0,04$ . — Jedem U-Atom gehören zwei O-Atome an, die keinem anderen U-Atom gemeinsam sind. (Bldg. etwa der  $\text{UO}_3^{2+}$ -Gruppe). Jedes U-Atom teilt 4 weitere O-Atome mit vier anderen U-Atomen. U u. O bilden also Oktaeder, die in der  $y$ - u.  $z$ -Richtung miteinander zu Netzen verknüpft sind. Zwischen diesen senkrecht zur  $x$ -Richtung liegenden Netzen sind Schichten von Ba-Atomen gelagert. — Vff. sehen in dem Fehlen der  $\text{UO}_4^{2-}$ -Baugruppen die Ursachen der Schwerlöslichkeit aller Uranate gegenüber den Chromaten, Molybdaten u. Wolframaten. (Ark. Kem., Mineral. Geol. Ser. A. 25. Nr. 21. 1—16. Juni 1948. Stockholm, Univ., Inst. für anorg. u. physikal. Chem.) 135.339

**E. Bloche, J. Guéron, H. Hering und H. Provisor**, *Katalyse der Einwirkung von Sauerstoff auf Uran(4)salzlösungen durch verschiedene Metallsalze*. Zur U-Best. wird eine saure  $\text{UO}_2\text{SO}_4$ -Lsg. durch Zn zu  $\text{U}^{++++}$  red., wobei sich jedoch eine kleine Menge  $\text{U}^{+++}$  bildet, die durch einen Luftstrom in wenigen Sek. in  $\text{U}^{++++}$  übergeführt wird. Das  $\text{U}^{++++}$  oxydiert sich nur sehr langsam an der Luft; es wird schließlich mit einem Oxydationsmittel titriert. Die Oxydation des  $\text{U}^{++++}$  durch Luft wird in Ggw. gewisser Metallsalze beschleunigt, wodurch falsche Werte erhalten werden. Die Unters. der katalyt. Wrkg. dieser Salze zeigt: Die Verb. des  $\text{V}^{++++}$  üben vielleicht auf die Rk. einen schwachen Einfl. aus, wogegen  $\text{Mn}^{++}$ ,  $\text{Cr}^{+++}$ ,  $\text{W}^{++++}$  u.  $\text{Sn}^{++++}$  ohne Einfl. sind.  $\text{Fe}^{+++}$  oxydiert  $\text{U}^{++++}$ ,  $\text{Fe}^{++}$  kann durch Luft zu  $\text{Fe}^{+++}$  oxydiert werden, so daß das  $\text{U}^{++++}$  eine Oxydation erleidet, die durch die das  $\text{Fe}^{+++}$  stabilisierende Stoffe (Säuren,  $\text{NH}_4$ -Salze) verhindert wird.  $\text{Cu}^{++}$  u.  $\text{Mo}^{++++}$  scheinen keinen merklichen Einfl. auszuüben, jedoch scheinen Hg oder seine Salze, die selbst ohne Einfl. sind, die katalyt. Wrkg. von  $\text{Cu}^{++}$  u.  $\text{Mo}^{++++}$  zu begünstigen. Diese Annahme bedarf jedoch noch der Bestätigung. (Bull. Soc. chim. France, Mém. [5]. 15. 1150—52. Nov./Dez. 1948. Service de Chimie Générale, Commissariat à l'Énergie Atomique.) 397.339

**Jacqueline Longuet**, *Über ein Nickelaluminhydrat*. Es ist bekannt, daß man durch Zusammenschmelzen von  $\text{Al}_2\text{O}_3$  u. NiO oder durch Rk. in festem Zustand zwischen  $800^\circ$  u.  $1000^\circ$  die Verb.  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{NiO}$  erhält, die im Spinelltypus krystallisiert. Vff. fällte aus Lsgg. von  $\text{NiCl}_2$  u.  $\text{AlCl}_3$  gleichzeitig mit NaOH die beiden Hydroxyde u. untersuchte das erhaltene Gel nach Trocknung röntgenographisch. Außer den Interferenzen eines  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Gels treten noch Linien auf, die weder einer  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Form noch  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  oder einem Spinell zuzuordnen waren. Nach Trocknen bei  $100^\circ$  wurde dasselbe Diagramm, nur mit schärferen Interferenzen, erhalten. Es wurde gefunden, daß sich die beiden Hydroxyde nicht in äquimol. Verhältnissen vereinigt hatten, sondern daß ein Überschuß an Tonerde vorhanden war. Durch Heruntergehen der  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Konz. bei der Fällung wurde in der Tat ein neues Aluminat isoliert, welches die Zus.  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{NiO} \cdot n\text{H}_2\text{O}$  besitzt. Die erhaltenen Netzebenenabstände wurden festgestellt zu 7—8, 3,9, 2,5 u.  $1,5 \text{ \AA}$ . Durch Ändern der Konzentrationsverhältnisse bei der Fällung der Hydroxyde wurde noch eine weitere Anzahl von Hydraten erhalten mit den Oxydzuss.  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{NiO}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{NiO}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 8\text{NiO}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 10\text{NiO}$  u.  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 15\text{NiO}$ . Sämtliche Hydrate geben gleiche Röntgendiagramme, doch nehmen die Netzebenenabstände mit steigendem NiO-Geh. zu. Bei gewöhn-

licher Temp. sind die neuen Verb. stabil, sie zersetzen sich jedoch bei Temp. unterhalb 300°. (C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 226. 579—80. 16/2. 1948.) 110.348

Clément Courty, *Über die Auflösung von gewalztem Platin in Königswasser*. Gewalzte u. mit feinem Schmirgelleinen polierte Pt-Plättchen zeigen beim Lösen in kaltem Königsw. ein eigentümliches Verh., das von dem im Pt enthaltenen Verunreinigungen herrührt. Zur Zeit werden die Plättchen aus wiedergewonnenem Pt hergestellt, das durch Ag, Au, Ir oder Cu verunreinigt ist. Bcs. Ag u. Cu begünstigen die Auflsg. des Pt durch die Bldg. der nitrosen Dämpfe, die in Berührung mit dem Königsw. entstehen. Die Beobachtung muß noch näher untersucht werden; jedoch sind durch spektrograph. Messungen jetzt schon die genannten Metalle, sowie Fe, das zum großen Teil vom Walzen herrührt, nachgewiesen worden. (Bull. Soc. chim. France, Mém. [5]. 15. 1152—54. Nov./Dez. 1948. Lyon, Faculté des Sciences Chimie-Physique.) 397.355

Roland S. Young, Cobalt. New York: Reinhold Pub. Co. 1948. (181 S. m. Abb.) \$ 5.—

## C. Mineralogische und geologische Chemie.

A. Klemenc und G. Heinrich, *Die Verteilung des Argons in der Erdatmosphäre*. Unters. über Diffusionsvorgänge in der Atmosphäre, bes. in den höheren, nicht der Konvektion unterworfenen Schichten (Stratosphäre u. höher). Es werden 3 Diffusions(I)-Arten unterschieden: 1) die gewöhnliche I (mischend), 2) die Gravitation (entmischend), 3) die therm. I (entmischend). Unter Annahme eines bin. Gemisches idealer Gase, das der Gravitation u. bestimmten Temperaturvoraussetzungen unterworfen ist, wird berechnet, daß eine Ar-Anreicherung durch therm. I in höheren atmosphär. Schichten nicht eintreten kann, da deren Wrkg. maximal 12% der Gravitationswrkg. erreicht. Da der Arg. an der Erdoberfläche konstant bleibt, wird gefolgert, daß sich auf der Erde keine Vorgänge abspielen, die zur Bldg. von Ar führen. (Mh. Chem. 79. 253—58. Aug. 1948. Wien, TH, Inst. für allg. Chem.) 407.378

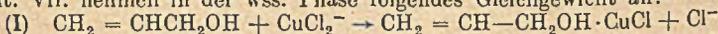
Gabriel Lucas, *Die Kalkablagerungen. Einige Einzelheiten über die Alkalisierung des Meerwassers in Gegenwart von Carbonationen*. Vf. weist auf die C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 228. [1947.] 745 gemachten Angaben hin. Im Vorliegenden berichten Vf. über die Prodd. der Fällung der Härtebildner (Ca u. Mg) des Meerw. durch Zusatz von Soda u. Ammoniumbicarbonat bei verschied. Temperaturen. Vf. hält eingewonnenes Na-Mg-Carbonat für ident. mit dem von A. DE SCHULTEN (C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 122. [1896.] 1427) erhaltenen. Es wird dann auf die Möglichkeit der Bldg. von Dolomit in sehr heißen Küstengewässern u. die eventuelle Bldg. von Kalkfelsen durch die Wrkg. starker organ. Amine geschlossen. (C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 226. 1023—25. 22/3. 1948.) 488.393

A. v. Moos und F. de Quervain, Technische Gesteinskunde. Basel: Birkhäuser. 1948. (VIII + 221 S. m. Fig.) 8° = Lehrbücher u. Monographien aus d. Gebiete d. exakten Wissenschaften. 15 = Mineralogisch-geotechnische Reihe. Bd. 1. sfr. 29.—

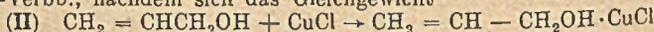
## D. Organische Chemie.

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

Richard E. Kepner und Lawrence J. Andrews, *Komplexbildung zwischen Allylalkohol und Cuprochlorid*. Ausgehend von der Tatsache, daß die katalyt. Wrkg. von  $\text{CuCl}_2^-$  bei der Hydrolyse von Allylhalogeniden auf Komplexbldg. des Kupfersalzes mit der Allylkomponente beruht, untersuchten Vf. die Komplexbildungstendenz zwischen Cuprochlorid oder  $\text{CuCl}_2^-$  mit Allylalkohol in wss. Lösung. CuCl ist in Allylalkohol beträchtlich löslich. Die resultierende Lsg., ein Olefin-Kupfer-Komplex, ist wasserlös., aber beim Versetzen mit Ae. oder  $\text{CCl}_4$  fällt CuCl wieder aus. Bei der Verteilung von Allylalkohol zwischen  $\text{CCl}_4$  u. einer wss. Lsg. von HCl, die gelöstes CuCl enthielt, wurde an mehreren Versuchsreihen beobachtet, daß der Olefingeh. der wss. Schicht mit wachsender Konz. des Kupfersalzes anstieg. Es werden Werte für den Verteilungskoeff. dieser Rk. bei 25° mitgeteilt. Vf. nehmen in der wss. Phase folgendes Gleichgewicht an:



u. ermitteln für die Gleichgewichtskonstante  $K_I$  Werte, die zwischen 12,8 u. 18,7 liegen. Es werden Fehlerquellen diskutiert, die den Wert der Konstanten beeinflussen können. Um die Bldg. der Verb.  $\text{CH}_2 = \text{CHCH}_2\text{OH} \cdot \text{CuCl}$  nachzuweisen, führten Vf. 3 Serien von Löslichkeitsmessungen von festem CuCl in wss. Allylalkohollsg. aus u. analysierten die Lsg. auf Cu-Verb., nachdem sich das Gleichgewicht



eingestellt hatte, dessen Konstante  $K_{II}$  Vf. im Mittel zu 0,7 berechneten. Bei Verwendung einer neutralen wss. Lsg. von Allylalkohol wurde eine beträchtliche Hydrolyse



es sich während der langsamen Verbrennung bilden u. anreichern kann, ohne daß notwendig eine Umwandlung von Radikalen wie  $\text{HO}_2$  in  $\text{H}_2\text{O}_2$  anzunehmen ist. Das mögliche Überleben sowie der Weiterzerfall von  $\text{H}_2\text{O}_2$  ändern die Natur der übrigen Endprod. der Verbrennung nicht. Zumischung von Propionaldehyd steigert den Zerfall von  $\text{H}_2\text{O}_2$  bei  $325^\circ$  nur unwesentlich (die gefundene Zunahme von 25 auf 40% liegt noch innerhalb der durch Änderungen des Oberflächenzustandes bedingten erheblichen Schwankungsbreite der Versuche). (Trans. Faraday Soc. 44. 764—66. Okt. 1948. London SW 7, Imperial Coll., Dep. of Chem. Technol.) 254.400

Alfred Egerton, E. J. Harris und G. H. S. Young, *Beobachtungen über die langsame Verbrennung von Kohlenwasserstoffen*. I. Mitt. *Die Absorptionsspektren von Peroxyden*. Die Absorptionsspektren der Dämpfe von  $\text{H}_2\text{O}_2$ , Alkylwasserstoff-, Dialkyl-, Oxydialkyl- u. Dioxyalkylperoxyden werden im UV mit einem Quarzspektrographen untersucht u. tabellar. wiedergegeben. Die Extinktion wird im UV-Ende des Spektr. bei Drucken von ca. 20—60 mm Hg bestimmt. Völlige Absorption (cut off) setzt bei allen Spekten in ähnlicher Weise ein, aber in der folgenden Reihenfolge abnehmender Extinktion:  $\text{H}_2\text{O}_2 > \text{CH}_3\text{OOH} > \text{C}_2\text{H}_5\text{OOH} > \text{C}_6\text{H}_5\text{OOH}$  u.  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OOH} > \text{C}_2\text{H}_5\text{OOC}_2\text{H}_5 > \text{C}_3\text{H}_7\text{OOC}_2\text{H}_5$ . Aus den spektroskop. Beobachtungen läßt sich schließen, daß die Oxydialkyl- u. die Dioxyalkylperoxyde selbst oberhalb von  $100^\circ$  noch undissoziiert existieren können. Ihr Zerfall in  $\text{CH}_2\text{O}$  u. andere Peroxyde u. Säuren wird spektroskop. untersucht. Dioxydimethylperoxyd liefert bei  $170^\circ$  ein Bandensyst. zwischen 2460 u. 2350 Å, das möglicherweise Polymerisation u. Ringbdg. anzeigt. Die höheren Oxyperoxyde geben keine ähnlichen Banden. Mit steigender Temp. nimmt die Extinktion bei Dioxydimethylperoxyd ab, während sie bei anderen Dioxydialkylperoxyden infolge der Bldg. anderer Peroxyde u. Säuren zunimmt. Die Absorption der Dämpfe von  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{CH}_2\text{O}$ ,  $\text{HCOOH}$  u.  $\text{CH}_3\text{COOH}$  werden unter ähnlichen Bedingungen gemessen. — Darst. u. Unters. des Reinheitsgrades der Peroxyde werden beschrieben. (Trans. Faraday Soc. 44. 745—50. Okt. 1948. London SW 7, Imperial Coll., Dep. of Chem. Technol.) 254.400

Alfred Egerton und G. H. S. Young, *Beobachtungen über die langsame Verbrennung von Kohlenwasserstoffen*. II. Mitt. *Die Absorptionsspektren von Butan bei seiner langsamen Verbrennung*. (I. vgl. vorst. Ref.) Ausdehnung früherer Unters. von EGERTON u. PIDGEON (C. 1933. II. 3242). Das UV-Absorptionsspektr. von *n*-Butan unter den Bedingungen der langsamen Verbrennung wird bei von 2:1 bis 1:2 variierendem Ausgangsverhältnis Butan: $\text{O}_2$  im langsam strömenden Syst. bei  $290^\circ$  u. im stat. Syst. bei  $270^\circ$  aufgenommen. Gleichzeitig werden die mit fortschreitender Rk. entstehenden Verbrennungsprodd., unterteilt nach Peroxyden, Säuren u. Aldehyden, untersucht. Während der Induktionsperiode erscheinen nacheinander 2 Absorptionsbanden, die Peroxyden zuzuordnen sind, u. zwar die 1. Bande unterhalb u. bis 2100 Å nur einem Alkylperoxyd oder Wasserstoffperoxyd, die spätere Bande zwischen 2550 u. 2750 Å dagegen komplizierteren Peroxyden, möglicherweise solchen mit einer Ringstruktur infolge von Polymerisations- oder Kondensations-Rkk. zwischen Aldehyden u. Alkylperoxyden oder  $\text{H}_2\text{O}_2$ . In den späteren Stufen der Rk. ist ein Teil der Absorption der Bldg. von Ameisensäure zuzuschreiben. Die Bande bei 2550—2750 Å wird nur von *n*-Paraffinen mit 4 u. mehr C-Atomen (Pentan u. Hexan) gegeben; sie tritt bei der Verbrennung von Propan, Butyraldehyd, Isobutan oder Butylen nicht auf. Durch Anwesenheit von 5% Propylen wird der Charakter des Absorptionsspektr. von *n*-Butan, das der Verbrennung unterworfen ist, nicht wesentlich geändert. Die Menge der bei der Verbrennung von *n*-Butan entstehenden ungesätt. Verb. reicht danach zur Erklärung der Absorption nicht aus. Es wird auf die Unterschiede im Verh. von Propan u. *n*-Butan bei der Verbrennung u. auf die Unterschiede in den erhaltenen Absorptionsspektren hingewiesen. Nach den spektroskop. Beobachtungen kann man sich insgesamt folgendes Bild von der langsamen *n*-Butanverbrennung machen: Unter den Anfangsprodd. bilden sich Peroxyde, bes. Hydroperoxyde. Diese können zu einfacheren Prodd. zerfallen oder sich mit Aldehyden zu Oxyperoxyden kondensieren u. dann zu irgendwelchen cycl. Peroxyden polymerisieren. Letztere zerfallen augenscheinlich in  $\text{CH}_2\text{O}$ , W. u. andere Produkte. Falls merkliche Mengen höherer Aldehyde (z. B. Butyr- u. Propionaldehyd) gebildet werden, so war weder die spektroskop. noch die analyt. Meth. bisher ausreichend zu ihrer Entdeckung. (Trans. Faraday Soc. 44. 750—55. Okt. 1948. London SW 7, Imperial Coll., Dep. of Chem. Technol.) 254.400

Alfred Egerton und G. H. S. Young, *Beobachtungen über die langsame Verbrennung von Kohlenwasserstoffen*. III. Mitt. *Der Einfluß von Verdünnungsmitteln und anderen Stoffen auf die langsame Verbrennung von Butan*. (II. vgl. vorst. Ref.) Butan- $\text{O}_2$ -Mischungen, die in der Zus. von 1:1 bis 2:3 variieren, werden im strömenden Syst. in einem Quarzrohr bei Temp. von  $325$ — $355^\circ$  unter Analyse der Reaktionsprodd. oxydiert. Die Menge

des Gesamtkondensates u. die Anteile an Aldehyden (davon 60% CH<sub>2</sub>O), Alkoholen (hauptsächlich Äthylalkohol) u. Säuren (fast ausschließlich HCOOH) variieren nur wenig; der Anteil an Peroxyden ändert sich dagegen stark mit den Oberflächenbedingungen (in einem Natronglasrohr werden überhaupt keine Peroxyde beobachtet). Die CO-Bldg. nimmt mit dem O<sub>2</sub>-Geh. der Ausgangsmischung zu, die Bldg. ungesätt. Prodd. mit der Temperatur. Ein gewisses Defizit in der C- u. H-Bilanz ist auf Polymerisationen (z. B. Paraformaldehydbldg.) zurückzuführen. Ähnliche Verss. werden bei tieferen Temp. (230 bzw. 250°) auch mit Butyraldehyd u. Propionaldehyd durchgeführt; dabei werden hauptsächlich CO, CH<sub>2</sub>O u. W., daneben eine beträchtliche Menge Peroxyde [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> u. CH<sub>2</sub>(OH)OOCH<sub>2</sub>(OH)], aber keine ungesättigten KW-stoffe gefunden. Zusatz einer kleinen Menge Propionaldehyd zu der 1:1-Mischung von Butan u. O<sub>2</sub> verursacht bei 310° heftige Zündung, während durch 20% Zusatz die Rk. bereits bei um 70° tieferer Temp. ca. mit der gleichen Geschwindigkeit verläuft wie ohne Zusatz. — Ferner wird unter stat. Bedingungen in Quarz- u. Glasgefäßen mit 1:1-Mischungen von Butan u. O<sub>2</sub> die Abhängigkeit des Druckanstieges von Temp. (235—254°) u. Druck (400—743 mm) untersucht. Die Ergebnisse lassen sich nicht durch einen einfachen Kettenmechanismus deuten. Bei Zusatz von Inertgasen unter Konstanthaltung des Gesamtdruckes steigt die Geschwindigkeit des Druckanstieges, u. zwar in der Reihenfolge zunehmender Wirksamkeiten: CO<sub>2</sub> < A < H<sub>2</sub> < He. Bei 242° werden Analysen der Reaktionsprodd. zu verschiedenen Zeitpunkten der stat. Rk. durchgeführt: Während der Induktionsperiode u. des 1. Teiles des Druckanstieges sind die Geschwindigkeiten des Butan- u. O<sub>2</sub>-Verbrauches gleich, der Druckanstieg ist proportional dem O<sub>2</sub>-Verbrauch u. es werden Peroxyde u. Aldehyde gebildet. Später (bei Druckanstiegen von 20—30 mm) machen sich Rkk. der Peroxyde u. Aldehyde bemerkbar, die zu einer schnelleren O<sub>2</sub>-Aufnahme u. einer gleichzeitigen CO-Bldg. führen. Der Einfl. eines CO<sub>2</sub>-Zusatzes äußert sich in einem vermehrten prozentualen Butanumsatz u. erhöhter Aldehydbildung. Die Hauptwrkg. eines Propionaldehydzusatzes besteht in einer Verkürzung der Induktionsperiode. Zusatz von H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> beeinflusst die Rk. nur wenig. — Aus den Verss. werden einige vorläufige Schlußfolgerungen auf den Reaktionsmechanismus gezogen, folgende Rkk. werden angenommen (RH = KW-stoff):  

$$\text{RH} \rightarrow \text{R}' + \text{H}; \text{R}' + \text{O}_2 \rightarrow \text{RO}_2'; \text{RO}_2' + \text{RH} \rightarrow \text{R}' + \text{ROOH}.$$
Dieses Peroxyd ROOH zerfällt unmittelbar in Aldehyde, Alkohole, CH<sub>2</sub>O, CO, W. usw. Die Peroxyde geben dabei einen Hinweis auf den Reaktionsmechanismus, ohne aber den Ablauf der Rk. selbst zu beeinflussen. Aldehyde spielen vermutlich eine wesentliche Rolle, bes. durch Einleiten der Rk. u. als geschwindigkeitsbestimmende Faktoren. Sie können nach einem ähnlichen Mechanismus über Radikale RCO' reagieren, welche Peroxyde der Form RCO-OOH liefern, die aber nicht als stabile Zwischenprodd. aufzutreten brauchen. Der Verlauf der Aldehydoxydation an der Wand ist vermutlich nicht der gleiche wie in der Gasphase. Radikale wie C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>O, die durch Zerfall von organ. Nitraten u. ähnlichen Verbb. gebildet werden u. die ähnlich wie Aldehyde die Induktionsperiode verkürzen, werden wahrscheinlich ebenfalls zu Aldehyden oxydiert. — Kurzer Hinweis auf ältere Literatur. (Trans. Faraday Soc. 44. 755—64. Okt. 1948. London SW 7, Imperial Coll., Dep. of Chem. Technol.)

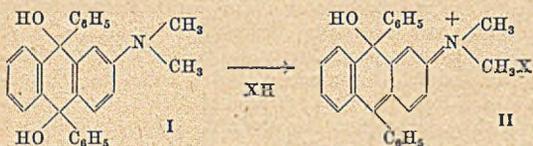
254.400

Marion Maclean Davis, Priscilla J. Schuhmann und Mary Ellen Lovelace, *Säure-Basen-Reaktionen in organischen Lösungsmitteln. Verhalten einiger halogenierter Derivate von Phenolsulfonphthalein mit verschiedenen Klassen organischer Basen in Benzol.* Die Lichtabsorption einer Reihe von Indicatorfarbstoffen wird in Benzollsg. im Spektralbereich von 280—750 mμ mit u. ohne Zusatz von prim., sek. u. tert. Aminen gemessen. Für Bromkresolgrün, Bromphenolblau, Jodphenolblau u. Tetrabromphenolblau werden die Daten in Kurvenform wiedergegeben, für Chlor- u. Bromchlorphenolblau, Chlor- u. Bromphenolrot, Bromkresolpurpur u. Bromthymolblau werden qualitative Daten tabellar. angeführt. Als Basen werden Mono-, Di- u. Tri-n-amyloamin, Di- u. Tri-n-butylamin, Di- u. Triäthylamin u. Piperidin verwandt. Die strukturellen Änderungen, die den Farbumschlag begleiten, werden diskutiert. Die in aprot. Lösungsmitteln auftretenden Rkk. der organ. Basen mit den Indicatoren gehen den in W. beobachteten Rkk. nicht völlig parallel, da das amphiprot. Lösungsm. W. einen nivellierenden Einfl. auf Säuren u. Basen ausübt. Folgerungen für die Anwendung der Sulfonphthaleine in aprot. Lösungsmitteln: Die Sulfosäuregruppe, die die Löslichkeit in W. erhöht, verringert dieselbe in KW-stoffen u. anderen aprot. Lösungsmitteln. Ihre Salze besitzen ebenfalls nur begrenzte Löslichkeit in diesen Lösungsmitteln. Darüber hinaus überlagern sich in den meisten Fällen die 1. u. 2. Neutralisationsstufe etwas. Aus diesen Gründen sind sie weniger geeignet zum Nachw. aliph. Amine als die früher untersuchten Äthyl- u. n-Butylester des Tetrabromphenolphthaleins (Bromphenol-Magenta B u. E). (J. Res. nat. Bur. Standards 41. 27—40. Juli 1948. Washington, National Bureau of Standards.)

254.400

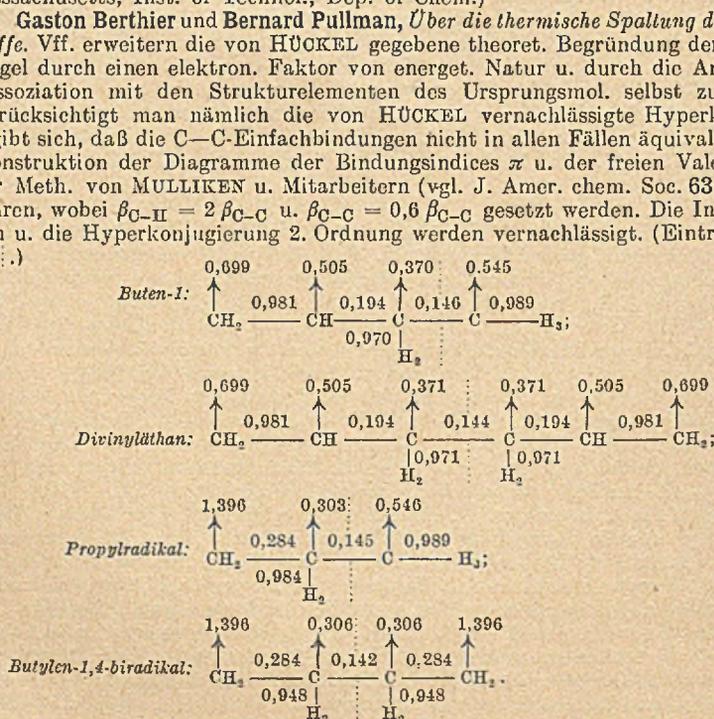
**Evelyn G. Bloom, Fred L. Mohler, J. H. Lengel und C. Edward Wise, Massenspektren von Octanen.** Es wurden die Massenspektren von 18 isomeren Octanen gemessen. Die Intensitäten der Hauptlinien u. die totale Ionisation werden, auf n-Butan bezogen, berechnet. 2,2-Dimethylhexan, 2,2,3-Trimethylpentan, 2,2,4-Trimethylpentan u. 2,2,3,3-Tetramethylbutan haben bei der Massenzahl 57 ein Maximum, während dieses für n-Octan bei 43 liegt. Alle Isomere mit einem tert. Butylradikal haben ähnliche Spektren. Die anderen Isomeren dissoziieren an C-Atomen, an denen 1 oder 2 Seitenketten hängen. Letztere bestimmen, ob der Verlust von 2 oder 3 C-Gruppen bei der Dissoziation wahrscheinlich ist. Der Verlust von 4 C-Atomen ist dann wahrscheinlich, wenn das Ion in einem Dissoziationsprozeß in zwei gleiche Teile auseinanderbrechen kann. (J. Res. nat. Bur. Standards 41. 129—33. Aug. 1948.) 286.400

**Jacques Robert, Halochromie in der Anthracenreihe. 2-Dimethylamino-dichinolmesodiphenylanthracen. Vergleich mit p-Dimethylaminotriphenylcarbinol. Einfluß der Säurekonzentration. 2-Dimethylamino-dichinolmesodiphenylanthracen (I) gibt mit Säuren ein intensiv rote Färbung. ALLAIS (vgl. Thèse, Paris 1945; Ann. Chimie [12] 2. [1947.] 770) führt dies auf die Bldg. eines Immoniumsalses (II) zurück, ähnlich dem Dimethylfuchsonimmonium, was vom Vf. durch spektrograph. Messungen bekräftigt wird. Dazu werden I u. p-Dimethylaminotriphenylcarbinol u. deren HCl-Salze miteinander verglichen. Es sind weitgehende Analogien zwischen den Spektren der Triphenylmethan- u. der Dihydroanthracenderivv. zu beobachten. Ein Rückgang der Färbung beim Vergrößern der Säurekonz. wird auf eine Rückbildg. der Carbinolform oder des chlorwasserstoffsäuren Äthers zurückgeführt u. steht in Analogie zum Rückgang der Färbung des Fuchsones durch einen Alkaliüberschuß. (C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 226. 1738—40. 24/5. 1948.) 207.400**



**R. C. Lord jr., Die Struktur von Cyclooctatetraen.** Aus dem Raman- u. Ultrarot-Spektrum von Cyclooctatetraen wird geschlossen, daß dies Mol. die Symmetrie D<sub>4</sub> besitzt. Es wird eine versuchsweise Zuordnung der gemessenen Frequenzen zu den Schwingungen des Mol. vorgenommen u. die ungefähre Frequenzhöhe einiger fehlender Linien vorausgesagt. (J. Chim. physique Physico-Chim. biol. 45. 47—49. April/Mai 1948. Cambridge, Mass., Massachusetts, Inst. of Technol., Dep. of Chem.) 238.400

**Gaston Berthier und Bernard Pullman, Über die thermische Spaltung der Kohlenwasserstoffe.** Vff. erweitern die von HÜCKEL gegebene theoret. Begründung der SCHMIDT'schen Regel durch einen elektron. Faktor von energet. Natur u. durch die Annahme, daß die Dissoziation mit den Strukturelementen des Ursprungsmol. selbst zu verbinden sei. Berücksichtigt man nämlich die von HÜCKEL vernachlässigte Hyperkonjugierung, so ergibt sich, daß die C—C-Einfachbindungen nicht in allen Fällen äquivalent sind. Bei der Konstruktion der Diagramme der Bindungsindices  $\pi$  u. der freien Valenzen wird nach der Meth. von MULLIKEN u. Mitarbeitern (vgl. J. Amer. chem. Soc. 63. [1941.] 41) verfahren, wobei  $\beta_{C-II} = 2\beta_{C-C}$  u.  $\beta_{C-C} = 0,6\beta_{C-C}$  gesetzt werden. Die Induktionswirkungen u. die Hyperkonjugierung 2. Ordnung werden vernachlässigt. (Eintritt der Spaltung an...)



Danach erfolgt die Dissoziation an der Bindung mit dem niedrigsten Koppelungsgrad. — Diese Überlegungen werden durch die therm. Dissoziation der Isoprenkette des Kautschukmol. bestätigt. Die Spaltungsregel kann somit aus der stat. Struktur der Moll. erklärt werden. Die vorliegende Theorie erklärt außerdem die Tatsache, daß die therm. Spaltung der freien Radikale leichter verläuft als die der entsprechenden KW-stoffe mit einer Doppelbindung an Stelle des freien Elektrons. (C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 226. 2146 bis 2148. 28/6. 1948.) 207.400.

O. Kratky, G. Porod und A. Sekora, *Zur röntgenographischen Untersuchung der Verknäuelung gelöster Fadenmoleküle.* (Vorläufige Mitt.) Es ist möglich, an gelösten Moll. organ. Stoffe intramol. Abstände zu messen, wenn diese mit schweren Atomen, z. B. J, gekennzeichnet sind. Vff. befassen sich mit der Unters. der freien Drehbarkeit der C—C-Bindung in Kettenmoll. u. haben zu diesem Zweck den Abstand der J-Atome in Dijoddecan, gelöst in Dodecan, zu  $l = 12,4 \pm 0,3 \text{ \AA}$  ermittelt. Der theoret. Abstand der J-Atome in einer gestreckten Kette, der die freie Drehbarkeit fehlt, liegt zwischen 12 u. 16,4 Å, je nachdem, welche Lage die an die C-Atome der Kettenenden gebundenen J- oder H<sub>2</sub>-Atome haben. Das J-Atom oder eines der beiden H-Atome der CH<sub>2</sub>J-Gruppe kann nämlich in der Ebene der Zickzackkette liegen, wogegen das J-Atom in der durch das End-C-Atom n. zur Kettenachse gelegten Ebene liegt. Die Kombination der möglichen Stellungen an den beiden Enden führt zu insgesamt 4 Abständen. Man muß annehmen, daß keinesfalls eine beträchtliche Verknäuelung vorliegt. Sowohl eine vollkommene Streckung als auch eine sehr mäßige Verknäuelung sind denkbar. (Mh. Chem. 78. 295—96. März 1948. Graz, Univ., Inst. für theoret. u. physikal. Chem.) 397.400

W. B. Falkowski, *Die freien Bindungsenergien in organischen Verbindungen.* Es werden die freien Energien einer Anzahl C-Bindungen auf 2 Wegen neu berechnet (aus den Bildungswärmen, Entropie, Wärmekapazität der Bindungen u. direkt aus den Gleichungen der freien Energie der Verb. oder Rkk.) — u. ident. Ergebnisse erhalten, wobei Unterschiede in den Werten erscheinen, je nachdem, ob es sich um niedere, mittlere oder höhere Homologe handelt (bedingt durch Änderung in der Bildungswärme der Bindung beim Übergang vom niedrigen zum höheren Homologen). Die vorgeschlagenen Werte sind mit Vorteil für die Berechnung der freien Energie in Bindungen, die O, N oder Halogen enthalten, zu verwenden, wo sonst Abweichungen bis  $\pm 3$  kcal auftreten; für KW-stoffe sind diese Werte ungeeignet, da für diese ausgedehnte Rechnungsdaten vorliegen. Für den Keton  $\rightarrow$  Kettenzerfall haben sie die prakt. zutreffende CRACKING-Rk. oberhalb 200° richtig ergeben, wo thermodynam. Daten fehlen. Die Tabelle gibt die freien Energien der Bindungen für m i t t l e r e Homologe für den idealen Gaszustand, berechnet in kcal. Die Werte werden für die 4 Temp. 298°, 500°, 700° u. 900° K gegeben, ergänzt durch Werte für die freien Energien der wichtigsten anorgan. Verb. nach THACKER, FOLKINS u. MILLER (1941). Hier die Werte für 298 u. 900° K (die Zwischenwerte sind leicht durch Interpolation zu ermitteln), sie sind additiv zu verwenden: C—H (−2,4 + 1,1 kcal), C—C (+ 6,4 + 14,6), C=C (+22,6 + 18,0), C—OH (prim. Alkohol −33,6 − 23,2), C=O (Aldehyd −28,7−26,5), COOH (−90,5−80,8), COOC (−72,5−57,9), C—O—C (Äther −17,4 + 2,9), C—Cl (−6,0−2,4), C—NH<sub>2</sub> (+15,6 + 34,7), C—NO<sub>2</sub> (+8,1 + 37,4), CO (C-Охуд −32,8 − 45,8), H<sub>2</sub>O (−54,6 − 47,3), NH<sub>3</sub> (−4,0 + 12,0), HCl (−22,7 − 23,8). (Журнал Общей Химии [J. allg. Chem.] 18. (80.) 1630—42. Sept. 1948. Moskau, Lomonossow-Inst. für feine chem. Technol.) 261.400

W. S. Macdonald und Alexis Ushakoff, *Instrument zur Messung der Spannungsrelaxation von hochpolymerem Material.* Der von den Autoren entwickelte App. zur Best. der bei Hochpolymeren durch plötzliche Spannungsauslösung nach der Beanspruchung auftretende Spannungsrelaxation wird eingehend beschrieben. Er basiert auf der zeitlichen Verfolgung der nach einer kurzen Stoßbeanspruchung der Proben eintretenden elektr. ermittelten Dickenänderungen. Die erhaltenen Werte ergeben in logarithm. Darst. Geraden, aus denen der Index für die Spannungsrelaxation der Probematerialien abgeleitet werden kann. (Analytic. Chem. 20. 713—17. Aug. 1948. Cambridge, Mass., W. S. Macdonald & Co.) 300.400

Werner Kuhn, *Die elektrische Relaxation von Hochpolymeren.* I. Beim Anlegen eines elektr. Feldes an eine Lsg. von Fadenmoll. kann sich entweder jedes Fadenmol. als starrer Körper mit seinem Dipolmoment  $\mu_{\text{ges}}$  in die Feldrichtung einstellen, oder es kann sich jedes im Mol. vorkommende stat. Fadenelement unabhängig von den übrigen Fadenelementen im Felde orientieren. Es wird gezeigt, daß die beiden Möglichkeiten im Falle schwacher u. konstanter elektr. Felder dasselbe Endergebnis liefern. Die Erzeugung der Orientierungspolarisation in einem elektr. Feld wird durch diejenige Möglichkeit verwirklicht, durch die das Endergebnis am schnellsten herbeigeführt wird. Im allg. wird man

es mit einer Überlagerung aller Möglichkeiten zu tun haben. — Neben dem geometr. statist. Fadenelement wird ein dielekt. statist. Fadenelement eingeführt. Es wird gezeigt, daß das dielekt. Fadenelement gleich oder höchstens etwas kleiner als das geometr. Fadenelement ist, u. daß das geometr. Fadenelement, bes. im Fall hohen Polymerisationsgrades, auch als dielekt. Fadenelement benutzt werden darf. Es werden folgende Fälle unterschieden: a) Das dem einzelnen Fadenelement zuzuordnende Dipolmoment  $\mu_m$  liegt parallel zur Achse  $A_m$  des Fadenelementes; b)  $\mu_m$  ist senkrecht zu  $A_m$  gerichtet. Die Einstelldauer des Dipolmomentes  $\mu_{ges}$  des als starr betrachteten Gesamtfadens, ist für die Fälle a) u. b) innerhalb der vorhandenen großen individuellen Schwankungen identisch. — Ferner wird für die Fälle a) u. b) die zeitliche Änderung von  $\mu_{ges}$  untersucht, die durch Ausnutzung der beschränkten Drehbarkeit um eine bestimmte, im Faden vorhandene Achse, hervorgebracht wird. Auch hier zeigt sich im Mittel Übereinstimmung in den Fällen a) u. b). Das gesamte dielekt. Relaxationsspektr. ist also unabhängig davon, ob  $\mu_m$  parallel oder senkrecht zu  $A_m$  gerichtet ist. Es genügt daher, für die Best. des dielekt. Relaxationsspektr. den einfachen Fall zugrunde zu legen, daß  $\mu_m$  parallel zu  $A_m$  u.  $\mu_{ges}$  parallel u. proportional zu  $\lambda$  ist. (Helv. chim. Acta 31, 1259—79. 2/8. 1948. Basel, Univ., Phys. Chem. Inst.) 257.400

**Bertil Jacobson**, *Über die Theorie mechanischer Schwingungen von Makromolekülen, ihre Beziehung zu Radiospektren*. Für ein gegebenes Makromol. können die möglichen mechan. Schwingungszustände gemäß der Schwingungstheorie für Systeme mit mehreren Freiheitsgraden behandelt werden. Wenn man die schwingungsfähigen Moll. näherungsweise als zylindr. stäbchenförmige, elast. Körper von konstanter D. betrachtet, so lassen sich die Frequenzen der Längs-, seitlichen u. Torsionsschwingungen als Funktionen der Molekülabmessungen, der Elastizitätskonstante u. D. erhalten, die danach zahlenmäßig im Spektralgebiet der Radiowellen liegen würden. Bes. polare Makromoll. sollten mithin in elektromagnet. Hochfrequenzfeldern in Schwingungen geraten, deren Resonanzfrequenzen vor allem durch dielekt. Verlust- u. DK-Messungen erfaßt werden könnten. (Ark. Mat., Astron. Fysik, Ser. A 34, Nr. 25. 1—9. April 1948. Stockholm, Karobinska Inst., Chem. Dep.) 300.400

**Arnold Münster**, *Thermodynamik und Statistik hochmolekularer Lösungen*. I. Zusammenfassender Bericht über die neueren, bes. ausländ. Verss., die Besonderheiten u. Abweichungen hochmol. Lsgg. vom Verh. idealer Lsgg. u. vom VAN 'T HOFF'schen u. RAOULT'schen Gesetz von seiten der Thermodynamik u. statist. Mechanik her theoret. zu erfassen. (Kolloid-Z., z. Zt. verein. Kolloid-Beih. 110.58—71. Aug. 1948. Marburg, Univ., Physikal.-chem. Inst.) 300.400

**A. W. Nolle**, *Dynamisch-mechanische Eigenschaften kautschukartiger Stoffe*. Der in einem weiteren Schwingungs- u. Temperaturbereich ( $10^{-1}$  bis  $10^{-5}$  Hz u.  $-50^\circ$  bis  $100^\circ$ ) ermittelte dynam. Modul nach YOUNG mit mechan. u. magnet. Schwingungsanregung ergibt sich als komplexe Größe. Ferner wird mittels eines Ultraschallverf. der Wellenmodul u. der Verlustwinkel bei  $10^7$  Hz gemessen. u. dabei eine Dispersion über die letzten 6 Frequenzdekaden festgestellt. Die Ergebnisse der Messungen des dynam. Moduls sind unterhalb des Gebietes erheblicher Relaxation in Übereinstimmung mit der kinet. Theorie für kautschukartige Stoffe. (Physic. Rev. [2] 73. 1232. 15/5. 1948.) 116.400

**R. L. Zapp**, *Doppelbindungen in Polymeren und relative Bildungsgeschwindigkeit der Brückenbindung*. Bei der üblichen Vulkanisations-Rk. mit Schwefel u. Beschleuniger ist die Geschwindigkeit u. das Ausmaß der Vernetzung von der Zahl der Doppelbindungen im Polymeren abhängig. In vorliegender Arbeit wird der Zusammenhang zwischen der Zahl der Doppelbindungen u. der Vulkanisationsgeschwindigkeit untersucht. Der Verlauf der Brückenbildung wird durch Quellungsmessungen verfolgt, die als relativer Brückenbindungsindex angegeben werden. Dieser ist dem Dehnungsmodul proportional vor Beginn der Krystallisation. Die Verss. mit einem Syst. von Polymeren, Zinkoxyd, Schwefel u. Tetramethylthiuramdisulfid stimmen nahezu mit der Theorie über die möglichen Wege der Brückenbindung zwischen benachbarten Ketten überein. Es gilt die experimentell ermittelte Gleichung  $t = c/n^{1.8}$ . Im Syst. mit Benzothiazolymonocyclohexylsulfonamid ist  $t = c/n$ .  $t$  ist die Zeit, die ein Polymeres mit gegebener Zahl an Doppelbindungen benötigt, um einen konstanten Vernetzungsgrad zu erreichen;  $n$  ist ein Maß für die Zahl der Doppelbindungen im Polymeren u.  $c$  ist eine Konstante, die von der Temp. u. dem Vernetzungsgrad abhängt. Thiuram benötigt weniger Schwefel, um einen bestimmten Vernetzungsgrad zu erreichen, als das Thiazol, u. eine Mischung ohne Beschleuniger braucht noch mehr. (Ind. Engng. Chem. 40. 1508—17. Aug. 1948. Elizabeth, N. J., V. St. A., Standard Oil Development Co.) 257.400

**W. E. Mochel, J. B. Nichols und C. J. Mighton**, *Die Struktur von Neopren*. I. Die Molekulargewichtsverteilung von Neopren Typ GN. Polychloroprenkautschuk, Neopren

Typ GN, wird aus verd. Benzollsg. fraktioniert gefällt u. die Fraktionen osmot. u. viscosimetr. in Benzollsg. untersucht. Die Mol.-Gew.-Verteilungskurve zeigt ein ausgesprochenes Maximum bei 100000, erstreckt sich aber bis zu Mol.-Geww. von über einer Million, was auf verzweigtes oder vernetztes Material, das noch lösl. ist, zurückgeführt wird. Vgl. der viscosimetr. u. osmot. bestimmten Mol.-Geww. gab gute Übereinstimmung mit der Gleichung  $[\eta] = KM^a$ ;  $K = 1,46 \cdot 10^{-4}$ ,  $a = 0,73$ . (J. Amer. chem. Soc. 70. 2185—90. Juni 1948. E. I. du Pont de Nemours & Co., Chem. Dep., U. S. A.) 257.400

F. T. Wall, R. W. Powers, G. D. Sands und G. S. Stent, *Die Eigenschaften Polymerer als Funktion des Umsatzes*. IV. Mitt. *Untersuchung über die Zusammensetzung kautschukähnlicher Mischpolymerisate*. (III. vgl. C. 1949. I. 282) Vff. geben eine Differentialgleichung an für die relativen Beträge der Abnahme der Monomeren  $dM_1/dM_2 = M_1(k r_1 M_1 + M_2)/M_2(M_1 + r_2/k M_2)$ , worin  $M_1$  u.  $M_2$  die Zahl der Mole der vorhandenen Monomeren sind, die Parameter  $r_1$  u.  $r_2$  die Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten für das Kettenwachstum, u.  $k$  der Verteilungskoeffizient ist. Diese Gleichung gilt für Emulsionspolymerisationen, gleichgültig, ob die Polymerisation in der organ. oder in der wss. Phase stattfindet, wie am Beispiel der Mischpolymerisation von Butadien mit 2,5-Dichlorstyrol, p-Chlorstyrol u. 1-Cyanbutadien gezeigt wird. Abweichende Werte werden bei der Mischpolymerisation von Butadien mit Acrylonitril erhalten, was Vff. mit der hohen Wasserlöslichkeit des Acrylonitrils erklären. (J. Amer. chem. Soc. 70. 1031—37. März 1948. Urbana, Univ. of Illinois, Noyes Chem. Labor.) 257.400

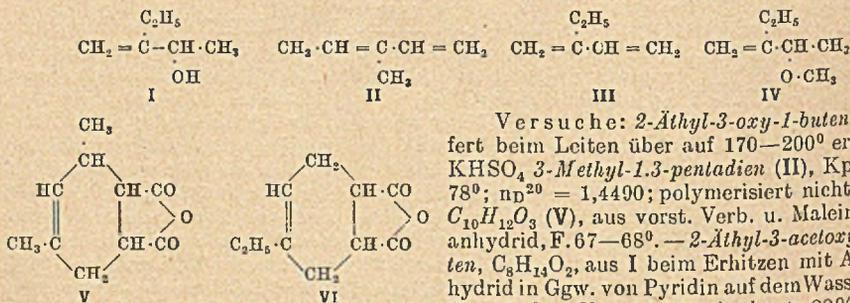
### D<sub>2</sub>. Präparative organische Chemie. Naturstoffe.

J. Enoch Johnson, Ronald H. Blizzard und Homer W. Carhart, *Hydrogenolyse von Alkylhalogeniden durch Lithium-Aluminiumhydrid*. Li-Al-Hydrid ist ein ausgezeichnetes Reduktionsmittel für manche Arten von organ. Verbindungen. Die Rk. verläuft unter Verwendung von Ae. als Lösungsm. in vielen Fällen glatt u. vollständig. Der bei Alkylhalogeniden beobachtete träge Verlauf der Umsetzung in sd. Ae. läßt sich unter Verwendung von Tetrahydrofuran als Lösungsm. weitgehend beschleunigen. Weiter verbessern läßt sich die Ausbeute durch Zusatz von LiH zum Reaktionsgemisch, wodurch gleichzeitig eine Verminderung der zum glatten Ablauf der Rk. erforderlichen Menge LiAlH<sub>4</sub> erreicht wird. Auf Grund experimenteller Ergebnisse ist anzunehmen, daß nicht alle 4 H-Atome die gleiche Reaktionsfähigkeit zeigen u. daß die Rk. wahrscheinlich in 2 Etappen verläuft:  $\text{LiAlH}_4 + \text{RX} \rightarrow \text{RH} + \text{LiX} + \text{AlH}_3$ ;  $\text{AlH}_3 + 3\text{RX} \rightarrow \text{AlX}_3 + 3\text{RH}$ . Schnell u. vollständig verläuft die Rk., wenn das Mol-Verhältnis von Hydrid/Halogenid größer als 1 gewählt wird; ist das Verhältnis = 0,25, dem berechneten Wert für die Umsetzung aller 4 H-Atome, so wird die Rk. träge. Da AlH<sub>3</sub> mit LiH in Ac. unter Bldg. von LiAlH<sub>4</sub> reagiert, erschien es denkbar, daß Alkylhalogenide sich durch LiH in Ggw. einer geringen Menge von LiAlH<sub>4</sub> hydrieren lassen würden. In der Tat verläuft diese Hydrogenolyse rasch u. vollständig entsprechend:  $\text{RX} + \text{LiH} \xrightarrow{\text{LiAlH}_4} \text{RH} + \text{LiX}$ . Da keine Umsetzung mit LiH allein erfolgt, ist einleuchtend, daß LiAlH<sub>4</sub> als H<sub>2</sub>-Überträger wirksam ist. Die Anwendung von LiH vermindert weitgehend die für den Reaktionsablauf nötige Menge LiAlH<sub>4</sub> u. vermindert die Möglichkeit der Bldg. von Al-Halogeniden. Gefunden wurde, daß im allg. Alkylbromide mit LiAlH<sub>4</sub> leichter reagieren als Alkylchloride; prim. Halogenide setzen sich leichter um als sek. Halogenide, die ihrerseits reaktionsfähiger sind als tert. Halogenide. Alicycl. u. aromat. Halogenide erwiesen sich als sehr reaktionsträge. Überraschend war, daß 1,2-Dibromoctan mit LiAlH<sub>4</sub> neben n-Octan ca. 14% Olefin liefert, da außer einer geringen Menge Olefin in dem Reaktionsprod. von Bromcyclohexan keine derartigen Nebenprod. bei der Hydrogenolyse der anderen Alkylhalogenide beobachtet wurden. Die Ausbeuten betragen: Aus 1-Bromoctan 96% n-Octan, aus 1-Chlordodecan 98% n-Dodecan, aus 3-Brommethylheptan 98% 3-Methylheptan, aus 3-Chlormethylheptan 96% 3-Methylheptan, aus Benzylchlorid 98% Toluol, aus 2-Bromheptan 92% n-Heptan, aus Bromcyclohexan 10% Cyclohexan, aus p-Bromtoluol 14% Toluol u. aus 1,2-Dibromoctan 80% n-Octan. (J. Amer. chem. Soc. 70. 3664—65. Nov. 1948. Washington, D. C.) 117.415

Louis Schmerling, *Kondensation von gesättigten Kohlenwasserstoffen mit Halogenolefinen*. II. Mitt. *Die Reaktion von Isobutan mit cis- und trans-Dichloräthylen*. (I. vgl. C. 1947. 18) Vf. ließ 0,52 Mol cis-Dichloräthylen auf 2,1 Mol Isobutan (I) in Ggw. von 10 g AlCl<sub>3</sub> im rotierenden Autoklav 4 Stdn. aufeinander einwirken. Es entstanden 0,3 Mol HCl u. 35% 1.1.2-Trichlor-3.3-dimethylbutan (II) C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>Cl<sub>3</sub>, Kp. 196—200°, F. —16 bis —17°,  $n_D^{20} = 1,4755$ . — 0,62 Mol cis-Dichloräthylen, 2,2 Mol I, 10 g AlCl<sub>3</sub> u. 12 g HCl-Gas gaben unter gleichen Bedingungen 36% II, Kp.<sub>6</sub> 68—70°, Kp.<sub>760</sub> 198—200°; F. —13 bis —12°,  $n_D^{20} = 1,4760$ ;  $D_4^{20} = 1,2078$ . In niedrigsd. Fraktion wurde tert. Butylchlorid nachgewiesen, das mit AlCl<sub>3</sub> in Bzl. unter HCl-Entw. p-Di-tert.-butylbenzol,

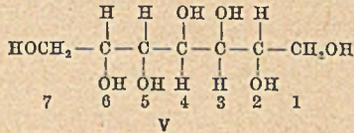
F. 76<sup>o</sup>, gab. — 30 g trans-Dichloräthylen, 55 g I u. 6 g AlCl<sub>3</sub> wurden wie vorst. zur Rk. gebracht u. ergaben unter 5% II. — 30 g II in 100 g n-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>OH wurde mit 10 g Zn 16 Stdn. unter Rückfluß gekocht; 75% 1-Chlor-3,3-dimethylbuten-(I), C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>Cl, Kp. 102—103<sup>o</sup>, n<sub>D</sub><sup>20</sup> = 1,4260; D<sub>4</sub><sup>20</sup> = 0,8815. — 6,5 g voriger Verb. wurden mit 16 g KMnO<sub>4</sub> in 500 cm<sup>3</sup> W. 8 Stdn. bei 2—10<sup>o</sup> gerührt; Ansäuern u. Wasserdampfdest. gab 2,5 g Trimethyllessigsäure, Kp. 161—162<sup>o</sup>, F. 30—31<sup>o</sup>; p-Bromphenacyl ester, F. 76<sup>o</sup>. Vf. nimmt folgenden Reaktionsmechanismus an: HC(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub> + RCl → ClC(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub> + RH(1). ClC(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub> + ClCH = CHCl → (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>C—CHCl—CHCl<sub>2</sub> (2). (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>C—CHCl—CHCl<sub>2</sub> + 3HC(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub> → C<sub>6</sub>H<sub>14</sub> + 3 Cl—C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub> (3). Tert. Butylchlorid, nach (3) gebildet, reagiert mit Dichloräthylen nach (2). Die Natur von RCl ist unwichtig, da (1) Ketten-Start-Rk. ist; es könnte Dichloräthylen, Trichloräthan, Komplex des Katalysators mit Dichloräthylen usw. sein. (J. Amer. chem. Soc. 70. 379—81. Jan. 1948. Riverside, Ill., Universal Oil Prod. Co., Res. Dev. Labor.) 374.425

C. S. Marvel und Jack L. R. Williams, 2-Alkyl-1,3-butadiene. In Fortsetzung früherer Arbeiten über die Darst. von 2-Alkyl-1,3-butadienen (MARVEL, MYERS u. SAUNDERS, C. 1948. II. 1058) wurde gefunden, daß reine 2-Alkyl-1,3-butadiene durch Vercracken von 2-Alkyl-3-acetoxy-1-butenen erhalten werden können, während durch katalyt. Dehydrierung von 2-Alkyl-3-oxy-1-butenen infolge Wanderung der Doppelbindungen Diene von zweifelhafter Reinheit entstehen. Bei der Dehydratation von 2-Äthyl-3-oxy-1-buten (I) über KHSO<sub>4</sub> bei 175—200<sup>o</sup> erhält man fast nur 3-Methyl-1,3-pentadien (II) u. wenig 2-Äthyl-1,3-butadien (III). II polymerisiert sich nicht im GR-S-System u. ist ident. mit dem von NICHOL u. SANDIN (J. Amer. chem. Soc. 69. [1947.] 2256) beschriebenen Dien; mit Maleinsäureanhydrid geben beide ein u. dasselbe Addukt V vom F. 67—68<sup>o</sup>. Das durch Pyrolyse von 2-Äthyl-3-acetoxy-1-buten (IV) bei 400—420<sup>o</sup> erhaltene Dien liefert das Maleinsäureanhydridadditionsprod. VI vom F. 67—69<sup>o</sup>. IV hat einen niedrigeren Kp. u. niedrigeren Refraktionsindex als II. Es polymerisiert sich im GR-S-System. Das aus 2-n-Amyl-3-oxy-1-buten durch Dehydratation gewonnene Dien ist wahrscheinlich nicht das gewünschte 2-n-Amyl-1,3-butadien, denn es polymerisiert sich nicht u. gibt auch kein Maleinsäureanhydridaddukt. Hingegen entsteht beim Vercracken des entsprechenden Acetats ein polymerisierbares Dien von niedrigerem Siedepunkt u. anderem Refraktionsindex, das in ein kristallines Maleinsäureanhydridaddukt überführbar ist. Eine erneute Prüfung des früher beschriebenen 2-Isopropyl-1,3-butadiens (dargestellt aus dem Oxy- u. Acetoxyderiv.) ergab, daß nur das aus der Acetoxyverb. erhaltene Prod. sich polymerisiert u. daher in ihm das reine Butadien vorliegt. Eine Bestätigung für die Annahme, daß die durch Vercracken der Acetate gewonnenen Diene in der Tat die gewünschten 2-Alkyl-1,3-butadiene sind, kann in der Ähnlichkeit ihrer Infrarotabsorptionsspektren mit denen des Isoprens u. 3-Methyl-1,3-pentadiens erblickt werden; Kurven u. Zusammenstellung der Siedepunkte u. Refraktionsindices sind angegeben.



Äthyl-1,3-butadien, C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>, aus vorst. Verb. beim Leiten über Glaskugeln bei 400—420<sup>o</sup>, Kp. 65—66<sup>o</sup>, n<sub>D</sub><sup>20</sup> = 1,4325; Ausbeute 23,2%; lagert sich beim Leiten über auf 190—200<sup>o</sup> erhitztes KHSO<sub>4</sub> teilweise in II um. Verb. C<sub>10</sub>H<sub>12</sub>O<sub>3</sub> (VI), aus vorst. Verb. u. Maleinsäureanhydrid bei 50<sup>o</sup>, Krystalle aus PAe., F. 67—69<sup>o</sup>; Ausbeute 81%. — 2-n-Amyl-3-acetoxy-1-buten, C<sub>11</sub>H<sub>20</sub>O<sub>2</sub>, Kp.<sub>4</sub> 78<sup>o</sup>, n<sub>D</sub><sup>20</sup> = 1,4330. — 2-n-Amyl-1,3-butadien, C<sub>9</sub>H<sub>16</sub>, aus vorst. Verb. bei 400—420<sup>o</sup>, Kp.<sub>65</sub> 68—69,5<sup>o</sup>, n<sub>D</sub><sup>20</sup> = 1,4450; Ausbeute 42,5%. Verb. C<sub>13</sub>H<sub>18</sub>O<sub>3</sub> aus vorst. Verb. u. Maleinsäureanhydrid, F. 49—50<sup>o</sup>. — 2-Isopropyl-1,3-butadien, aus 2-Isopropyl-3-acetoxy-1-buten durch Pyrolyse, Kp. 85—87<sup>o</sup>, n<sub>D</sub><sup>20</sup> = 1,4337; Ausbeute 54%; polymerisiert leicht; sein Infrarotspekt. ähnelt dem des Isoprens. Gibt ein bei 86—86,5<sup>o</sup> schm. Maleinsäureanhydridaddukt. — 3-Methyl-1,3-pentadien liefert eine bei 67—68<sup>o</sup> schm. Additionsverb. mit Maleinsäureanhydrid. (J. Amer. chem. Soc. 70. 3842—46. Nov. 1948. Urbana, Ill.) 117.427

Arthur T. Ness, Raymond M. Hann und C. S. Hudson, *Die 1,3;5,7-Dibenzyliden- und 1,3;5,7-Dimethylenacetale von d-, l- und d,l-Perseit*. Es wurde nachgewiesen, daß *Dibenzyliden-d-perseit* (*Dibenzyliden-d-manno-d-gala-heptit*) (I) das *1,3;5,7-Dibenzyliden-acetal* (II) ist. Geschah die Herst. durch Lösen des Alkohols in 50%ig. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> u. Versetzen mit Benzaldehyd u. A., so fiel ein kryst. I vom F. 153—155°,  $[\alpha]_D^{20} = -58,2^\circ$  (in Pyridin) an, dessen F. beim Umkrystallisieren aus Pyridin-A. allmählich auf  $280 \pm 2^\circ$  stieg, während die Drehung unverändert blieb. Bei der Synth. nach MAQUENNE (C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 107. [1888.] 583) aus d-Perseit u. Benzaldehyd in alkoh. Suspension bei Ggw. von HCl-Gas ergaben sich Prodd. vom F. 230—240°, 240—248° u. 225—235°, die bis zum F.  $280 \pm 2^\circ$ ,  $[\alpha] = -57,9^\circ$ , gereinigt wurden. Die nach den verschied. Verff. erhaltenen Rohprodd. sind wahrscheinlich Diastereomergemische von verschied. Mischungsverhältnissen. Sie lieferten ident. *Trimethylidibenzyliden-d-perseite* u. *Trimethylidibenzyliden-d-perseite*. Ihre Isomerie wird also nicht durch verschied. Stellung der Acetalbindungen, sondern durch Stereoisomerie der Benzylidengruppen bedingt. Normaler krystalliner Dimorphismus ist unwahrscheinlich. Gegenseitige Umwandlung der an den asymm. C-Atomen der Benzylidengruppen bestehenden Konfigurationen wird wohl durch die bei der Umkrystallisierung, Benzoylierung u. Methylierung herrschenden bas. Bedingungen begünstigt. — Strukturbeweis für II: Eine Lsg. des Diacetals vom F.  $280 \pm 2^\circ$  in 2-Methoxyäthanol ist völlig beständig gegenüber Oxydation mit wss. Na-Metaperjodatlg. (III), was die Anwesenheit einer  $\alpha$ -Glykolgruppe ausschließt. Der durch Methylierung mit Ag<sub>2</sub>O u. CH<sub>3</sub>J oder TiOH u. CH<sub>3</sub>J erhaltliche *Trimethylidibenzyliden-d-perseit*, F. 121—122°,  $[\alpha]_D^{20} = -43,5^\circ$  (in Chlf.), gibt bei Hydrolyse einen kryst. *Trimethyl-d-perseit* (IV), F. 120—121°,  $[\alpha]_D^{20} = +11,8^\circ$  (in W.), der ebenfalls durch III nicht oxydiert wird. Aus der nebenstehenden Formel für d-Perseit (V) ergibt sich, daß die Bedingung der Abwesenheit einer  $\alpha$ -Glykolgruppe in IV nur möglich ist, wenn eine CH<sub>3</sub>-Gruppe am C-Atom



1 oder 2 u. eine andere am Atom 6 oder 7 steht. Von den 4 denkbaren Kombinationen sind die 1.6-, 1.7- u. 2.7-Anordnung ausgeschlossen, weil das *Trimethylderiv.* dann nicht frei von einer  $\alpha$ -Glykolgruppe wäre; in der verbleibenden 2.6-Kombination kann die 3. CH<sub>3</sub>-Gruppe nur in 4-Stellung stehen (wenn die  $\alpha$ -Glykolgruppe ausgeschlossen werden soll). Also liegt *2.4.6-Trimethyl-d-perseit* vor; das Diacetal hat die Konst. II u. sein Trimethyläther die eines *2.4.6-Trimethyl-1,3;5,7-dibenzyliden-d-perseits*. — Behandlung von V mit wss. Formaldehyd-Lsg. u. konz. HCl gibt einen krystallinen *Dimethylen-d-perseit* (VI), F. 251 bis 253°,  $[\alpha]_D^{20} = -19,3^\circ$  (in W.), beständig gegen Na-Metaperjodatlösung (Abwesenheit einer  $\alpha$ -Glykolgruppe.) Sein *Tri-p-toluolsulfonsäureester* reagiert nicht mit NaJ in Acetonlsg. bei 100° (in 1- u. 7-Stellung also keine Tosylgruppen nach OLDFIELD-RUTHERFORD; diese Stellungen müssen also in die Acetalbindungen einbezogen sein). Daß die OH-Gruppen im Diacetal sek. sind u. in den Stellungen 2,4 u. 6 vorliegen, geht daraus hervor, daß die Methylierung von VI mit TiOH u. CH<sub>3</sub>J einen krystallinen *Trimethylidimethylen-d-perseit*, F. 140—141°,  $[\alpha]_D^{20} = -6,2^\circ$  (in W.) liefert, der mit dem durch Methylenierung von IV erhaltenen Prod. ident. ist. Das Diacetal mit Formaldehyd ist also *1,3;5,7-Dimethylen-d-perseit* (VI). *2.4.6-Tri-p-toluolsulfonylester*, F. 172—173°,  $[\alpha]_D^{20} = -4,7^\circ$  (c = 0,86). — Aus *l-Perseit*, der durch Red. von d-Gala-l-mannoheptose gewonnen war, wurden die enantiomeren *1,3;5,7-Dibenzyliden- u. 1,3;5,7-Dimethylen-l-perseite*, F.  $280 \pm 2^\circ$ ,  $[\alpha] = +57,8^\circ$  (in Pyridin), bzw. F. 252—254° u.  $[\alpha]_D^{20} = +19^\circ$ , (c = 1,01 in W.) hergestellt. *Racem. Prod.* vom F. 271—272° aus gleichen Mengen der Benzyliden-d- u. -l-Form. — Eine wss. Lsg. gleicher Mengen an d- u. l-Dimethylenperseit gibt Krystalle eines *d,l-Dimethylenperseitehemihydrats* vom F. 236—237°. — *2.4.6-Tribenzoyl-1,3;5,7-dibenzyliden-d-perseit*, F. 181—182°,  $[\alpha]_D^{20} = +76,8^\circ$  (c = 0,85 in Chlf.). — *Mono-benzoylverb.* von VI, F. 217—219°,  $[\alpha]_D^{20} = +74,3^\circ$  (c = 0,43 in Aceton) u.  $31,2^\circ$  (c = 0,21 in Chlf.). — *Dibenzoylverb.* von VI, F. 212—214°,  $[\alpha]_D^{20} = -30,2^\circ$  (c = 1,04 in Aceton) u.  $-9,3^\circ$  (c = 0,86 in Chlf.). — *2.4.6-Tribenzoylverb.* von VI, F. 161—162°,  $[\alpha]_D^{20} = +2,6^\circ$  (c = 0,96 in Aceton) u.  $+14,4^\circ$  (c = 1,0 in Chlf.). — *Di-p-toluolsulfonylester* von VI, F. 164—165°,  $[\alpha]_D^{20} = -2,5^\circ$  (c = 0,9 in Chlf.) u.  $-8,7^\circ$  (c = 1,04 in Aceton). — *Mono-p-toluolsulfonylester* von VI, F. 175—176° (Zers.),  $[\alpha]_D^{20} = +9,2^\circ$  (c = 0,88 in Aceton). (J. Amer. chem. Soc. 70. 765—70. Febr. 1948. Bethesda, Md., U. S. Public Health Service, National Inst. of Health, Chem. Labor.) 320.497

Nelson J. Leonard, Felice Mary Kraft und Vivian Wolfman, *Derivate von Diäthylaminoverbindungen*. *Diäthyl-n-propylamin* entsteht durch Erhitzen von 70 g n-Propylbromid, 32 g Äthylenglykol u. 61 g Diäthylamin (I) während 4 Stdn. am Rückfluß, Kp<sub>760</sub> 111,5—112,5°,  $n_D^{20} = 1,4064$ ,  $D_4^{20} = 0,742$ ; *Jodäthylat*, F. 262—263° (Zers.); *Pikrat*, F. 82—84°; *Pikrolonat*, F. 140—141°. — *Diäthylisopropylaminpikrolonat*, F. 164—165,5°; *Diäthylisopropylaminjodäthylat*, F. 264—266° (Zers.). —  $\beta$ -Äthoxyäthylidäthylamin, durch

20std. Erhitzen von 50 g I u. 16,7 g  $\beta$ -Äthoxyäthylbromid unter Rückfluß, Kp.<sub>25</sub> 63—64°,  $n_D^{20} = 1,4179$ . Ein Pikrat, Pikrylsulfonat, Pikrolonat, Jodmethylat oder mineralisaures Salz konnte nicht gebildet werden. —  $\gamma$ -Äthoxypropyldiäthylamin, aus 50 g I u. 19 g  $\gamma$ -Äthoxypropylbromid, Kp.<sub>25</sub> 78—81°,  $n_D^{20} = 1,4223$ ; Pikrolonat, F. 213—215° (Zers.). — 2-Diäthylamino-2-methylpropanol-(1), Kp.<sub>22</sub> 82—83°,  $n_D^{20} = 1,4421$ ; Herst. vgl. OLSON u. WHITACRE, (C. 1945, II. 15) u. BACHMAN u. MAYHEW (J. org. Chemistry 10. [1945.] 243), Pikrolonat, F. 185,5—187° (Zers.); Pikrat, F. 156°. — Diäthylaminoacetonepikrolonat, F. 143—144°. — 5-Diäthylamino-2-pentanonepikrolonat, F. 105—107°. (J. Amer. chem. Soc. 70. 867—68. Febr. 1948. Urbana, Ill., Univ. of Illinois, Noyes Chem. Labor.) 320.526

B. C. Saunders, G. J. Stacey, F. Wild und I. G. E. Wilding, Phosphorhaltige Ester. V. Mitt. Ester substituierter Phosphonsäuren und phosphoniger Säuren (IV. vgl. C. 1949. I.

977). Besprochen werden Phosphonsäureester der nebenstehenden allg. Formel, in der X verschied. Bedeutung hat. Verbb. mit X = H oder Cl sind bei Inhalation ungiftig u. ohne miot. Wirkung. Ähnlich liegen die Verhältnisse für X = OH bzw. C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> bzw. OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>. — Aus KSCN u. Chlorophosphonsäurediäthylester (I) entsteht nach (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>O)<sub>2</sub>POCl + KSCN = (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>O)<sub>2</sub>

PO(SCN) + KCl, Thiocyanatophosphonsäurediäthylester, Kp.<sub>13</sub> 112—116°. — Cyano-phosphonsäurediäthylester, Kp.<sub>11</sub> 90—91°, wurde nicht aus KCN u. I erhalten, sondern durch die neue Rk. P(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub> + CNJ = O : P(CN)(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub> + C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>J. Beide Verbb. sind verhältnismäßig ungiftig. — Aus I u. gasförmigem NH<sub>3</sub> bei 0° Aminophosphonsäurediäthylester, Kp.<sub>0,2</sub> 131—138°, F. 54,5°. — Aus I u. Methylamin in Ae. Methylamino-phosphonsäurediäthylester, Kp.<sub>15</sub> 130°. — Aus I u. Morpholin Morpholinophosphonsäurediäthylester, Kp.<sub>11</sub> 137°. — SOCl<sub>2</sub> u. COCl<sub>2</sub> wurden mit Diazomethan (II) in Bis-(chlor-methyl)-sulfoxyd, F. 39°, bzw. symm.-Dichloraceton, F. 44°, übergeführt. Um festzustellen, ob für die Erzielung „fluorophosphonatartiger“ Wrkg. das F-Atom direkt an das P-Atom gebunden sein muß, wurde aus II u. Fluorophosphonsäure-di-sek.-butylester (III) Fluor-methylphosphonsäure-di-sek.-butylester, Kp.<sub>3</sub> 96—100°, der nebenstehenden Formel her-

gestellt. Im Gegensatz zu III ist die Verb. nur schwach giftig u. erzeugt nur geringe Miosis. — Nun wurde eine weitere Methylengruppe zwischen P u. F eingeschaltet, u. zwar durch Synth. von 2-Fluoräthylphosphonsäurediäthylester (IV), Kp.<sub>11</sub> 74—75°, u. Bromfluoräthan (VII). IV zeigt weder die tox. Eig. der

„Fluorophosphonate“ noch die der „Fluoroacetate“. — V aus HP(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub> u. Na in Äther. — Aus V u. Benzylchlorid (VIII) Benzylphosphonsäurediäthylester (VI), Kp.<sub>14</sub> 155°. — Aus V u. p-Toluolsulfonsäure- bzw. Naphthalin-2-sulfonsäurechlorid die entsprechenden Disulfone C<sub>14</sub>H<sub>14</sub>O<sub>4</sub>S<sub>2</sub>, F. 204°, u. C<sub>20</sub>H<sub>14</sub>O<sub>4</sub>S<sub>2</sub>, F. 188°. — IV u. VI wurden leicht erhalten, wenn man Triäthylphosphit mit VII oder VIII erhitzt: P(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub> + FCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>Br = O : P(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>·CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>F (IV) + C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>Br. Hier wie in der Rk. von P(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub> mit CNJ entsteht als Nebenprod. etwas Äthylen-1,2-diphosphonsäuretetraäthylester (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>O)<sub>2</sub>PO·CH<sub>2</sub>·CH<sub>2</sub>·OP(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>, Kp.<sub>14</sub> 200—202°, eine ungiftige Verb. (auch aus V u. VII als Nebenprodukt). — Aus Chlorophosphonsäurediäthylester (IX) u. Äthylenchlorhydrin in Ggw. von Pyridin bildet sich der ungiftige Phosphonsäurediäthyl-(2-chloräthyl)-ester der Zus. O : P(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>·OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>Cl, Kp.<sub>18</sub> 144—145°. Der analoge, ebenfalls ungiftige Phosphonsäurediäthyl-(2-fluoräthyl)-ester, Kp.<sub>13</sub> 123—124°, aus IX u. Fluoräthylalkohol. — Difluorophosphonigsäuremonoäthylester, O : PF<sub>2</sub>·OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, (X), Kp. 85—86°, aus NaF u. dem entsprechenden Dichlorophosphonigsäureäthylester (XI), Kp.<sub>10</sub> 63°, der aus A. u. POCl<sub>3</sub> in Ae. bei 5° entsteht. — X wird von kaltem W. rasch angegriffen u. von A. in O : PF(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>, Kp. 168—171°, übergeführt. — X zeigt Reizwrkg. auf Augen, Nasen usw. bei Mäusen, Ratten u. dgl. sowie Dispnoc; eine ähnliche Wrkg. mit XI. — Bistriäthylbleifluorophosphonat, O : PF[O·Pb(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>]<sub>2</sub>, eine feste, in Aceton lösl. Substanz vom F. > 260°, aus Ag-Fluorophosphonat u. Cl·Pb(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>, hat kräftige sternutator., aber keine miot. Wirkung. (J. chem. Soc. [London] 1948. 699—703. Mai. Cambridge, Univ., Chem. Labor.) 320.563

George F. Wright, Die Zersetzung von Dibutylchloramin. Spontane Zers. von Dibutylchloramin (I) ergibt Dibutylaminhydrochlorid u. eine destillierbare Fraktion, die aus einer Mischung von N-n-Butylmono-, -di- u. -trichlorbutanaldiminen, in der die zweite dieser Verbb. überwiegt, zu bestehen scheint. Phenyl-, Dinitrophenylhydraxone u. Osazone wurden nur aus diesen Verbb. isoliert, wenn gleich auch wenn andere Substanzen anwesend sein dürften. — Die Zers. von I in Alkoholen nimmt den gleichen Verlauf, doch tritt Hydrolyse der Aldimine zu Monobutylaminhydrochlorid u. Äthylglyoxal auf. — Zers. in Essigsäure oder ihrem Anhydrid (III) führt zu Dibutylacetamid (IX) u. (in III) auch zu N-n-Butylbutylamid (X).

Versuche: I u. HCl-Gas in Methanol: identifiziert wurden *Butyl-, Dibutylamin*, ein gebundenes Cl enthaltendes Öl u. ein Aldehyd, der mit 2.4-Dinitrophenylhydrazin (VII) in A. *Äthoxyäthylglyoxaldinitrophenylosazon* (VIII), F. 234°, bildet. — Aus I mit konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> u. W. *N-Butylpyrrolidin*; *Pikrat*, F. 123—124,5°. — Aus I in absol. A. nach 14std. Sieden ein Prod., das mit *Phenylhydrazin* (XI) *Äthylglyoxalozoson* (VI), F. 115°, bildet, ferner *Butyl-, Dibutylamin*, u. eine *N-Butylbutyramid* enthaltende Fraktion, die mit p-Brombenzolsulfonylchlorid (IV) *N-Butyl-bis-p-brombenzolsulfonylimid* (V), F. 115°, gibt. — Therm. Zers. von I liefert ein Prod., das mit IV gleichfalls in V übergeht, *Butylaminhydrochlorid* (Identifizierung mit IV als *N-Butyl-p-brombenzolsulfonsäureamid*, F. 56—57°), eine VI liefernde Fraktion, eine *N-Butyldichlorbutanalimin* enthaltende Fraktion (bildet mit VII VIII u. ergibt nach der Abscheidung von VIII *3-Chlorbutanal-2.4-dinitrophenylhydrazon*, F. 227,5—228°), ferner ein Prod. vom F. 185—187° u. ein chlorfreies Prod. vom F. 92,8°. Erfolgt die Aufarbeitung in Methanol anstatt in A., so fällt u. a. *Methoxyäthylglyoxaldinitrophenylosazon*, F. 242—244°, an. — Aus I in Essigsäure *Dibutylamin*, IX u. als Hauptprod. eine *Verb. C<sub>9</sub>H<sub>18</sub>NCl*, Kp.<sub>12</sub> 127—130°, die mit VII nicht reagiert. Aus niedrig sd. Fraktionen VIII. — Aus I in III ein Öl, Kp.<sub>7</sub> 109°, X, Kp.<sub>0,02</sub> 73°, eine *Verb. C<sub>10</sub>H<sub>12</sub>ON*, F. 134,5—135,5° (nach Behandlung mit XI; also an scheinend *Äthylglyoxalphenylhydrazon*: bildet mit weiterem XI *Äthylglyoxalphenylosazonhydrochlorid*, F. 168°); *1-Acetoxy-2-chlor-1.2-dioxybutan*, F. —8 bis 0° (gibt mit überschüssigem XI VI; mit VII in A. neben VIII *Äthylglyoxal-2.4-dinitrophenylosazonhydrochlorid*, F. 194,5°). (J. Amer. chem. Soc. 70. 1958—62. Mai 1948. Toronto, Ontario, Univ. of Toronto, Chem. Labor.) 320.589

Melvin S. Newman, Mary W. Renoll und Irving Auerbach, *Darstellung und Reduktion von Difluordecansäurederivaten*. Ausgehend von 1-Chlor-4-nonin (I) konnte durch Umsetzung mit NaCN u. Absättigung der Acetylenbindung mit HF ein Gemisch von 5.5- u. 6.6-Difluordecansäure (II u. III) gewonnen werden. Während die Hochdruckkatalyse des II + III-Gemisches zur vollständigen Zers. führte u. die BOUVEAULT-BLANC-Red. (vgl. ZIEGLER u. HECHELHAMMER, C. 1937. II. 977) beträchtliche Mengen F-Ionen liefert, konnten durch Red. der Thioester mit Lithiumaluminiumhydrid (vgl. FINHOLT, BOND u. SCHLESINGER, C. 1948. I. 793) oder mit RANEY-Ni (vgl. JEGGER, Helv. chim. Acta 29. [1946.] 784) die entsprechenden Difluordecane erhalten werden.

Versuche: I, C<sub>9</sub>H<sub>15</sub>Cl, aus 1-Hexin u. 1-Chlor-3-brompropan mit LiNH<sub>2</sub> in fl. NH<sub>3</sub> (14 Stdn.), Behandeln des Reaktionsprod. mit NH<sub>4</sub>Cl, Abdampfen des NH<sub>3</sub> u. Extrahieren mit Ae., Kp.<sub>23</sub> 100—106°, n<sub>D</sub><sup>20</sup> = 1,4595; Ausbeute 54,2%. — 4.4- u. 5.5-Difluor-1-chlornonan (IV u. V), C<sub>9</sub>H<sub>17</sub>F<sub>2</sub>Cl, aus I in Ae. mit äther. HF-Lsg. unter Kühlung, Fraktionieren des Reaktionsprod. u. weitere Umsetzung der teilweise fluorierten Anteile mit HF bei 0°, später bei Zimmertemp. in Form von 2 Fraktionen vom Kp.<sub>11</sub> 87—92°, n<sub>D</sub><sup>20</sup> = 1,4235 u. Kp.<sub>11</sub> 92—97°, n<sub>D</sub><sup>20</sup> = 1,4235. — 5-Decinnitril (VI), C<sub>10</sub>H<sub>15</sub>N, aus I mit NaCN in sd. wss. A., Kp.<sub>5</sub> 106—108°, n<sub>D</sub><sup>20</sup> = 1,4540; Ausbeute 74,5%. — 5.5- u. 6.6-Difluordecannitril (VII u. VIII), C<sub>10</sub>H<sub>17</sub>NF<sub>2</sub>, aus VI in Ae. mit HF bei 0°, später bei 6°, 18° u. 29° u. Behandeln teilweise fluorierter Anteile mit HF bei 0° u. 25°, oder in 65%ig. Ausbeute aus IV u. V mit NaCN in sd. wss. A., Kp.<sub>5</sub> 111,5—118°, n<sub>D</sub><sup>20</sup> = 1,4145. — II + III, C<sub>10</sub>H<sub>18</sub>O<sub>2</sub>F<sub>2</sub>, durch Hydrolyse von VII + VIII in sd. wss. alkoh. KOH, Kp.<sub>2</sub> 125—131°; F. 44—46° (erweicht bei 40°); Ausbeute 65%; *Säurechlorid* (IX) mit SOCl<sub>2</sub>, Kp.<sub>1</sub> 103—106°; Ausbeute 98%; *Äthylester* (X) in Bzl. mit A. in Ggw. von p-Toluolsulfonsäure, Kp.<sub>4</sub> 107,5—108,5°, n<sub>D</sub><sup>20</sup> = 1,4126; Ausbeute 97,4%. — *Thioldifluordecansäureäthylester* (XI) aus IX in Bzl. mit Äthylmercaptan in Ggw. von Pyridin (vgl. JEGGER, l. c.), Kp.<sub>2</sub> 118—121°; Ausbeute 68%. — *Thioldifluordecansäure-n-butylester* (XII) analog mit n-Butylmercaptan, Kp.<sub>1,5</sub> 125—130°; Ausbeute 88,9%. — Aus XI oder XII in absol. A. durch Schüteln mit RANEY-Ni u. Filtrieren der geklärten alkoh. Lsg. durch eine Baumwollsäule 80% Difluordecanol, C<sub>10</sub>H<sub>20</sub>OF<sub>2</sub>, Kp.<sub>5</sub> 112—115°; *Phenylurethan*, C<sub>17</sub>H<sub>25</sub>O<sub>2</sub>NF<sub>2</sub>, F. 73,6—74,2°. Das gleiche Prod. entsteht aus X durch Red. nach BOUVEAULT-BLANC in geringer Ausbeute u. mit LiAlH<sub>4</sub> (FINHOLT, BOND u. SCHLESINGER, l. c.) in Ae. aus XI u. XII in 76%ig. Ausbeute neben einer Fraktion vom Kp.<sub>5</sub> 103—110° u. einem beträchtlichen Rückstand. (J. Amer. chem. Soc. 70. 1023—24. März 1948. Columbus 10, Ohio, State Univ., Dep. of Chem.) 179.648

E. M. Filachione, M. L. Fein, J. H. Lengel und C. H. Fisher, *Darstellung von Methacrylsäure-α-carbalkoxyalkylestern durch Pyrolyse der entsprechenden α-Acetoxyisobutter-*

säureester. Vff. haben nach früher beschriebener Meth. (vgl. C. 1948. I. 542)  $\alpha$ -Carbalkoxyalkylester der Methacrylsäure (II) durch Pyrolyse der entsprechenden  $\alpha$ -Acetoxyisobuttersäureester (I) gemäß  $\text{CH}_3 \cdot \text{COOC}(\text{CH}_3)_2 \text{COOCH} \cdot \text{COOR}' \rightarrow \text{CH}_2 = \text{C}(\text{CH}_3) \text{COOCHCOOR}'$

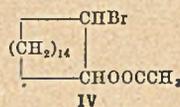
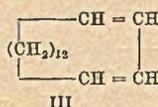
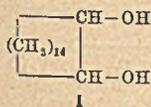
+  $\text{CH}_3\text{COOH}$  bei 450° dargestellt. Die Spaltung erfolgt hierbei vorzugsweise an der Acetatgruppe, falls R' nicht ein verzweigtes Alkyl ist; die Meth. ist sonst zur Darst. von II allg. anwendbar. Die II werden leicht in Ggw. von Benzoylperoxyd polymerisiert, der polymere  $\beta$ -Chloräthoxyäthylester ist wachstartig, die polymeren Benzyl- u. Tetrahydrofurfurylester erreichen bei 45° bzw. 35°, während die Äthyl- u. Methallylester unlöslich u. unschmelzbar sind. Bei Raumtemp. sind die übrigen polymeren Ester hart u. farblos. Löslichkeitsverhältnisse in verschied. Lösungsm. sind angegeben. — *Glykolsäureäthylester* (III), aus Polyglykolsäure u. Allylalkohol bei Ggw. von konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , Kp.<sub>8</sub> 60 bis 72°,  $D_4^{20} = 1,0901$ ,  $n_D^{20} = 1,4418$ . — *Milchsäureäthylester* (IV), durch Behandlung von Milchsäure mit Glycerin u. konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  u. Umesterung mit Allylalkohol im Bombenrohr bei 120–130°, Kp.<sub>7</sub> 60–61°,  $n_D^{20} = 1,4363$ . — *Milchsäurebenzylester* (V), aus Milchsäuremethylester mit Benzylalkohol u. Al-Isopropylat, Kp.<sub>1,3</sub> 103–104°,  $n_D^{20} = 1,5143$  bzw. 1,5155. — *Milchsäuremethallylester* (VI), aus Milchsäure u. Methallylalkohol, Kp.<sub>15</sub> 85–90°,  $n_D^{20} = 1,4390$ . *Milchsäuretetrahydrofurfurylester* (VII), aus Milchsäuremethylester u. Tetrahydrofurfurylalkohol am Rückfluß, Kp.<sub>0,1</sub> 84–86°,  $D_4^{20} = 1,1360$ ,  $n_D^{20} = 1,4571$ . *Milchsäure- $\beta$ -chloräthoxyäthylester* (VIII), durch direkte Veresterung, Kp.<sub>0,1</sub> 91°,  $n_D^{20} = 1,4567$ . — Die I wurden aus  $\alpha$ -Acetoxyisobutyrylchlorid u. den Estern III–VIII dargestellt. — *I-Verbb.*: Ester von III, Kp.<sub>0,25</sub> 84–86°,  $D_4^{20} = 1,1224$ ,  $n_D^{20} = 1,4407$ ; Ester von IV, Kp.<sub>0,2</sub> 82°,  $D_4^{20} = 1,1285$ ,  $n_D^{20} = 1,4812$ ; Ester von VI, Kp.<sub>0,1</sub> 82–85°,  $D_4^{20} = 1,0713$ ,  $n_D^{20} = 1,4381$ ; Ester von VII, Kp.<sub>1,5</sub> 145°,  $D_4^{20} = 1,1347$ ,  $n_D^{20} = 1,4475$ ; Ester von VIII, Kp.<sub>0,2</sub> 145°,  $D_4^{20} = 1,1798$ ,  $n_D^{20} = 1,4478$ . — *II-Verbb.*: Ester von III Kp.<sub>1,0</sub> 73–74°, Kp.<sub>0,3</sub> 53–54°,  $D_4^{20} = 1,0760$ ,  $n_D^{20} = 1,4513$ ; Ester von IV, Kp.<sub>0,15</sub> 52–53°,  $D_4^{20} = 1,0352$ ,  $n_D^{20} = 1,4452$ ; Ester von V, Kp.<sub>0,1</sub> 92–95°, Kp.<sub>0,2</sub> 96–101°,  $D_4^{20} = 1,0975$ ,  $n_D^{20} = 1,5002$ ; Ester von VI, Kp.<sub>0,25-0,30</sub> 57–59°, Kp.<sub>0,55</sub> 86°,  $D_4^{20} = 1,0160$ ,  $n_D^{20} = 1,4475$ ; Ester von VII Kp.<sub>0,15-0,20</sub> 91–95°, Kp.<sub>0,7</sub> 109–110°,  $D_4^{20} = 1,1015$ ,  $n_D^{20} = 1,4586$ ; Ester von VIII, Kp.<sub>0,15</sub> 97–99°,  $D_4^{20} = 1,1528$ ,  $n_D^{20} = 1,4579$ . (J. Amer. chem. Soc. 70. 526–29. Febr. 1948. Philadelphia, East. Regional Res. Labor.)

218.660

Robert V. Christian jr. und R. M. Hixon, *Die Hydrolyse einiger  $\beta$ -Alkoxypropionitrile*. Durch Hydrolyse der aus Alkoholen u. Acrylsäurenitril erhältlichen  $\beta$ -Alkoxypropionitrile (vgl. auch A. P. 2347627) werden eine Reihe  $\beta$ -Alkoxypropionsäuren dargestellt u. beschrieben. —  *$\beta$ -Äthoxypropionitril* (I) nach KOELSCH (C. 1945. I. 389). 84%  $\beta$ -Propoxypropionitril (II),  $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{ON}$ , nach UTERMÖHLEN (J. Amer. chem. Soc. 67. [1945.] 1505) mit 40%ig. KOH als Katalysator, Kp.<sub>24</sub> 87–89°, Kp.<sub>19</sub> 84°,  $n_D^{20} = 1,4131$ ,  $D_{20}^{20} = 0,9006$ . 81% *Isobutoxypropionitril*,  $\text{C}_7\text{H}_{13}\text{ON}$ , Kp.<sub>20</sub> 91°,  $n_D^{20} = 1,4143$ ,  $D_{20}^{20} = 0,8836$ . 79% *sek.-Butoxypropionitril*,  $\text{C}_8\text{H}_{15}\text{ON}$ , Kp.<sub>19</sub> 90°,  $n_D^{20} = 1,4156$ ,  $D_{20}^{20} = 0,8896$ . 82% *Isomyloxypropionitril*,  $\text{C}_8\text{H}_{15}\text{ON}$ , Kp.<sub>13</sub> 99°,  $n_D^{20} = 1,4218$ ,  $D_{20}^{20} = 0,8834$ . 70% *sek.-Amyloxypropionitril*,  $\text{C}_8\text{H}_{15}\text{ON}$ , Kp.<sub>16</sub> 98°,  $n_D^{20} = 1,4205$ ,  $D_{20}^{20} = 0,8862$ . 85% *Allyloxypropionitril*,  $\text{C}_6\text{H}_9\text{ON}$ , Kp.<sub>24</sub> 95°,  $n_D^{20} = 1,4330$ ,  $D_{20}^{20} = 0,9306$ . *1,4-Di(2-cyanoäthoxy)-pentan* (II),  $\text{C}_{11}\text{H}_{19}\text{O}_2\text{N}_2$ , aus 1,4-Pentandiol (vgl. C. 1948. I. 542), erhalten durch Hydrieren von  $\gamma$ -Valerolacton (vgl. FOLKERS u. ADKINS, J. Amer. chem. Soc. 54. [1932.] 1145), liefert mit sd. 10%ig. oder 24%ig. wss. NaOH ein nicht näher zu charakterisierendes Öl. I liefert analog ein saures ungesätt., polymerisierendes, destillierbares Öl. —  *$\beta$ -n-Propoxypropionsäure*,  $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{O}_3$  (vgl. PALOMAA u. TUKIMAKI, C. 1935. II. 1155) durch Erwärmen von II mit konz. HCl bei 70–80°, später bei 100° u. Extrahieren des Verdampfungsrückstandes mit Aceton, Kp.<sub>13</sub> 120°, Kp.<sub>1</sub> 87°,  $n_D^{20} = 1,4283$ ,  $D_4^{20} = 1,0635$ ; Ausbeute 80%; *p-Bromphenacylester*,  $\text{C}_{13}\text{H}_{17}\text{O}_4\text{Br}$ , aus wss. A., Blättchen F. 57–58°. 86%  *$\beta$ -Äthoxypropionsäure*,  $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{O}_3$ , Kp.<sub>17</sub> 117–120°,  $D_4^{20} = 1,0635$ ; *p-Bromphenacylester*,  $\text{C}_{13}\text{H}_{15}\text{O}_4\text{Br}$ , Blättchen, F. 47–48° (vgl. PALOMAA, C. 1912. II. 595). 60%  *$\beta$ -Isopropoxypropionsäure*,  $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{O}_3$ , Kp.<sub>1</sub> 85,5–86°, Kp.<sub>13</sub> 118°,  $n_D^{20} = 1,4202$ ,  $D_4^{20} = 1,0192$ ; *p-Bromphenacylester*,  $\text{C}_{14}\text{H}_{17}\text{O}_4\text{Br}$ , Platten, F. 44–44,5° (vgl. PALOMAA, l. c.). 69%  *$\beta$ -n-Butoxypropionsäure*,  $\text{C}_7\text{H}_{13}\text{O}_3$ , Kp.<sub>1</sub> 96–97,5°,  $n_D^{20} = 1,4268$ ,  $D_4^{20} = 0,9929$ ; *p-Bromphenacylester*,  $\text{C}_{15}\text{H}_{19}\text{O}_4\text{Br}$ , F. 55°. 67%  *$\beta$ -Isobutoxypropionsäure*,  $\text{C}_7\text{H}_{13}\text{O}_3$ , Kp.<sub>1</sub> 89–90°,  $n_D^{20} = 1,4227$ ,  $D_4^{20} = 0,9843$ ; *p-Bromphenacylester*,  $\text{C}_{15}\text{H}_{19}\text{O}_4\text{Br}$ , Nadeln, F. 58–59°. 50%  *$\beta$ -sek.-Butoxypropionsäure*,  $\text{C}_7\text{H}_{13}\text{O}_3$ , Kp.<sub>1</sub> 90–91,4°,  $n_D^{20} = 1,4252$ ,  $D_4^{20} = 0,9946$ ; *p-Bromphenacylester*, Öl. 69%  *$\beta$ -Isomyloxypropionsäure*,  $\text{C}_8\text{H}_{15}\text{O}_3$ , Kp.<sub>1</sub> 100°, Kp.<sub>12</sub> 137°,  $n_D^{20} = 1,4285$ ,  $D_4^{20} = 0,9697$ ,  $D_{18}^{18} = 0,9725$ ; *p-Bromphenacylester*,  $\text{C}_{16}\text{H}_{21}\text{O}_4\text{Br}$ , Nadeln, F. 56°. 49%  *$\beta$ -sek.-Amyloxypropionsäure*,  $\text{C}_8\text{H}_{15}\text{O}_3$ , Kp.<sub>1</sub> 100–101°,  $n_D^{20} = 1,4249$ ,  $D_4^{20} = 0,9833$ ; *p-Bromphenacylester*, Öl. 33%  *$\beta$ -Äthoxy-*

propionsäure, C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>O<sub>3</sub>, Kp.<sub>1</sub> 84°, Kp.<sub>6</sub> 111—112°, n<sub>D</sub><sup>20</sup> = 1,4423, D<sub>4</sub><sup>20</sup> = 1,0604; *p*-Bromphenacylester, C<sub>14</sub>H<sub>15</sub>O<sub>4</sub>Br, Platten, F. 38—39°. 75% β-(2-Methoxyäthoxy)-propionsäure, C<sub>8</sub>H<sub>12</sub>O<sub>4</sub>, Kp.<sub>0,5</sub> 109—110°, n<sub>D</sub><sup>20</sup> = 1,4356, D<sub>4</sub><sup>20</sup> = 1,1146; *p*-Bromphenacylester, Öl. 90% 1,3-Di-(2-carboxyäthoxy)-propan, C<sub>8</sub>H<sub>10</sub>O<sub>6</sub>, aus Bzl. + Pae., F. 86—87°; Amid, C<sub>8</sub>H<sub>10</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub>, F. 124° (vgl. BRUSON u. RIENER, C. 1945. I. 765). 97% Di-(2-carboxyäthyl)-äther, C<sub>8</sub>H<sub>10</sub>O<sub>5</sub>, aus Ae. + Pae., F. 60—61°, Kp.<sub>1</sub> 189—192°; Amid, C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub>, F. 143,5 bis 144° (vgl. BRUSON, l. c.). 94% 1,2-Di-(2-carboxyäthoxy)-äthan, C<sub>8</sub>H<sub>14</sub>O<sub>6</sub>, aus Bzl. + wenig Aceton, F. 66°; Amid, C<sub>8</sub>H<sub>10</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub>, F. 123° (vgl. BRUSON, A. P. 2359708 [C. 1945. II. 1833] u. 2374808). 91% Di-[2-(2-carboxyäthoxy)-äthyl]-äther, Öl, zers. sich bei 225° u. 0,5 mm; Amid, C<sub>10</sub>H<sub>20</sub>O<sub>5</sub>N<sub>2</sub>, F. 103—103,5° (vgl. BRUSON, l. c.). — Die Hydrolyse von II mit konz. HCl bei 80—90° (5 Stdn.) liefert eine mit Chlf. extrahierbare, nicht krystallisierbare Säure, die nach dem Verestern mit alkoh. HCl in β-(Chloramyloxy)-propionsäureäthylester, C<sub>10</sub>H<sub>19</sub>O<sub>3</sub>Cl, Kp.<sub>2,5</sub> 100—112°, D<sub>4</sub><sup>25</sup> = 1,0325, n<sub>D</sub><sup>25</sup> = 1,4386, übergeht. — 1,4-Di-(2-carbälthoxyäthoxy)-pentan, C<sub>15</sub>H<sub>28</sub>O<sub>6</sub>, aus 1,4-Di-(2-cyanoäthoxy)-pentan-bis-(äthyliminoesterechlorhydrat) in W. bei Zimmertemp. später bei 45°, Kp.<sub>0,5</sub> 142—145°, D<sub>4</sub><sup>25</sup> = 1,4363; Ausbeute 58%. — Die Alkoholyse von II liefert eine komplex zusammengesetzte Mischung. (J. Amer. chem. Soc. 70. 1333—36. April 1948. Wichita, Kansas, Iowa State Coll., Chem. Labor.) 179.680

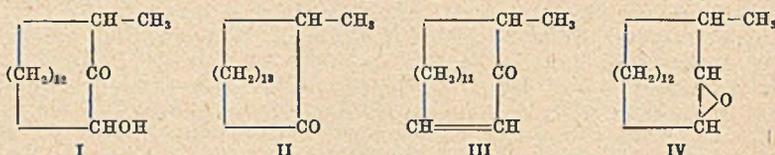
M. Stoll und A. Commarmont, Synthesen von makrocyclischen Produkten mit Moschusgeruch. X. Mitt. Umwandlung von Cyclohexadecandiol-(1,2) in Cyclohexadecanepoxyd-(1,2) und Cyclohexadecanon. (IX. vgl. C. 1948. II. 1181.) Cyclohexadecanolon-(1,2) wird zu Cyclohexadecandiol-(1,2) (I) katalyt. reduziert. Einw. von Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> uaf I führt unter Wasserabspaltung u. Semipinakolinumlagerung zu Cyclohexadecanon (II) u. infolge Abspaltung von 2 Moll. W. gleichzeitig zu etwas Cyclohexadecadien (III). Das aus der Semihydrobenzoinumlagerung herrührende Prod., nämlich Cyclopentadecylformaldehyd, wurde nicht festgestellt. Aus I mit HBr in Essigsäure das I-Bromid-Acetat (IV); ein Teil von I wird dabei diacetyliert u. entgeht der Bromierung. Verseifung von IV mit KOH führt zu einem Gemisch von I u. Cyclohexadecanepoxyd (V). Nach TIFFENEAU (Bull. Soc. chim. France, Mém. [5] 12. [1945.] 472) soll sich nur trans-Halohydrine in Cyclan-Epoxyde umlagern. Da V mit 50% Ausbeute gewonnen wurde, müßte auch IV zu mindestens 50% aus der trans-Form bestehen. Nun führt aber nach dem gleichen Autor die Enthalo-generierung eines trans-Halohydrins mit Mg, sei es direkt mit einer beliebigen Organo-Mg-Verb., sei es indirekt durch Einw. von MgBr<sub>2</sub> auf das entsprechende Epoxyd, unter Semihydrobenzoinumlagerung u. Ringverengerung zu einem Aldehyd. Die Isomerisierung von V mit MgBr<sub>2</sub> hat jedoch II in 75%ig. Ausbeute ergeben, ist also eine Semipinakolinumlagerung. Nach TIFFENEAU wäre somit V ein trans-Epoxyd u. das entsprechende Halohydrin das cis-Isomere. In der makrocycl. Reihe ist also die Überführbarkeit eines Halohydrins in das Epoxyd kein Kriterium für die Best. der Stereoisomerie mehr. — Der Geruch von V ist sehr kräftig u. ähnlich dem von II.



Versuche: Aus Cyclohexadecanolon, F. 58—59°, durch Hydrierung bei 20° in A. u. in Ggw. von PtO<sub>2</sub> I (FF. zwischen 101 u. 111°; keine Isolierung von Diastereomeren). — Aus I mit Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Dest. bei 375°) II, F. 63—64,5°, Kp.<sub>0,06</sub> 112—114°; Semicarbazon, F. 184—185°. Ferner III, C<sub>16</sub>H<sub>28</sub>, Kp.<sub>16</sub> 137—140°, D<sub>4</sub><sup>20</sup> = 0,8768. — Aus I u. HBr IV bei 60—80°; außerdem I-Diacetat. — IV wird mit KOH 24 Stdn. in A. unter Rückfluß erhitzt, V, F. (nach Chromatographie) 54—58°. — Isomerisierung von V zu II mit Silicagel oder MgBr<sub>2</sub>, F. des II-Semicarbazons 180—182° bzw. 184—185°. (Helv. chim. Acta 31. 1077—81. 15/6. 1948. Genf, Firmenich & Cie. [Succrs. de Chuit, Naef & Cie.], Labor.) 320.1122

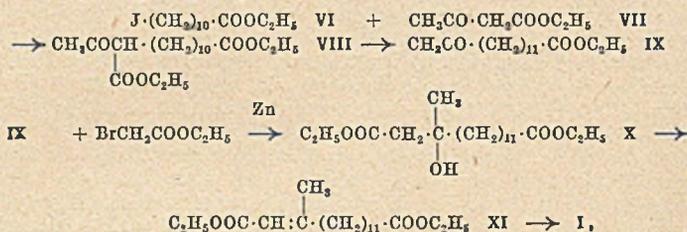
M. Stoll, Synthesen von makrocyclischen Produkten mit Moschusgeruch. XI. Mitt. Reduktion von 15-Methylpentadecanolon-(2,1) zu α-Methylcyclopentadecanon. (X. vgl. vorst. Ref.) 15-Methylpentadecandisäurediäthylester, C<sub>20</sub>H<sub>38</sub>O<sub>4</sub>, (D<sub>4</sub><sup>15,5</sup> = 0,9296; n<sub>D</sub><sup>18</sup> = 1,4442) wurde nach STOLL u. ROUVÉ (C. 1948. I. 40) in Xylol zu 15-Methylcyclopentadecanol-2-on-(I) (I), C<sub>16</sub>H<sub>30</sub>O<sub>2</sub>, D<sub>4</sub><sup>17,5</sup> = 0,9743, n<sub>D</sub><sup>17,7</sup> = 1,4874, cyclisiert; Semicarbazon, F. 178—179°. Bei der Dehydratisierung, dann katalyt. Red. wandelte sich I um in α-Methylcyclopentadecanon (II), Kp.<sub>0,1</sub> 115—125°, D<sub>4</sub><sup>18,3</sup> = 0,9237, n<sub>D</sub><sup>18</sup> = 1,4818; Semicarbazon, C<sub>17</sub>H<sub>33</sub>ON<sub>3</sub>, F. 149—150°, u. zwar über das Zwischenprod. HI. Bei dem Ringschluß könnte auch 15-Methylcyclopentadecanon-2-ol-(I) auftreten, das bei der Wasserabspaltung u. Red. Muscon (V) liefern sollte. Dieses wurde jedoch nicht festgestellt.

Auch bei der Red. mit Zn-Staub entstand II, wenn auch in schlechter Ausbeute; ebenso bei der Isomerisierung des Epoxyds IV mit Silicagel oder MgBr<sub>2</sub>. IV aus dem durch katalyt. Red. von I erhaltenen 1-Methylcyclopentadecandiol-(2,3), Kp.<sub>0,015</sub> 133—135°

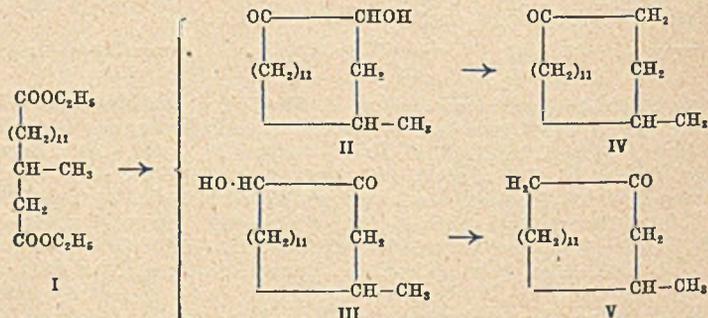


über dessen 2-Essigsäure-3-bromwasserstoffsäureester. — Zur Gewinnung von V aus I sollte dieses nach WOLFF, KISHNER, HUANG u. MINLON (J. Amer. chem. Soc. 68. [1946.] 2487) zu Muscol (VI) red. u. VI mit CrO<sub>3</sub> in V übergeführt werden. Doch entstand dabei hauptsächlich Methylcyclopentadecan, Kp.<sub>10</sub> 141—144°. Das gleiche Resultat nach WHITMORE (J. Amer. chem. Soc. 67. [1945.] 2061). (Helv. chim. Acta 31. 1082—86. 15/6. 1948.) 320.1122

M. Stoll und A. Commarmont, *Synthesen von makrocyclischen Produkten mit Moschusgeruch*. XII. Mitt. *Reduktion von β-Methylcyclopentadecanoin zu Muscon und γ-Methylcyclopentadecanon*. (XI. vgl. vorst. Ref.) Die Cyclisierung von 3-Methylpentadecandisäurediäthylester (I) führt zu einem Gemisch der beiden Cyclanolone II u. III, das mit Zn u. HCl zu einem Gemisch von Muscon (V) u. γ-Methylcyclopentadecanon (IV) red. werden kann. Die Gemische konnten nicht völlig zerlegt werden; der Geruch ist ident. mit dem von V. — I wurde nach dem modifizierten Verf. von RUZICKA u. STOLL (Helv. chim. Acta 10. [1927.] 693) hergestellt:



Versuche: Aus VI u. VII in Ggw. von Na u. A. α-Acetylbrassylsäureäthylester (VIII), Kp.<sub>0,09</sub> 173—183°. Durch Verseifung von VIII mit 0,5n alkoh. KOH eine Ketsäure, F. 75—76°; Äthylester (IX), Kp.<sub>0,11</sub> 158—159°. Aus IX mit Bromessigester in absol. Bzl. u. in Ggw. von Zn-Spänen (mit HCl-Gas aktiviert) Oxyester X, dann durch Wasserabspaltung mit Lauroylchlorid Ester XI, Kp.<sub>0,1</sub> 165—169°. Hydrierung in Ggw. von RANEY-Ni zu I, F. 68—69° u. 76—77°, Kp.<sub>0,12</sub> 167—173°. — Aus I bei der Behandlung mit einer



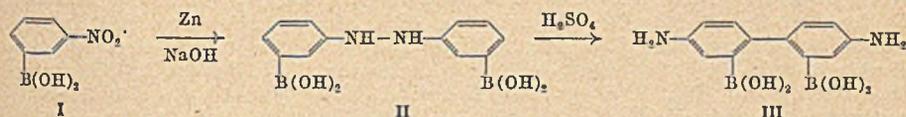
sd. Suspension von Na in Xylol unter N<sub>2</sub> II u. III; Semicarbazone, F. 161—167° u. 152 bis 179°. — Red. von II—III-Gemisch zu IV—V-Gemisch u. partielle Zerlegung. (Helv. chim. Acta 31. 1435—38. 2/8. 1948.) 320.1122

W. B. Whalley, *Eine neue Synthese von N,N'-Diarylformamidinen*. Ein wasserfreies Gemisch aus einem prim. arom. Amin, seinem Hydrochlorid u. NaOOCH wird 10 bis 15 Min. erhitzt, mit 2n HCl angesäuert u. das Amidin als Hydrochlorid abgeschieden. Das Amidinhydrochlorid soll in verd. HCl viel weniger lösl. als das Aminhydrochlorid u. der F. desamins so niedrig sein, daß dieses als Lösungsm. wirken kann. Es wurden

hergestellt: *N,N'*-Diphenyl-, *N,N'*-Di-(*o*-tolyl)-, *N,N'*-Di-(*p*-tolyl)-, *N,N'*-Di-(*m*-xylyl)-formamidinhydrochlorid; *N,N'*-Di-(*o*- bzw. *m*-chlorphenyl)-formamidinhydrochlorid (Sublimation bei 250° bzw. Zers. bei 298°); *N,N'*-Di-(*p*-seudocumyl)-formamidinhydrochlorid. — Das Verf. versagt bei Benzidin u. stark negativ substituierten Basen, wie Nitranilinen; es gestattet, Ameisensäure neben einbas. aliph. sowie neben zweibas. aliph. u. neben aromat. Säuren nachzuweisen, die die entsprechenden N-substituierten Amide liefern. (J. chem. Soc. [London] 1948. 1014—15. Juli. Liverpool, Univ.) 320.1160

H. J. Backer und W. L. Wanmaker, *Die Reaktion von Anilin mit Orthoameisensäure-äthylester*. Das Prod., das bei der Rk. von 1 Mol Orthoameisensäureäthylester mit 3 Mol Anilin nach GIACALONE (Gazz. chim. ital. 62. [1932.] 577) erhalten wird, ist nicht Trianilinomethan, sondern Diphenylformamidin, wie sich bes. aus der Analyse des Pikrats ergibt. Daß LEWIS u. Mitarbeiter (C. 1948. I. 216) zu hohe Werte für das Mol.-Gew. gefunden haben, kann auf eine Assoziation des Amidins in Benzollsg. zurückgeführt werden. (Recueil Trav. chim. Pays-Bas 67. 257—59. Mai 1948. Groningen, Univ., Labor für organ. Chemie.) 320.1170

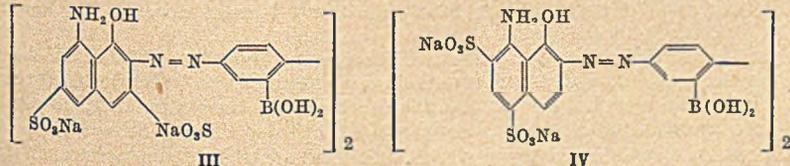
H. R. Snyder, Clay Weaver und Stanley M. Parmeter, *Die Synthese von Benzidin-2,2'-diborsäure. m-Nitrobenzoborsäure (I) wurde alkal. zu m-Hydrazobenzoborsäure (II) red. u. II der Benzidinumlagerung mit Säuren unterworfen:*



— Entfernung der B(OH)<sub>2</sub>-Gruppen aus II durch Erhitzen des Ag-Salzes mit W. gab Azobenzol. Anscheinend wird die Hydrazinbindung durch das Reagens (AgNO<sub>3</sub> in Ggw. von NH<sub>3</sub>) zur Azogruppe oxydiert. Da II nahezu farblos ist, kann es keine Azobindung enthalten. — III ist amphoter, der B-Geh. entspricht nahezu dem theoret. Wert. III gibt die Rkk. der prim. NH<sub>2</sub>-Gruppe (Diazotierung u. Kuppelung). Wird die *Diacetylverb.* (IV) von III, mit Essigsäureanhydrid in W. hergestellt, der Abspaltung der B(OH)<sub>2</sub>-Gruppen durch Hydrolyse des Ag-Salzes unterworfen, so entsteht *Diacetylbenzidin* (V). — Das *Dibenzalderiv.* (VI) von III gibt bei der Behandlung mit AgNO<sub>3</sub> u. NH<sub>3</sub> *Dibenzalbenzidin*.

Versuche: Red. von 15 g I mit 23 g Zn in Ggw. von 20 g NaOH u. 15 cm<sup>3</sup> A. am Rückfluß in der Siedehitze zu II, das bei 60° erweicht; Anhydrid. — Die noch feuchte II wird in N<sub>2</sub>-Atmosphäre mit 125 cm<sup>3</sup> 10%ig. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> auf 60° erwärmt, das Gemisch mit NH<sub>4</sub>OH neutralisiert. Brauner Nd. von III, der mit HCl das *Dihydrochlorid* (Zers. oberhalb 300°) bildet. F. von reiner III 232—234°. — IV wurde nicht isoliert, sondern direkt zu V hydrolysiert. — VI aus 0,5 g III u. 1 cm<sup>3</sup> Benzaldehyd, F. 141—143°. (J. Amer. chem. Soc. 70. 773—74. Febr. 1948. Urbana, Ill., Univ., Noyes Chem. Labor.) 320.1219

H. R. Snyder und Seymour L. Meisel, *Die Synthese von Azoborsäuren. II. Mitt. Farbstoffe aus tetrazotierter Benzidin-2,2'-diborsäure*. (Vgl. vorst. Ref.) Überlegungen über den Kernzerfall, der auftritt, wenn das B-Isotope vom At.-Gew. 10 ein langsames Neutron einfängt (s. Gleichung 1), u. die sich hieraus vielleicht ergebende Möglichkeit einer Bestrahlungstherapie im lebenden Gewebe führten zur Synth. von B-haltigen Farbstoffen mit Trypanblau- u. Evansblau-Struktur.  $^6\text{Li} + \frac{1}{2}\text{n} \rightarrow \frac{3}{2}\text{Li} + \frac{1}{2}\text{He}$  (1). *Benzidin-2,2'-diborsäure* (I; vgl. in vorst. Ref. III) wird tetrazotiert u. mit *1-Amino-8-naphthol-3,6-disulfonsäure* (*H-Säure*) (II) zu einem Farbstoff III C<sub>32</sub>H<sub>22</sub>O<sub>18</sub>N<sub>6</sub>S<sub>4</sub>B<sub>2</sub>Na<sub>4</sub> · 3 H<sub>2</sub>O (dunkelrotes Pulver), gekuppelt, der sich von Trypanblau nur dadurch unterscheidet, daß sich in 2- bzw. 2'-Stellung der Benzidineinheiten Borsäurereste anstatt in 3- bzw. 3'-Stellung Methylreste befinden. Während der Kupplung u. Reinigung wurde kein B abgespalten. Da die Lokalisierung von Trypanblau davon abhängt, daß es eher koll. Dispersionen als echte Lsgg. bildet, wurde mit III ein qualitativer Dialysierungsvers. vorgenommen; es diffundiert sehr langsam durch eine für Phenolphthalein leicht durchlässige Membran. — Das Evansblau-Analoge (IV), C<sub>32</sub>H<sub>22</sub>O<sub>18</sub>N<sub>6</sub>S<sub>4</sub>B<sub>2</sub>Na<sub>4</sub> · 3 H<sub>2</sub>O, wurde aus I u. *1-Amino-*



*8-naphthol-2.4-disulfonsäure (Chicagosäure)* hergestellt. Dunkelpurpurnes Pulver, das ebenfalls schwer diffundiert. — Farbstoff  $C_{22}H_{24}O_6N_2B_2$ , aus I u.  $\beta$ -Naphthol, rotes Pulver, Zers. bei 240°. — Farbstoff  $C_{22}H_{20}O_6N_2B_2$ , aus I u. Acetessigsäureanilid, gelber Stoff, der sich bei 174—175° zu einem bei 270—280° schm. schwarzen Prod. zersetzt. — Weitere Farbstoffe aus I u. *2-Naphthol-3.6-disulfonsäure (R-Säure)* bzw. *1-Naphthol-4-sulfonsäure (NW-Säure)* u.  $\beta$ -Naphthylamin. (J. Amer. chem. Soc. 70. 774—76. Febr. 1948.)

320.1219

V. Prelog und K. Wiesner, *Zur Kenntnis des Kohlenstoffringes*. 46. Mitt. *2.6-Polymethylenbenzochinone*. (45. vgl. C. 1948. I. 1400.) Aus *2.6-Polymethylen-4-nitrophenolen* (C. 1948. I. 41) wurden durch Red. mit Na-Dithionit die *2.6-Polymethylen-4-aminophenole* u. aus diesen durch Oxydation mit  $CrO_3$  in Eisessig die entsprechenden *2.6-Polymethylen-p-benzochinone* hergestellt. Diese Verb. gehen bei katalyt. Hydrierung mit PtO-Katalysator in Eisessig oder bei Red. mit Na-Dithionit in die *2.6-Polymethylenhydrochinone* über. Das *2.6-Hexamethylenbenzochinon* (I) konnte direkt aus *2.6-Hexamethylen-4-nitrophenol* (II) durch Einw. von Pb(IV)-Acetat in Eisessig gewonnen werden. Die *2.6-Polymethylenbenzochinone* besitzen charakterist. UV-Absorptionsspektren, die denjenigen von *p-Benzochinon* bzw. *2.6-Diäthylbenzochinon* sehr ähnlich sind.

Versuche: Die Red. der *2.6-Polymethylen-4-nitrophenole* erfolgte in sd. A-NaOH-Lsg.; dann wurde mit W. verd., mit Bzl. ausgeschüttelt, der Rückstand nach dem Verdampfen des Lösungsm. im Hochvakuum dest. oder aus PAe. bzw. Bzn. in  $CO_2$ -Atmosphäre umkristallisiert. — Aus *2.6-Heptamethylen-4-nitro-* das *2.6-Heptamethylen-4-aminophenol* (III), F. 137—138°. — Aus *2.6-Nonamethylen-4-nitro-* das *2.6-Nonamethylen-4-aminophenol* (IV), F. 82—83°. — Aus *2.6-Dekamethylen-4-nitro-* das *2.6-Dekamethylen-4-aminophenol* (V), F. 80,5—82°. — Aus *2.6-Undekamethylen-4-nitro-* das *2.6-Undekamethylen-4-aminophenol* (VI), F. 93°. — Aus *2.6-Tridekamethylen-4-nitro-* das *2.6-Tridekamethylen-4-aminophenol* (VIII), F. 87—88°. — *2.6-Dodekamethylen-4-aminophenol* (VII), nicht kristallisierbar; Hydrochlorid, Zers. bei ca. 180°. — Aus *2.6-Pentadekamethylen-4-nitro-* das *2.6-Pentadekamethylen-4-aminophenol* (IX), F. 122—123°. — Aus *2.6-Hexadekamethylen-4-nitro-* das *2.6-Hexadekamethylen-4-aminophenol* (X), F. 124—125°. — Oxydation mit  $CrO_3$  bei 40—45°. Man versetzt mit wenig Methanol, dann mit W., extrahiert mit Ae., löst das rohe Benzochinon in Bzl. u. chromatographiert an  $Al_2O_3$ . In den ersten Benzoleluaten werden die Benzochinone erhalten. Umkristallisieren durch Lösen in Chlf. u. Versetzen mit Methanol bzw. Hochvakuumsublimation oder -destillation. *2.6-Hexamethylenbenzochinon*, (I), (mit Pb-Acetat aus II gewonnen), gelbes Öl. — *2.6-Heptamethylenbenzochinon*, F. 53—55°, aus III. — *2.6-Oktamethylenbenzochinon*, F. ca. 200° (Zers.), aus dem durch Red. von *2.6-Oktamethylen-4-nitrophenol* erhältlichen *2.6-Oktamethylen-4-aminophenol*. — *2.6-Nonamethylenbenzochinon*, F. 111,5 bis 112°, aus IV. — *2.6-Dekamethylenbenzochinon* (XI), F. 95—96°, aus V. — *2.6-Undekamethylenbenzochinon* (XII), F. 164—165°, aus VI. — *2.6-Dodekamethylenbenzochinon*, F. 94,5—97,5°, aus VII. — *2.6-Tridekamethylenbenzochinon* (XIII), F. 89—90°, aus VIII. — *2.6-Pentadekamethylenbenzochinon*, F. 48—50°, aus IX. — *2.6-Hexadekamethylenbenzochinon*, Öl, aus X. — Hydrierung in Essigester mit einem vorhydrierten PtO-Katalysator oder Red. mit Dithionitlg. in Benzol. — Aus XI *2.6-Dekamethylenhydrochinon*, F. 95,5—96,5°. — Aus XII *2.6-Dodekamethylenhydrochinon*, F. 113°. — Aus XIII *2.6-Tridekamethylenhydrochinon*, F. 89,5—90°. (Helv. chim. Acta 31. 870—76. 30/4. 1948. 32. 348. 1949. Zürich, Eidg. TH, Organ.-chem. Labor.)

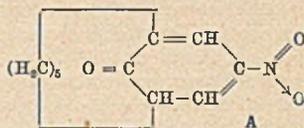
320.1347

V. Prelog, O. Häfliger und K. Wiesner, *Zur Kenntnis des Kohlenstoffringes*. 47. Mitt. *Über die Reduktionspotentiale der 2.6-Polymethylenbenzochinone*. (46. vgl. vorst. Ref.) Es wurden die Reduktionspotentiale einer Reihe von *2.6-Polymethylenbenzochinonen* (6—16  $CH_2$ -Gruppen) auf polarograph. Wege gemessen. Die Potentiale der Ringhomologen, welche im vielgliedrigen Ring mehr als 13 Ringglieder (d. h. mehr als 10  $CH_2$ -Gruppen) besitzen, sind wenig von dem Reduktionspotential der *2.6-Dialkylbenzochinone* verschieden. Bei Verb. mit kleineren vielgliedrigen Ringen wurde mit abnehmender Ringgliederzahl eine wachsende Verschiebung der Potentiale nach der negativen Seite festgestellt, was eine relative Stabilisierung des Chinons gegenüber dem Hydrochinon bedeutet. — Eine analoge Abhängigkeit von der Ringgröße zeigen auch die Halbstufenpotentiale der anod. Oxydation von *2.6-Polymethylen-4-aminophenolen*. Sie liegen um ca. 0,160 V positiver als diejenigen der Chinone u. Hydrochinone; die Änderungen durch die Polymethylenbrücke, bezogen auf das Halbstufenpotential des *2.6-Diäthyl-4-aminophenols* als Bezugsverb., sind jedoch innerhalb der Fehlergrenzen in beiden Gruppen von Verb. gleich, wie auch bei der Ähnlichkeit der beiden polarograph. Rkk. zu erwarten war. — Die Änderungen der freien Energien sind nach der Formel  $\Delta F = (0,140 - \pi_{1/2}) \cdot \sqrt{6}$  kcal berechnet, wobei als Bezugsverb. mit der willkürlich angenommenen freien

Energie gleich Null die 2.6-Dialkylbenzochinone mit dem Reduktionspotential +0,140 V dienen. Die Größe der durch die kleineren Polymethylenbrücken verursachten Änderungen beträgt mehrere kcal/Mol. Die Kalottenmodelle der 2.6-Polymethylenbenzochinone u. -hydrochinone können bis zu den niedrigsten Gliedern der Reihe, welche einen 9-Ring enthalten, spannungslos aufgebaut werden. (Helv. chim. Acta 31. 877—83. 30/4. 1948.)

320.1347

V. Prelog, K. Wiesner, W. Ingold und O. Häfliger, *Zur Kenntnis des Kohlenstoffringes*. 48. Mitt. *Über den Einfluß der Größe des vielgliedrigen Ringes auf die Eigenschaften der 2.6-Polymethylen-4-nitrophenole*. (47. vgl. vorst. Ref.) Die Absorptionsspektren in saurer u. alkal., alkoh. Lsg. u. die Dissoziationskonstanten in 80-Vol.-%ig. Methylcellosolve von ringhomologen 2.6-Polymethylen-4-nitrophenolen mit 9—20gliedrigem Ring (d. h. 6—17 CH<sub>2</sub>-Gruppen) werden gemessen. Während die Homologen mit 13 u. mehr Ringgliedern gleiche oder ähnliche Eigg. besitzen, zeigt sich bei Homologen mit 12 u. weniger Gliedern eine mit der Ringverkleinerung parallelegehende Verschiebung der Hauptabsorptionsmaxima nach längeren Wellen u. eine zunehmende Acidität. — Diskussion der Faktoren, auf welche der Einfl. der Ringverkleinerung auf die Dissoziationskonstanten der 2.6-Polymethylen-4-nitrophenole u. der ähnliche Einfl. auf die Reduktionspotentiale der 2.6-Polymethylenbenzochinone (vgl. vorst. Ref.) zurückgeführt werden könnte, an Hand von Kalottenmodellen. — Für die früher als 2.6-Pentamethylen-4-nitrophenol angesehene Verb. mit 8gliedrigem Ring wird auf Grund ihrer Absorptionsspektren u. ihres polarograph. Verh., die stark von denjenigen anderer 2.6-Polymethylen-4-nitrophenole abweichen, die untenstehende, tautomere Konst. A vorgeschlagen. — Bei der Kondensation von Cyclooctanon (I) u. Cyclononanon (II) mit *N*-Nitromalondialdehyd (V) entstehen schwer lösl. *N*-Salze, die 1 Mol W. mehr enthalten als die erwarteten *N*-2.6-Polymethylen-4-nitrophenolate u. bei der analogen Rk. mit anderen ringhomologen Cyclanonon nicht beobachtet werden. Beide Salze geben beim Ansäuern Prodd.,



die der Zus. der entsprechenden 2.6-Polymethylen-4-nitrophenole entsprechen. Aus den Absorptionsspektren ergibt sich, daß im alkal. Bereich neben dem n. 2.6-Hexamethylen-4-nitrophenolat ein Salz (III) der Zus. C<sub>12</sub>H<sub>10</sub>O<sub>4</sub>NNa (im Falle des II) vorliegt, das irreversibel unter W.-Abspaltung — in neutraler Lsg. langsam u. in saurer Lsg. rasch — in 2.6-Hexamethylen-4-nitrophenol übergeht. Zu dem gleichen Ergebnis führt die polarograph. Untersuchung. Eine analoge Konst. kann man für das Salz C<sub>11</sub>H<sub>14</sub>O<sub>4</sub>NNa (IV) aus I annehmen; es bildet aber nicht das n. Polymethylennitrophenol, sondern die Verb. A.

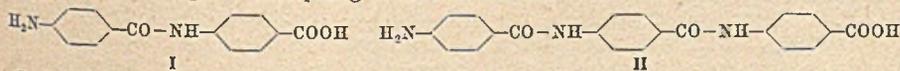
Versuche: Aus I u. V hergestelltes IV zersetzt sich, aus A. umgelöst u. im Hochvakuum getrocknet, bei ca. 200°. — III, Zers. bei ca. 200°. — 2.6-Oktamethylen-4-nitrophenol, F. 162°, aus Cycloundecanon. — 2.6-Hexadecamethylen-4-nitrophenol, F. 70,5°, aus Cyclonadecanon. — Absorptionsspektrum auch von 2.6-Heptakosamethylen-4-nitrophenol (mit 30gliedrigem Ring). (Helv. chim. Acta 31. 1325—41. 2/8. 1948.)

320.1347

E. Earl Royals, *Claisen-Kondensation von Methylestern*. Systemat. Verss. über die Synth. von Ketocarbonsäureestern unter Verwendung von Methylestern in Ggw. von CH<sub>3</sub>ONa. Tabellar. Zusammenstellung der optimalen Reaktionsbedingungen für die Selbstkondensation von Essig-, Propion-, *n*-Butter-, Phenyllessigsäuremethyl ester; ferner für die Interkondensation der 3 zuerst genannten Ester mit Benzoesäuremethyl ester (I) zu Ketoestern der allg. Formel C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CO·CHR·COOCH<sub>3</sub> [Benzoylessig-,  $\alpha$ -Benzoylpropion-,  $\alpha$ -Benzoylbuttersäuremethyl ester (III)]. — Aus Propionsäuremethyl ester (II)  $\alpha$ -Propionylpropionsäuremethyl ester, Kp<sub>10</sub> 74—76°, n<sub>D</sub><sup>25</sup> = 1,4211. — Aus I u. II  $\alpha$ -Benzoylpropionsäuremethyl ester, Kp<sub>2</sub> 120—123°, n<sub>D</sub><sup>25</sup> = 1,5206. — Aus I u. *n*-Buttersäuremethyl ester III, Kp<sub>1</sub> 115—120°, n<sub>D</sub><sup>25</sup> = 1,5215. (J. Amer. chem. Soc. 70. 489—91. Febr. 1948. Emory Univ., Ga., Dep. of Chem.)

320.1712

Hellmut Brederick und Heinzgeorg von Schuh, *Über einige peptidartig verknüpfte Aminobenzoesäuren*. Vff. stellen Verbb. vom Typ I u. II her, die mehrmals 4-Aminobenzoesäure in peptidartiger Verknüpfung enthalten. Zu diesem Zweck wurde 4-Aminobenzoe-



säureester mit 4-Nitrobenzoylchlorid in Pyridin umgesetzt, der Nitroester red. u. der Aminosäureester erneut in der gleichen Weise behandelt. Die Schwierigkeiten bei der Red. der Nitroester (z. B. leichte Hydrolyse durch Säuren u. Basen) ließen sich sehr gut mit Phenylhydrazin umgehen. Phenylhydrazin, das gutes Lösungsvermögen für peptidartige Stoffe hat, greift weder Säureamid- noch Esterbindung an. Seine Oxydationsprodd.,

N<sub>2</sub>, W. u. Bzl., erleichtern die Aufarbeitung. Die Verseifung der Nitroester gelang mittels konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> in der Wärme, die Red. der freien Nitrosäuren ebenfalls mit Phenylhydrazin. Die Nitrosäuren konnten auch durch direkte Umsetzung von Nitrobenzoylchlorid mit Aminobenzoesäure in Aceton in Ggw. von Dimethylanilin dargestellt werden. Vff. erhielten so auch Nitrosäuren der m- u. der gemischten m-p-Reihe. Die Red. der Nitrosäuren wurde mittels Zinkstaubs u. NH<sub>4</sub>Cl in heißer, wss. Lsg. vorgenommen.

Versuche: 4-[4'-Nitro-benzamino]-benzoesäuremethylester (IIIa), C<sub>15</sub>H<sub>12</sub>O<sub>6</sub>N<sub>2</sub>, aus p-Amino-benzoesäuremethylesterhydrochlorid u. p-Nitro-benzoylchlorid in trockenem Pyridin u. Einrühren in W., Umkrystallisation aus Pyridin + W., F. 237—238°. — 4-[4'-Nitrobenzaminio]-benzoesäureäthylester (IIIb), C<sub>16</sub>H<sub>14</sub>O<sub>5</sub>N<sub>2</sub>, entsprechend IIIa aus Isobutylalkohol, F. 216°. — 4-[4'-Amino-benzamino]-benzoesäuremethylester (IVa), C<sub>15</sub>H<sub>14</sub>O<sub>5</sub>N<sub>2</sub>, durch Eintragen von IIIa in heiße Mischung von Phenylhydrazin u. Anisol, wobei Überschäumen vermieden werden muß; Ausbeute 93%, aus Anisol, F. 221—224°. — 4-[4'-Amino-benzamino]-benzoesäureäthylester (IVb), C<sub>16</sub>H<sub>16</sub>O<sub>5</sub>N<sub>2</sub>, aus IIIb u. Phenylhydrazin in Xylol wie IVa; Ausbeute 90%, aus Essigester, F. 176°. — p-Nitrobenzoyl-di-[4'-aminobenzoesäure]-peptidmethylester (Va), C<sub>22</sub>H<sub>17</sub>O<sub>6</sub>N<sub>3</sub>, aus IVa in Pyridin u. p-Nitrobenzoylchlorid u. Erwärmen auf Wasserbad; Ausbeute 88%, aus Nitrobenzol, F. 330°. — p-Nitrobenzoyl-di-[4'-aminobenzoesäure]-peptidäthylester (Vb), C<sub>23</sub>H<sub>19</sub>O<sub>6</sub>N<sub>3</sub>, wie Va aus IVb; Ausbeute 96%, F. 323° (Nitrobenzol). — Tri-[4'-aminobenzoesäure]-peptidmethylester (VIa), C<sub>22</sub>H<sub>19</sub>O<sub>4</sub>N<sub>3</sub>, durch Kochen von Va in Phenylhydrazin (40 Min.), dann nochmals unter Zusatz von Anisol, umlösen aus Pyridin + Wasser. — Tri-[4'-aminobenzoesäure]-peptidäthylester (VIb), C<sub>23</sub>H<sub>21</sub>O<sub>4</sub>N<sub>3</sub> (Fehler in Original), wie VIa aus Vb; Ausbeute 81%, Umkrystallisation aus Anisol, Sinterung ab 266° u. Zersetzung. — p-Nitrobenzoyl-tri-[4'-aminobenzoesäure]-peptidäthylester (VII), C<sub>30</sub>H<sub>24</sub>O<sub>7</sub>N<sub>4</sub>, aus VIb u. p-Nitrobenzoylchlorid in Pyridin; Ausbeute 86%, aus Phthalsäureäthylester blaßbräunliches Pulver. — Tetra-[4'-aminobenzoesäure]-peptidäthylester (VIII), C<sub>30</sub>H<sub>20</sub>O<sub>6</sub>N<sub>4</sub>, aus VII mit sd. Phenylhydrazin, helles Pulver. — 4-[4'-Nitrobenzaminio]-benzoesäure (IX), C<sub>14</sub>H<sub>10</sub>O<sub>6</sub>N<sub>2</sub>: 1. durch Verseifung von IIIb mit H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (D. 1,82) bei 100° in 2 Stdn., dann Eingießen in W., Reinigung über das Pyridinsalz, C<sub>14</sub>H<sub>10</sub>O<sub>6</sub>N<sub>2</sub> · C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>N (gelbe Krystalle mit grünlichem Stich). Freie Säure aus Pyridinsalz durch Zers. mit heißer 50%ig. Essigsäure, feinkrystallines gelbliches Pulver, F. 326—327°; 2. aus p-Aminobenzoesäure in trockenem Aceton bei Ggw. von etwas Dimethylanilin durch Kuppelung mit Lsg. von p-Nitrobenzoylchlorid in Aceton, starke Erwärmung, Eingießen in Gemisch von HCl (D. 1,19) u. W.; Ausbeute 98%, Reinigung ebenfalls über Pyridinsalz. — p-Nitrobenzoyl-di-[4'-aminobenzoesäure]-peptid (X), C<sub>21</sub>H<sub>15</sub>O<sub>6</sub>N<sub>3</sub>, aus Vb analog IX durch Verseifung mit H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>; Ausbeute 89%, aus Nitrobenzol Krystalle mit blaßgrünlichem Stich. — Tri-[4'-aminobenzoesäure]-peptid (II), aus X mit sd. Phenylhydrazin, nicht umkrystallisierbar, N-Wert um 4% zu hoch. — 4-[3'-Nitrobenzaminio]-benzoesäure (XI) C<sub>14</sub>H<sub>10</sub>O<sub>5</sub>N<sub>2</sub>, aus p-Aminobenzoesäure u. m-Nitrobenzoylchlorid wie bei IX; Ausbeute 94%, F. 281° (aus Nitrobenzol). — 3-[4'-Nitrobenzaminio]-benzoesäure (XII), C<sub>14</sub>H<sub>10</sub>O<sub>5</sub>N<sub>2</sub>, entsprechend XI mit p-Nitrobenzoylchlorid; Ausbeute 100%, F. 275—276° (aus Nitrobenzol). — 3-[3'-Nitrobenzaminio]-benzoesäure (XIII), C<sub>14</sub>H<sub>10</sub>O<sub>5</sub>N<sub>2</sub>, wie XII aus m-Aminobenzoesäure u. m-Nitrobenzoylchlorid; Ausbeute 94%, hellbraune Nadeln aus Phthalsäureäthylester, F. 298°. — Durch Red. der Nitrobenzoylaminobenzoesäuren mit NH<sub>4</sub>Cl u. Zinkstaub in wss. Lsg. in der Hitze zu den entsprechenden Aminosäuren werden folgende Verbb. dargestellt (Abscheidung der Aminosäuren zunächst als Hydrochloride): 4-[3'-Aminobenzaminio]-benzoesäure (XIV), C<sub>14</sub>H<sub>12</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub>, F. 263° (Zers.); 3-[4'-Aminobenzaminio]-benzoesäure (XV), C<sub>14</sub>H<sub>12</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub>, F. 258—259° (Zers.); 4-[4'-Aminobenzaminio]-benzoesäure (I), C<sub>14</sub>H<sub>12</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub>, F. 276° (Zers.); 3-[3'-Aminobenzaminio]-benzoesäure (XVI), C<sub>14</sub>H<sub>12</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub>, F. 248° (Zers.). — 4-[4'-Nitrobenzaminio]-toluol, aus p-Toluidin mit p-Nitrobenzoylchlorid in Pyridin, F. 198° (aus Äthylalkohol); kann durch Kochen mit Na-Bichromat in essigsaurer Lsg. zur Nitrosäure oxydiert werden. 4-Aminobenzoesäure + 4-Nitrobenzoylchlorid + Pyridin, C<sub>7</sub>H<sub>7</sub>O<sub>2</sub>N · C<sub>7</sub>H<sub>7</sub>O<sub>3</sub>NCl · C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>N, aus den Komponenten in Pyridin als weißer Niederschlag. (Chem. Ber. 81, 215—21, Mai 1948. Inst. für Organ. Chemie u. Biochem. der Univ. Jena u. Inst. für Organ. Chemie u. Organ.-chem. Technologie der TH. Stuttgart.) 248.1775

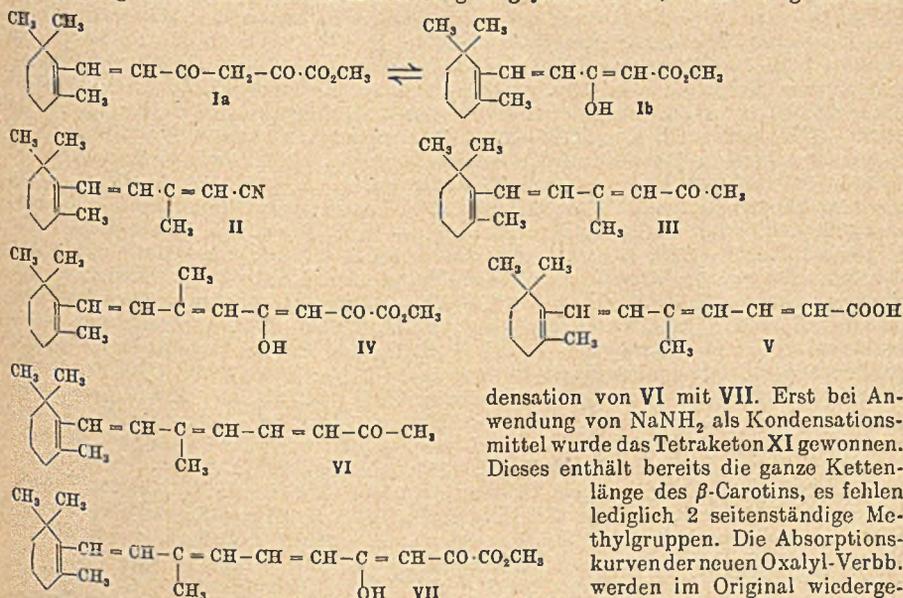
E. C. Coyner und G. A. Ropp, Die Herstellung von 1-(p-Nitrophenyl)-1,3-butadien. (Vgl. C. 1948. II. 1295) Modifizierung eines deutschen Verf. (MÜLLER). — p-Nitranilin wird in das Diazoniumchlorid übergeführt u. dieses als salzsaure Lsg. bei 0° in ein Gemisch von Aceton, wss. Lsgg. von Na-Acetat u. CuCl<sub>2</sub> u. von fl. Butadien eingerührt. Nach Entfernung des Lösungsm. fällt 1-(p-Nitrophenyl)-4-chlor-2-buten als dunkelbraunes Öl an. Dieses wird in Ligroin u. Bzl. gelöst, mit Aktivkohle erhitzt, die Lsg. filtriert, der Rückstand in Methanol gelöst u. mit KOH bei 15—33° verrührt. Gelbe Krystalle von 1-(p-Nitrophenyl)-1,3-butadien, F. (nach Reinigung) 78—78,8°. — Maleinsäureanhydrid-

Addukt, C<sub>14</sub>H<sub>11</sub>O<sub>5</sub>N, F. 170,9—172°. (J. Amer. chem. Soc. 70. 2283—84. Juni 1948. Knoxville, Tenn., Univ. of Tennessee.) 320.1787

Carl M. Hill und Gilbert W. Senter. *Darstellung und Eigenschaften einiger Cyclohexylalkyl-substituierter Keten-Dimeren*. In Fortsetzung der Arbeiten über die Dehydrohalogenierung von Säurehalogeniden durch tert. aliph. Amine zu monomeren u. dimeren Ketenen (HANFORD u. SAUER, Org. Reactions, 3. [1946.] 138; SAUER, J. Amer. chem. Soc. 69. [1947.] 2444) beschreiben Vff. die Dehydrohalogenierung von 5 ω-cyclohexylsubstituierten Säurechloriden (C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>[CH<sub>2</sub>]<sub>n</sub>CO-Cl) durch Triäthylamin. Die bisher noch nicht dargestellten Dimeren reagieren nicht mit AgNO<sub>3</sub>, wohl aber mit KMnO<sub>4</sub> u. Br<sub>2</sub>.

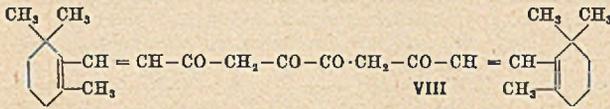
Versuche: *Dimeres Cyclohexylketen* (C<sub>8</sub>H<sub>12</sub>O)<sub>2</sub>, aus äquimolekularen Mengen Cyclohexylacetylchlorid u. Triäthylamin in Ae., Kp.<sub>2</sub> 108—111°, n<sub>D</sub><sup>20</sup> = 1,5001; Ausbeute 28%. Das Mol.-Gew. dieser u. der nachstehend beschriebenen Verb. wurde kryoskop. bestimmt. *p-Nitrophenylhydrazon*, C<sub>28</sub>H<sub>34</sub>O<sub>4</sub>N<sub>6</sub>, F. 102—103° (Zers.); Ausbeute 19%. — *Dimeres Cyclohexylmethylketen* (C<sub>9</sub>H<sub>14</sub>O)<sub>2</sub>, Kp.<sub>6</sub> 190—191°, n<sub>D</sub><sup>20</sup> = 1,4925; Ausbeute 40%. — *p-Nitrophenylhydrazon*, C<sub>30</sub>H<sub>38</sub>O<sub>4</sub>N<sub>6</sub>, F. 104—105° (Zers.); Ausbeute 41%. — *Dimeres β-Cyclohexyläthylketen* (C<sub>10</sub>H<sub>16</sub>O)<sub>2</sub>, Kp.<sub>2</sub> 115—120°, n<sub>D</sub><sup>20</sup> = 1,4850; Ausbeute 18%. — *p-Nitrophenylhydrazon*, C<sub>32</sub>H<sub>42</sub>O<sub>4</sub>N<sub>6</sub>, F. 110—111° (Zers.); Ausbeute 53%. — *Dimeres γ-Cyclohexylpropylketen* (C<sub>11</sub>H<sub>18</sub>O)<sub>2</sub>, F. 16—17°, Kp.<sub>1</sub> 150—152°, n<sub>D</sub><sup>20</sup> = 1,4860; Ausbeute 25%. — *p-Nitrophenylhydrazon*, C<sub>34</sub>H<sub>46</sub>O<sub>4</sub>N<sub>6</sub>, F. 113—114° (Zers.); Ausbeute 44%. — *Dimeres δ-Cyclohexylbutylketen* (C<sub>12</sub>H<sub>20</sub>O)<sub>2</sub>, F. 33—35°, Kp.<sub>1</sub> 128—130°; Ausbeute 36%. — *p-Nitrophenylhydrazon*, C<sub>36</sub>H<sub>50</sub>O<sub>4</sub>N<sub>6</sub>, F. 84—85°; Ausbeute 57%; zers. sich beim längeren Trocknen. (J. Amer. chem. Soc. 71. 364—65. Januar 1949. Nashville 8, Tenn., Dep. of Chem., Tennessee A. u. I. State Coll.) 117.2040

Hans Herloff Inhoffen, Ferdinand Bohlmann und Käthe Bartram, *Synthesen in der Carotinoid-Reihe*. I. Kondensationen von β-Ionon und homologen Ketonen mit Oxalester. Die Kondensation von β-Ionon mit Oxalester im äquimol. Verhältnis mit NaOCH<sub>3</sub> in CH<sub>3</sub>OH gelingt nur bei tiefer Temp. (−70°) u. führt zu I. — Zur Darst. des Ketons III wurde β-Ionon mit Cyanessigsäure zum β-Jonylidencetonitril (II) kondensiert u. dieses mit CH<sub>3</sub>MgJ in Anisol umgesetzt. III gibt mit Oxalester den Methyl ester IV. Das nächst höhere Glied der Reihe wurde auf folgendem Wege bereitet: β-Ionon wurde mit γ-Bromcrotonsäure, zur β-Jonylidencrotonsäure (V) kondensiert, diese mit LiCH<sub>3</sub> zum Keton VI umgesetzt u. dieses schließlich mit Oxalester bei −70° zur Verb. VII aufgebaut. — Führt man die Kondensation von Oxalester mit 2 Mol β-Ionon in abs. Ae. aus, so erhält man das Tetraketon VIII bzw. seine Dienolform. VIII entsteht auch aus β-Ionon u. I. Die o-Diketon-Gruppierung wurde durch Bldg. des Chinoxalinderiv. IX nachgewiesen. III liefert unter diesen Bedingungen das Tetraketon X bzw. seine Dienolform. Die Übertragung dieser Rk. auf das Keton VI gelang jedoch nicht, ebensowenig die Kon-

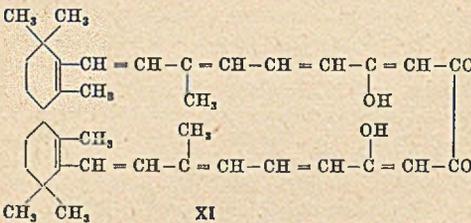
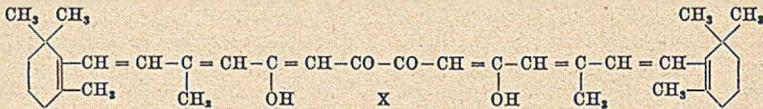
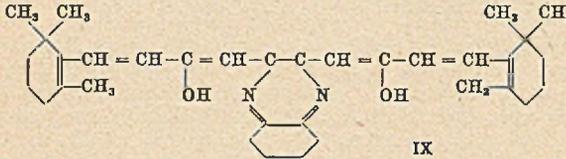


densation von VI mit VII. Erst bei Anwendung von NaNH<sub>2</sub> als Kondensationsmittel wurde das Tetraketon XI gewonnen. Dieses enthält bereits die ganze Kettenlänge des β-Carotins, es fehlen lediglich 2 seitenständige Methylgruppen. Die Absorptionskurven der neuen Oxalyl-Verb. werden im Original wiederge-

geben. In der Gruppe  $\text{RCOCO}\cdot\text{CH}_3$  hat das Anfangsglied der Reihe, der *Acetylbrenztraubensäureester*, ein einziges Maximum bei  $284 \mu\mu$ , das durch die  $-\text{COCOOR}$ -Gruppierung bedingt ist. Durch Hinzutreten von einer  $-\text{CH}=\text{CH}-$ Gruppe wird das Maximum um je



20–30  $\mu\mu$  nach längeren Wellen verschoben u. die Extinktion entsprechend erhöht. Aus diesem Verlauf der Absorptionskurven folgt, daß I, IV u. VII in den Enolformen vorliegen müssen. Anders liegen die Verhältnisse bei den Bis-Kondensationsprodd. VIII, X u. XI. Der o-Diketon-Gruppe entspricht ein Maximum bei



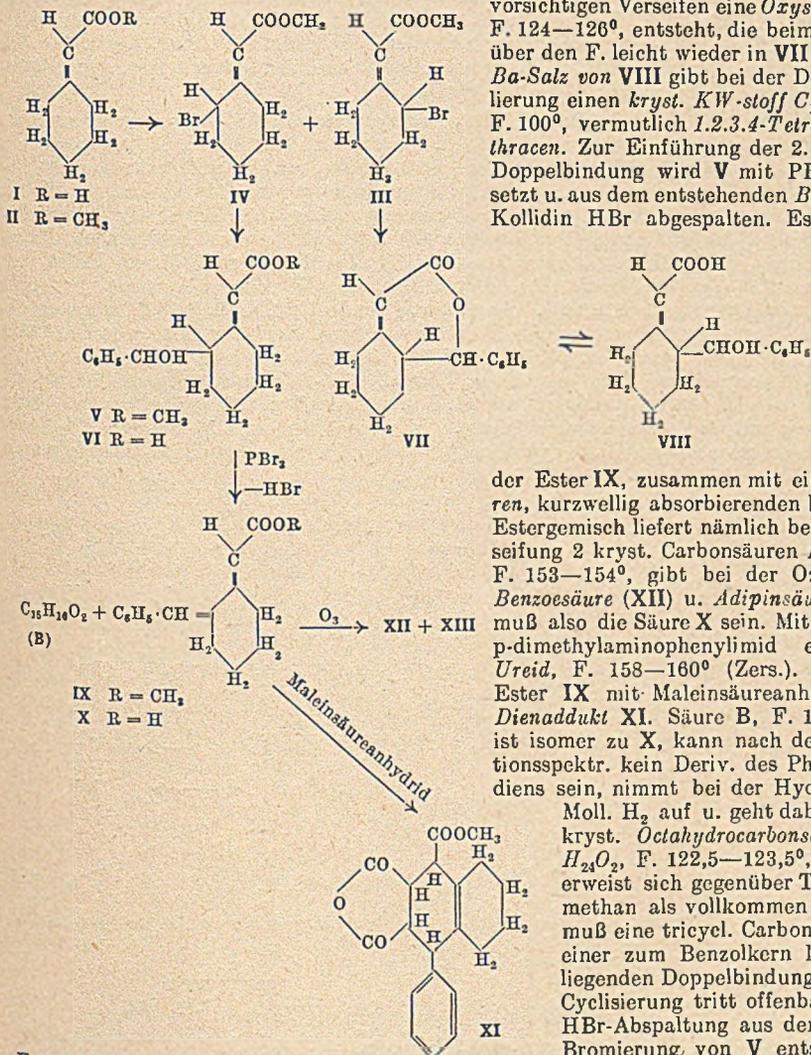
~280  $\mu\mu$ . Von den zu beiden Seiten dieser  $-\text{COCO}-$ Gruppe angegliederten konjugierten Doppelbindungssystemen kommt jedoch im wesentlichen nur das eine in der Verschiebung der Maxima nach längeren Wellen zur Wrkg. (im Einklang mit KARRER, Helv. chim. Acta 29. [1946.] 1836). Eine Verlängerung beider Ketten um je eine  $-\text{CH}=\text{CH}-$ Gruppe bewirkt eine Verschiebung des Maximums um je

~25  $\mu\mu$ . — Alle Verb. zeigen Solvatochromie: VII ist in Bzl. oder Ae. gelb, in Methanol orangegelb, in Essigsäure orangefarbt. Alle Spektren wurden daher in Ae.-Lsg. gemessen.

Versuche: *Monoacetonoxalester* (= *Acetylbrenztraubensäureäthylester*,  $\text{Kp.}_{12}$  101–103°. Absorptionsmaximum bei  $\lambda = 284 \mu\mu$ ;  $\epsilon = 7400$ ). — *Oxalyl-diaceton*, aus Methanol weiße Nadeln, F. 121–123°; Absorptionsmaximum bei  $\lambda = 324 \mu\mu$ ;  $\epsilon = 20000$ . — I,  $\text{C}_{16}\text{H}_{22}\text{O}_4$ : Zu einer auf  $-70^\circ$  gekühlten  $\text{NaOCH}_3$ -Lsg. in  $\text{CH}_3\text{OH}$  gibt man zuerst den Oxalester, wobei das Additionsprod. ausfällt, darauf das  $\beta$ -Jonon. Nun läßt man die Temp. langsam auf  $\sim 20^\circ$  steigen, wobei das Addukt in Lsg. geht u. das gelbe Enolat von I auskristallisiert. Aus A. hellgelbe Nadeln, F. 84°; Ausbeute 62%; Absorptionsmaximum bei  $\lambda = 360 \mu\mu$ ;  $\epsilon = 20000$ . —  $\beta$ -*Jonylidenacetonitril* (II), aus  $\beta$ -Jonon u. Cyanessigsäure in Essigsäure u. in Ggw. von  $\text{NH}_4$ -Acetat u. Acetamid 15 Stdn. bei 145–150° unter Abdest. von W. u. Essigester an einer WIDMER-Kolonnen. Gelbes Öl,  $\text{Kp.}_{0,001}$  110 bis 130°. — III, Gelbes Öl,  $\text{Kp.}_{0,01}$  105–130°, Reinigung mit GRAARDS Reagens u. durch Chromatographie in PaE. an  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ; *Semicarbazon*,  $\text{C}_{17}\text{H}_{27}\text{ON}_3$ , aus Methanol Nadeln, F. 165–166°; Absorptionsmaximum bei  $\lambda = 308 \mu\mu$ ,  $\epsilon = 27000$  (in A.). — IV,  $\text{C}_{19}\text{H}_{26}\text{O}_4$ , aus A. gelbbraune Nadeln, F. 135°; Ausbeute 37%. Absorptionsmaximum bei  $\lambda = 380 \mu\mu$ ;  $\epsilon = 32000$ . Gibt mit  $\text{SbCl}_5$  weinrote Färbung. — V,  $\text{C}_{17}\text{H}_{24}\text{O}_2$ , aus Aceton gelbe derbe Krystalle, F. 158–160°. Absorptionsmaximum bei  $\lambda = 324 \mu\mu$ ;  $\epsilon = 33500$  (A.). Aus den Mutterlaugen von V wurde eine isomere Säure vom F. 141–143° erhalten. Absorptionsmaximum bei  $\lambda = 323 \mu\mu$ ,  $\epsilon = 23750$  (A.). — *Keton* VI, Reinigung über das *Semicarbazon*,  $\text{C}_{19}\text{H}_{29}\text{ON}_3$ , aus Methanol gelbe Krystalle, F. 184–186°. Absorptionsmaximum bei  $\lambda = 342 \mu\mu$ ;  $\epsilon = 57500$  (A.). — VII,  $\text{C}_{21}\text{H}_{28}\text{O}_4$ , aus A. rote Nadeln, F. 110–111°; Ausbeute 50%. Absorptionsmaximum bei  $\lambda = 411 \mu\mu$ ;  $\epsilon = 47000$ . Gibt mit  $\text{SbCl}_5$  intensiv braunviolette Färbung. — *Tetraketon* VIII,  $\text{C}_{28}\text{H}_{38}\text{O}_4$ , aus 2 Mol  $\beta$ -Jonon u. 1 Mol Oxalester mit  $\text{NaOCH}_3$  in Ae. bei  $-15^\circ$ , dann 15 Min. bei  $\sim 20^\circ$ , schließlich 1 Stde. kochen, oder aus 1 Mol  $\beta$ -Jonon u. 1 Mol Mono- $\beta$ -jononoxalester in Ae. mit  $\text{NaNH}_2$ . Aus Essigester orangegelbe Krystalle, F. 155°; Ausbeute 26%. Absorptionsmaximum bei  $\lambda = 395 \mu\mu$ ;  $\epsilon = 50000$  u. bei  $285 \mu\mu$ ;  $\epsilon = 9500$ . Gibt mit  $\text{SbCl}_5$  intensive Violettfärbung. — *Chinoxalinderiv.* aus VIII (IX),  $\text{C}_{34}\text{H}_{42}\text{O}_2\text{N}_2$ , aus A. rote Krystalle vom F. 157 bis 158°. Absorptionsmaximum bei  $\lambda = 415 \mu\mu$ ;  $\epsilon = 46500$  u.  $324 \mu\mu$ ,  $\epsilon = 24500$ . — *Tetraketon* X,  $\text{C}_{34}\text{H}_{46}\text{O}_4$ , Darst. wie VIII; aus Essigester rote Nadeln, F. 183–184°; Ausbeute 22%. Absorptionsmaximum bei  $\lambda = 420 \mu\mu$ ;  $\epsilon = 63500$  u.  $285 \mu\mu$ ,  $\epsilon = 17500$ . Mit  $\text{SbCl}_5$  in Chlf. intensiv blaugrün; *Chinoxalinderiv.* von X,  $\text{C}_{40}\text{H}_{50}\text{O}_2\text{N}_2$ , aus Essigester

rote Nadeln, F. 159—160°. Absorptionsmaximum bei  $\lambda = 450 \mu$ ;  $\epsilon = 60000$  u.  $338 \mu$ ,  $\epsilon = 33500$ . — *Tetraketon XI*, C<sub>28</sub>H<sub>50</sub>O<sub>4</sub>, aus 2 Mol VI u. 1 Mol Oxalester mit NaNH<sub>2</sub> in Ae.; aus viel Essigester dunkelrote Krystalle, F. 194°. Absorptionsmaximum bei  $\lambda = 450 \mu$ ,  $\epsilon = 86000$ : mit SbCl<sub>3</sub> in Chlf. intensiv blaugrün. (Liebigs Ann. Chem. 561. 13—26. 8/11. 1948. Braunschweig, TH.) 167.2057

H. Schmid und P. Karrer, *Darstellung und einige Umsetzungen des 2-Bromcyclohexylden-essigsäureesters*. Als Beispiel von Derivv. des Cyclohexans, die in 1- u. 2-Stellung semicycl. Doppelbindungen aufweisen, wurde *2-Bromcyclohexyldenessigsäure (X)* synthetisiert. *Cyclohexyldenessigsäuremethylester (II)*, aus der freien Säure (I) u. Diazomethan gewonnen, ließ sich mit Bromsuccinimid zu einem Gemisch, das hauptsächlich aus *cis-2-Bromcyclohexyldenessigsäuremethylester (III)* u. dem *trans-Ester (IV)* besteht, umsetzen. Durch REFORMATZKY-Rk. des Estergemisches mit Zn u. Benzaldehyd *trans-2-Oxybenzylcyclohexyldenessigsäuremethylester (V)*, Kp. 106,5°, (freie Säure VI vom F. 158°) u. eine Verb. C<sub>15</sub>H<sub>16</sub>O<sub>2</sub>, F. 155°, der die Formel VII zukommen muß, da beim vorsichtigen Verseifen eine *Oxysäure VIII*, F. 124—126°, entsteht, die beim Erhitzen über den F. leicht wieder in VII übergeht. *Ba-Salz von VIII* gibt bei der Decarboxylierung einen *kryst. KW-stoff C<sub>14</sub>H<sub>14</sub>* vom F. 100°, vermutlich *1.2.3.4-Tetrahydroanthracen*. Zur Einführung der 2. semicycl. Doppelbindung wird V mit PBr<sub>3</sub> umgesetzt u. aus dem entstehenden *Bromid* mit Kollidin HBr abgespalten. Es entsteht



der Ester IX, zusammen mit einer *isomeren*, kurzweilig absorbierenden *Verb.*; das Estergemisch liefert nämlich bei der Verseifung 2 kryst. Carbonsäuren A u. B. A, F. 153—154°, gibt bei der Ozonisation *Benzoessäure (XII)* u. *Adipinsäure (XIII)*, muß also die Säure X sein. Mit Carbo-dip-dimethylaminophenylimid ein bas. *Ureid*, F. 158—160° (Zers.). Aus dem Ester IX mit Maleinsäureanhydrid ein *Dienaddukt XI*. Säure B, F. 150—151°, ist isomer zu X, kann nach dem Absorptionsspektr. kein Deriv. des Phenylbutadiens sein, nimmt bei der Hydrierung 4 Moll. H<sub>2</sub> auf u. geht dabei in eine kryst. *Octahydrocarbonsäure C<sub>15</sub>H<sub>24</sub>O<sub>2</sub>*, F. 122,5—123,5°, über. Sie erweist sich gegenüber Tetranitromethan als vollkommen gesätt. u. muß eine tricycl. Carbonsäure mit einer zum Benzolkern konjugiert liegenden Doppelbindung sein. Die Cyclisierung tritt offenbar bei der HBr-Abspaltung aus dem bei der Bromierung von V entstehenden

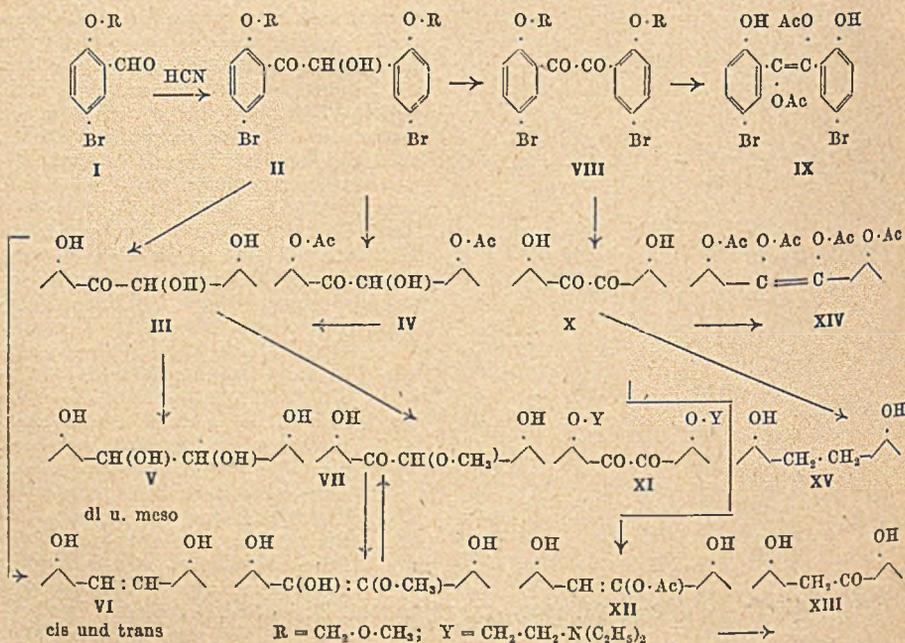
Ester ein. (Helv. chim. Acta 31. 1067—74. 15/6. 1948. Zürich, Univ., Chem. Inst.) 320.2107

David T. Mowry, Joachim Dazzi, Mary W. Renoll und Robert W. Shortridge, *Vinylaromatische Verbindungen*. V. Mitt. *o*-, *m*- und *p*-Isopropenylbiphenyle. (Zv. vgl. C. 1947.

1562.) Synth. durch Wasserabspaltung aus den entsprechenden Dimethylxenylcarbinolen.  
 — Versuche: *o*-Aminobiphenyl (I)  $\xrightarrow{\text{Sandmeyer-Rk.}}$  *o*-Jodbiphenyl, Kp.<sub>g</sub> 145—147°,  $\rightarrow$   
 GRIGNARD-Verb.  $\xrightarrow{\text{Aceton}}$  Dimethyl-*o*-xenylcarbinol, F. 69,5—70,5°,  $\xrightarrow{-\text{H}_2\text{O}}$  (über Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)  
*o*-Isopropenylbiphenyl, Kp.<sub>2</sub> 107—109°. — *p*-Acetylbiphenyl + CH<sub>3</sub>MgBr  $\rightarrow$  Dimethyl-  
*p*-xenylcarbinol, F. 92—98°  $\xrightarrow{-\text{H}_2\text{O}}$  *p*-Isopropenylbiphenyl, F. 119—119,5°. — I  $\rightarrow$  *m*-Brom-  
 biphenyl (HUBER u. Mitarbeiter, J. Amer. chem. Soc. 68, [1946.] 1109)  $\rightarrow$  GRIGNARD-Verb.  $\rightarrow$   
 Dimethyl-*m*-xenylcarbinol  $\xrightarrow{-\text{H}_2\text{O}}$  *m*-Isopropenylbiphenyl, Kp.<sub>12</sub> 160—161°. (J. Amer. chem.  
 Soc. 70. 1916—17. Mai 1948. Dayton, O., Monsanto Chemical Co., Central Res. Lab.)  
 320.2370

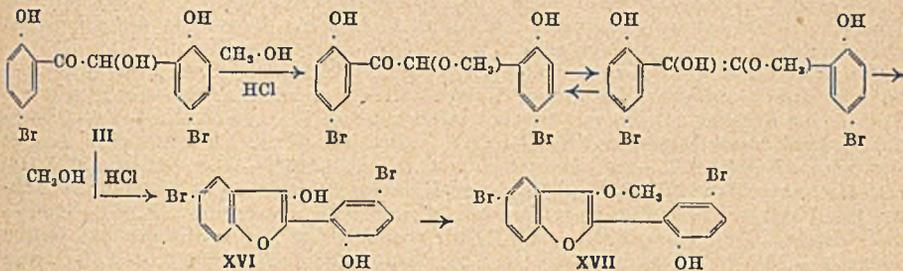
Elmer E. Fleck, Herstellung des  $\alpha,\alpha,\alpha',4,4'$ -Pentachlordibenzyls, eines Isomeren von DDT. Chlorierung von *cis*- $\alpha,\alpha,4,4'$ -Trichlorstilben in CCl<sub>4</sub> bei n. Temp. ergibt *dl*- $\alpha,\alpha,\alpha',4,4'$ -Pentachlordibenzyl (I), F. 97—98°. Bei Behandlung mit 0,1 n alkoh. NaOH am Rückfluß oder mit katalyt. Mengen von FeCl<sub>3</sub> entsteht unter HCl-Abspaltung *cis*- $\alpha,\alpha',4,4'$ -Tetrachlorstilben, F. 166—167°. Hieraus durch Chlorierung in CCl<sub>4</sub>  $\alpha,\alpha,\alpha',\alpha',4,4'$ -Hexachlordibenzyl, F. 191—192°. — I hat geringe insekticide Wirkung. (J. Amer. chem. Soc. 70. 2173. Juni 1948. Beltsville, Md., U. S. Dep. of Agriculture, Agricultural Res. Administration, Bureau of Entomol. and Plant Quarantine.)  
 320.2392

Jacob Finkelstein und Seymour Linder, Die Synthese von 5,5'-Dibromsalicyl und verwandten Verbindungen. Der dem von KUHN u. Mitarbeitern (C. 1944. I. 928) dargestellten 5,5'-Dibrom-2,2'-dioxybenzyl zugeschriebene chemotherapeut. Befund konnte nicht bestätigt werden. Vff. beschreiben die Synth. einer Reihe verwandter Verbh., von denen keine in vivo akt. ist. Das aus 5-Brom-2-methoxymethoxybenzaldehyd (I) dargestellte 5,5'-Dibrom-2,2'-bis-[methoxymethoxy]-benzoin (II) liefert bei kurzem Erhitzen mit Essigsäure + H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 5,5'-Dibrom-2,2'-dioxybenzoin (III); bei längerem Erhitzen bildet sich 5,5'-Dibrom-2,2'-diacetoxybenzoin (IV). Durch Red. von III mit Na-Amalgam in feuchtem Ae. nach IRVINE u. WEIR (J. chem. Soc. [London] 91, [1907.] 1385) konnten die *d.l.* u. *meso*-Formen des Hydrobenzoin V erhalten werden. Nach der Meth. von BALLARD u. DEHN (J. Amer. chem. Soc. 54, [1932.] 3970) wurden die beiden Isomeren des 5,5'-Dibrom-2,2'-dioxystilbens (VI) gewonnen. Verss., 5,5'-Dibrom-2,2'-dioxy- $\alpha,\beta$ -diphenyläthan (XV) aus III mit Zn-Amalgam in verd. HCl darzustellen, führten bei nachfolgender Behandlung mit Methanol zu einer Verb., die vermutlich als 5,5'-Dibrom-2,2'-dioxy-methoxybenzoinmonohydrat (VII) aufzufassen ist. Die Stellung der CH<sub>3</sub>O-Gruppe wurde

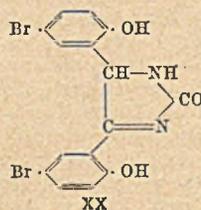
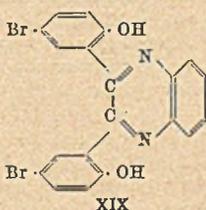
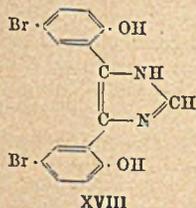


durch die negative Rk. der Verb. gegen FEHLINGSCHE Lsg. angenommen. Zum Vgl. wurde versucht, VII auf anderem Wege zu erhalten. Nach IRVINE (J. chem. Soc.

[London] 1901. 670) wurde HCl ohne Kühlung in eine Lsg. von III in Methanol geleitet. Die erhaltene Verb. war alkalilösl. u. red. nicht FEHLINGSche Lösung. Die empir. Formel C<sub>15</sub>H<sub>10</sub>O<sub>3</sub>Br<sub>2</sub> enthält 1 Mol. H<sub>2</sub>O weniger als die erwartete Verb. C<sub>15</sub>H<sub>12</sub>O<sub>4</sub>Br<sub>2</sub>, so daß zu vermuten ist, daß Ringschluß zu 5-Brom-3-methoxy-2-[5'-brom-2'-oxyphenyl]-cumaron (XVII) erfolgt ist entsprechend folgendem Schema:



Beim Behandeln von VII mit HCl ohne Kühlung entsteht an Stelle von XVII eine Verb. vom F. 119—121° von derselben empir. Zus. wie VII, die mit FEHLINGScher Lsg. nicht reagiert. Wahrscheinlich ist VII die cis- u. die Verb. vom F. 119—121° die trans-Form des 5.5'-Dibrom-2.2'-dioxy-methoxybenzoin. Es ist ohne Zweifel, daß die Umwandlung der cis- in die trans-Form rascher vonstatten geht als der Ringschluß. Behandelt man III mit HCl in Methanol bei —15 bis +10°, so entsteht eine Verb., die alkalilösl. ist, die mit FEHLINGScher Lsg. positiv reagiert u. der auf Grund ihrer Analyse die Konst. des un-methylierten Cumarons XVI zukommt. Ferner wurde gefunden, daß XVI auch aus II mit HCl in Methanol bei 0° erhalten werden kann. Die Bldg. von XVII verläuft wahrscheinlich über XVI, denn das Methoxybenzoin läßt sich nicht cyclisieren. Das gewünschte Diphenyläthanderiv. XV bildet sich bei der Red. von 5.5'-Dibrom-2.2'-dioxybenzil (X) mit Zn + konz. HCl in Äthylalkohol. 5.5'-Dibrom-2.2'-bis-[methoxymethoxy]-benzoin (II) läßt sich mit FEHLINGScher Lsg. zu 5.5'-Dibrom-2.2'-bis-[methoxymethoxy]-benzil (VIII) oxydieren. VIII gibt bei der reduktiven Acetylierung unter 40° 5.5'-Dibrom-2.2'-dioxy- $\alpha,\alpha'$ -diacetoxystilben (IX). Durch Hydrolyse von VIII mit 15%ig. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> in heißem Eisessig erhält man 5.5'-Dibrom-2.2'-dioxybenzil (5.5'-Dibromsalicyl) (X), das mit dem von KUHN (l. c.) beschriebenen Prod. ident. ist. Da es wünschenswert erschien, eine verwandte Verb. mit bas., wasserlösl. Gruppen darzustellen, wurde 5.5'-Dibrom-2.2'-bis-[ $\beta$ -diäthylaminoäthoxy]-benzil (XI) synthetisiert. Durch reduktive Acetylierung von X nach THIELE (Liebigs Ann. Chem. 306, [1899.] 142) ist 5.5'-Dibrom-2.2'-dioxy- $\alpha$ -acetoxystilben (XII) darstellbar u. daraus durch Hydrolyse mit 10%ig. NaOH 5.5'-Dibrom-2.2'-dioxydesoxybenzoin (XIII) erhältlich. Durch Abänderung der Reduktions-Acetylierungsmeth. konnte X in 5.5'-Dibrom-2.2'- $\alpha,\alpha'$ -tetraacetoxystilben (XIV) übergeführt werden. Als weitere Verbb. von möglicherweise chemotherapeut. Interesse wurden 4.5-Bis-[5'-brom-2'-oxyphenyl]-imidazol (XVIII) aus X nach der verbesserten Meth. von DAVIDSON u. Mitarbeitern (J. org. Chemistry 2, [1937.] 319), 2.3-Bis-[5'-brom-2'-oxyphenyl]-chinoxalin (XIX) aus X u. o-Phenylendiamin u. 4.5-Bis-[5'-brom-2'-oxyphenyl]-glyoxalon (XX) aus III dargestellt. Ausführliche Angaben über Toxizität, chemotherapeut. Aktivität in vivo u. baktericide Wrkg. der beschriebenen Verbb. gegen Streptococci, Pneumococci, Staph. aureus, E. coli u. E. typhosa vgl. Original!



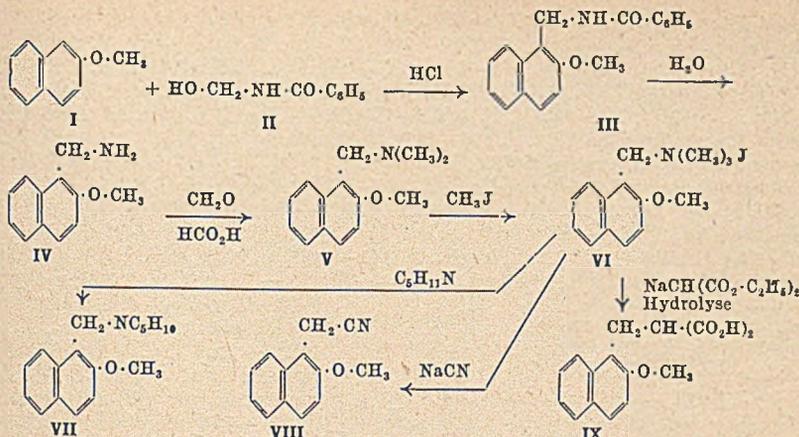
Versuche: 5-Brom-2-[methoxymethoxy]-benzaldehyd (I), C<sub>9</sub>H<sub>9</sub>O<sub>3</sub>Br, aus 5-Brom-2-oxybenzaldehyd u. Chlormethyläther in Toluol in Ggw. von Na-Methylat bei 0—10° u. nachfolgendem Erhitzen des Reaktionsgemisches zum Sieden, gelbes Öl, Kp.<sub>5</sub> 152—154° — 5.5'-Dibrom-2.2'-bis-[methoxymethoxy]-benzoin (II), C<sub>18</sub>H<sub>16</sub>O<sub>6</sub>Br<sub>2</sub>, beim Kochen von I mit KCN in verd. A., Krystalle aus Methanol, F. 89—91°. — 5.5'-Dibrom-2.2'-dioxybenzoin (III), C<sub>14</sub>H<sub>10</sub>O<sub>4</sub>Br<sub>2</sub>, beim Erhitzen von II mit Essigsäure u. 15%ig. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> auf dem Wasserbad, Krystalle aus Bzl., F. 146—146.5° — 5.5'-Dibrom-2.2'-dioxydihydrobenzoin,

(V),  $C_{14}H_{12}O_4Br_2$ , aus III bei der Red. mit 3,3%ig. Na-Amalgam in feuchtem Ae. in  $CO_2$ -Strom bei pH 8 (oder geringer); *dl(racem.)-Form* (?), Krystalle aus Aceton + Skellysolve B, F. 225—229°. *meso-Form*, Krystalle aus Bzl., F. 155—156°. — 5.5'-*Dibrom-2.2'-dioxystilben* (VI),  $C_{14}H_{10}O_2Br_2$ , aus III bei der Red. mit Zn-Amalgam u. konz. HCl in A. bei 15°; *trans-Form*, Krystalle aus Xylol, F. 201—202°; *cis-Form*, Krystalle aus Bzl., F. 169—173°. — 5.5'-*Dibrom-2.2'-dioxy-methoxybenzoin* (VII),  $C_{15}H_{12}O_4Br_2$ , aus III beim Kochen mit Zn-Amalgam u. verd. HCl u. nachfolgendem Behandeln des grünlichen, glasigen Reaktionsprod. mit Methanol, Krystalle (Monohydrat) aus Xylol, F. 173—175°. — 5.5'-*Dibrom-2.2'-diacetoxybenzoin* (IV),  $C_{18}H_{14}O_6Br_2$ , aus II beim Erwärmen mit Eisessig + 15%ig.  $H_2SO_4$  auf dem Wasserbad, Krystalle aus Methanol, F. 199—201°; gibt mit  $FeCl_3$  keine Färbung; liefert mit 10%ig. NaOH auf dem Wasserbad III. — 5.5'-*Dibrom-2.2'-bis-[methoxymethoxy]-benzil* (VIII),  $C_{18}H_{16}O_6Br_2$ , aus II u. FEHLINGScher Lsg. in wss. alkoh. KOH bei 75—80°, Krystalle aus A., F. 115—116°. — 5.5'-*Dibrom-2.2'-dioxy- $\alpha$ '-diacetoxystilben* (IX),  $C_{18}H_{14}O_6Br_2$ , aus VIII beim Behandeln mit Zn-Staub u. Acetanhydrid in mit HCl gesätt. Essigsäure bei 30°, Krystalle aus Butanol, F. 121—124°. — 5.5'-*Dibrom-2.2'-dioxybenzil* (X),  $C_{14}H_8O_4Br_2$ , aus VIII bei der Hydrolyse mit heißem Eisessig + 15%ig.  $H_2SO_4$ , Krystalle aus A., F. 209—210°; Ausbeute 95%. — 5.5'-*Dibrom-2.2'-dioxydiphenyläthan* (XV),  $C_{14}H_{12}O_2Br_2$ , aus X bei der Red. mit Zink + konz. HCl in sd. A., Krystalle aus Bzl., F. 172—173. — 5.5'-*Dibrom-2.2'-bis-[ $\beta$ -diäthylaminoäthoxy]-benzil* (XI),  $C_{26}H_{34}O_4N_2Br_2$ , aus dem Na-Salz von X beim Kochen mit  $\beta$ -Diäthylaminohydrochlorid in Toluol, gelbe Krystalle aus Skellysolve B, F. 84—86°.  $C_{26}H_{34}O_4N_2Br_2 \cdot 2HCl$ , Krystalle aus Isopropylalkohol, F. 195—196°. — 5.5'-*Dibrom-2.2'- $\alpha$ '-tetraacetoxystilben* (XIV),  $C_{22}H_{18}O_8Br_2$ , aus X beim Behandeln mit Zn-Staub u. Acetanhydrid in mit HCl gesätt. Essigsäure bei 30—40°, Krystalle aus Butanol, F. 155—157°. — 5.5'-*Dibrom-2.2'-dioxy- $\alpha$ -acetoxystilben* (XII),  $C_{16}H_{12}O_4Br_2$ , bei langsamer Zugabe von konz.  $H_2SO_4$  + Essigsäure zu einer Suspension von X in Acetanhydrid unter Kühlung u. nachfolgendem Versetzen des Reaktionsgemisches mit Zn-Staub bei 30—40°, Krystalle aus Butanol, F. 145—146°. — 5.5'-*Dibrom-2.2'-dioxydesoxybenzoin*,  $C_{14}H_{10}O_3Br_2 \cdot 0,5 H_2O$ , aus XII beim Erwärmen mit 10%ig. NaOH auf dem Wasserbad, Krystalle aus Bzl., F. 209 bis 211°. — 5-Brom-3-methoxy-2-[5'-brom-2'-oxyphenyl]-cumaron (XVII),  $C_{15}H_{10}O_3Br_2$ , aus III beim Behandeln mit methylalkoh. HCl ohne Kühlung, Krystalle aus Methanol, F. 103 bis 104°. — 5-Brom-3-oxo-2-[5'-brom-2'-oxyphenyl]-cumaron (XVI),  $C_{14}H_8O_3Br_2$ , beim Sättigen einer Lsg. von III oder II in Methanol mit HCl bei —15° bzw. —25°, Krystalle aus Toluol, F. 158—159°. — *trans-5.5'-Dibrom-2.2'-dioxy- $\alpha$ -methoxybenzoin*,  $C_{15}H_{12}O_4Br_2 \cdot H_2O$ , beim Sättigen einer Lsg. der *cis-Form* in Methanol mit HCl ohne Kühlung u. nachfolgendem Erhitzen zum Sieden, Krystalle aus Methanol, F. 119—121°. — 4.5-Bis-[5'-brom-2'-oxyphenyl]-imidazol (XVIII),  $C_{15}H_{10}O_2N_2Br_2$ , aus X beim Kochen mit Hexamethylenetetramin u. Ammoniumacetat in Eisessig, Krystalle aus verd. A., F. 235—237°. — 2.3-Bis-[5'-brom-2'-oxyphenyl]-chinoxalin (XIX),  $C_{20}H_{12}O_2N_2Br_2$ , aus X beim Kochen mit o-Phenylendiamin in Eisessig, Krystalle aus Bzl., F. 216—219°; bildet kein Hydrochlorid. — 4.5-Bis-[5'-brom-2'-oxyphenyl]-glyoxalon (XX),  $C_{15}H_{10}O_3N_2Br_2$ , beim Kochen von III mit Harnstoff in Eisessig, Krystalle aus wss. Pyridin, F. 272—273°. (J. Amer. chem. Soc. 71. 1010—15. März 1949. Nutley, N. J., Hoffmann-La Roche, Inc., Res. Labor.)

117.2534

H. R. Snyder und James H. Brewster, *Amin-Austauschreaktionen bei  $\alpha$ -Dimethylaminomethyl- $\beta$ -methoxynaphthalin*.  $\alpha$ -Dimethylaminomethyl- $\beta$ -naphthol besitzt eine labile Aminogruppe, die leicht durch einen aktivierten arom. Kern durch eine CN-Gruppe oder durch einen anderen Aminrest ersetzt werden kann. Da angenommen werden muß, daß bei den Aminaustausch-Rkk. von MANNICH-Basen zuerst Eliminierung der  $NH_2$ -Gruppe erfolgt, erschien es wünschenswert,  $\alpha$ -Dimethylaminomethyl- $\beta$ -methoxynaphthalin (V) u. sein Methyljodid darzustellen u. an diesen Verb. die Umsetzungs-Rkk. zu studieren. Im Gegensatz zu 1-Methylindol versagt die MANNICH-Rk. bei  $\beta$ -Methoxynaphthalin (I). Die Darst. von V gelang nach folgendem auf Seite 527 abgedruckten Schema:  $\alpha$ -Aminomethyl- $\beta$ -methoxynaphthalin (IV) entsteht bei der Hydrolyse von  $\alpha$ -Benzaminomethyl- $\beta$ -methoxynaphthalin (III) mit heißer 20%ig. NaOH. Die Beständigkeit von IV gegen Alkalilauge steht in bemerkenswertem Gegensatz zu dem Verh. von Naphthol-MANNICH-Basen. Das tert. Amin (V) ist ebenfalls gegen Alkali beständig, es ist destillierbar u. liefert ein Methyljodid. Umsetzungsverss. von V mit Piperidin, Piperidinacetat, NaCN in verd. A. oder mit Malonester in Ggw. von NaOH verliefen negativ. Das quaternäre Salz reagiert mit den genannten Reagenzien unter Bldg. von VII, VIII u. IX.

Versuche:  $\alpha$ -Benzaminomethyl- $\beta$ -methoxynaphthalin (III),  $C_{18}H_{17}O_2N$ , beim Leiten eines raschen Stromes von HCl in eine Mischung von  $\beta$ -Methoxynaphthalin (I) u. N-Oxymethylbenzamid (II) in Methanol bei 30—40° u. nachfolgendem Kochen des Reaktionsprod. mit Methanol, Krystalle aus A., F. 153,5—154°; Ausbeute 97%. —



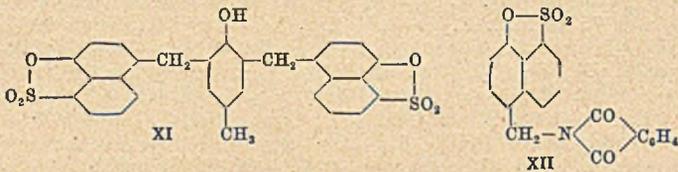
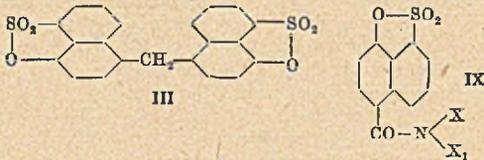
*α*-Aminomethyl-*β*-methoxynaphthalin (IV), C<sub>12</sub>H<sub>13</sub>ON, aus III beim Kochen mit wss.-alkoh. NaOH, Krystalle aus 75%ig. A., F. 68–69°; Kp.<sub>1</sub> 141–142°; Ausbeute 96%. Pikrat, C<sub>12</sub>H<sub>13</sub>ON·C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>O<sub>7</sub>N<sub>3</sub>, Krystalle aus 95%ig. A., F. 197–198°. — *α*-Dimethylaminomethyl-*β*-methoxynaphthalin (V), C<sub>14</sub>H<sub>17</sub>ON, aus IV, 40%ig. Formalin u. HCO<sub>2</sub>H, Kp.<sub>2</sub> 146–150°, n<sub>D</sub><sup>20</sup> = 1,6002; Ausbeute 60%. Pikrat, C<sub>14</sub>H<sub>17</sub>ON·C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>O<sub>7</sub>N<sub>3</sub>, hellgelbe Plättchen aus A., F. 164–165°. Methyljodid (VI), C<sub>15</sub>H<sub>20</sub>ONJ, F. 158–159°. — *α*-Piperidinomethyl-*β*-methoxynaphthalin (VII), C<sub>17</sub>H<sub>21</sub>ON, aus VI beim Kochen mit Piperidin, Krystalle aus verd. A., F. 65–66°; Ausbeute 47%. — [2-Methoxynaphthyl-(1)]-acetonitril (VIII), beim Erwärmen von VI mit NaCN in W. u. Erhitzen des vom W. befreiten Reaktionsprod. im Metallbad auf 140–250°, hellgelbe Krystalle aus 50%ig. wss. Aceton, F. 111,5–112,5°; Ausbeute 43,5%. — 2-Methoxynaphthalinessigsäure-(1), F. 208 bis 209°. — [2-Methoxynaphthyl-(1)-methyl]-malonsäure (IX), C<sub>15</sub>H<sub>14</sub>O<sub>5</sub>, beim Erhitzen von VI mit Na-Malonester in absol. Diäthylcarbitol (Diäthylenglykolmonoäthyläther, C<sub>6</sub>H<sub>14</sub>O<sub>3</sub>) auf 120–160° u. Verseifung des entstandenen Esters mit wss.-alkoh. NaOH auf dem Wasserbad. Mikrokrystalle aus 10%ig. A., F. 158–159°, Zers.; Ausbeute 61%. — *β*-[2-Methoxynaphthyl-(1)]-propionsäure, C<sub>14</sub>H<sub>14</sub>O<sub>3</sub>, aus IX beim Kochen mit Pyridin, Nadeln aus 10%ig. A., F. 131–132°. (J. Amer. chem. Soc. 71. 1058–60. März 1949. Urbana, Ill., Univ., Noyes Chem. Labor.)

117.2678

Guido Schetty, *Naphthalinderivate*. III. Mitt. Über die Halogenmethylierung von 1.8-Naphtholsulfon. (II. vgl. C. 1948. I. 320) 1.8-Naphtholsulfon (I) läßt sich durch Behandlung mit Paraformaldehyd in Eisessig bei Ggw. von ZnCl<sub>2</sub> u. überschüssigem HCl (Temp. 70–80°) in 4-Halogenmethyl-1.8-naphtholsulfone überführen. In Abwesenheit von ZnCl<sub>2</sub> geht die Rk. nicht einmal spurenhaf. 4-Chlormethyl-1.8-naphtholsulfon (II) kondensiert sich mit I in Ggw. von ZnCl<sub>2</sub> leicht zu Dinaphthylmethan-4.5.4'.5'-disulfon (III), u. zwar um so leichter, je geringer das p<sub>H</sub> ist. II u. 4-Brommethyl-1.8-naphtholsulfon (IV) haben gleichen F. u. ergeben auch keine Misch-F.-Erniedrigung. — II kann mit Zn u. Eisessig zu 4-Methyl-1.8-naphtholsulfon (V) red. u. dieses zu 4-Methyl-1.8-naphtholsulfonsäure verseift werden; hieraus mit Na-Amalgam 4-Methyl-1-naphthol. Die Halogenatome von II u. IV lassen sich gegen andere Substituenten austauschen, die entstehenden Prodd. zu den entsprechenden 1.8-Naphtholsulfonsäuren versetzen u. diese in Beizenazofarbstoffe u. Cr-Komplexe überführen. — Die durch die Gruppierung —CH<sub>2</sub>X (X = H, Alkyl, Aryl) substituierten Naphtholsulfone reagieren im Gegensatz zu I u. in 4-Stellung durch Ketogruppen substituierten 1.8-Naphtholsulfonen mit kaltem, wss. NH<sub>4</sub>OH nicht unter Bldg. von 1.8-Naphtholsulfamiden.

Versuche: II, F. 144,5–145,5°. — IV, aus I u. HBr, F. 145–146°. — V, F. 162°. — Aus 0,3 Mol II u. 0,315 Mol *p*-toluolsulfinsäurem Na in W. 1.8-Naphtholsulfon-4-*ω*-methan-(4'-methylphenyl)-sulfon, F. 215,5–216°. — Aus II durch 3std. Kochen mit W. 4-Methyl-1.8-naphtholsulfon (VII), F. 143–144°. — Oxydation von VII mit CrO<sub>3</sub> in Eisessig zu 4-Aldehydo-1.8-naphtholsulfon (VIII), F. 213–214°; Phenylhydrazon, F. 175,5 bis 176,5°. — Weitere Oxydation von VIII mit CrO<sub>3</sub> in Eisessig führt zu 1.8-Naphtholsulfon-4-carbonsäure, F. 263–264°; durch Alkalien, auch Säuren sehr leicht zu 1-Naphthol-8-sulfonsäure-4-carbonsäure verseifbar, die bei Kuppelung mit Phenyl diazoniumchlorid unter Verlust von CO<sub>2</sub> 2,4-Bis-phenylazo-1.8-naphtholsulfonsäure gibt. Die Amide kuppeln wieder n. in o-Stellung zur OH-Gruppe unter Beibehaltung des 4-ständigen Substituenten. — 1.8-Naphtholsulfon-4-carbonsäurechlorid, F. 173–174°. Hieraus folgende Amide

der allg. Formel IX: X = H, X<sub>1</sub> = CH<sub>3</sub>, F. 255—256°; X = C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, X<sub>1</sub> = C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, F. 156 bis 158°; X = H, X<sub>1</sub> = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, F. 273—275°; X = H, X<sub>1</sub> = o-Tolyl, F. 242,5—243,5°; X = H, X<sub>1</sub> = α-Naphthyl, F. 293—294°; X = H, X<sub>1</sub> = β-Naphthyl, F. 272,5—273,5°; X = CH<sub>3</sub>, X<sub>1</sub> = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, F. 147—148° (auch aus Phenylmethylcarbamidchlorid u. I her gestellt); X = C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, X<sub>1</sub> = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, F. 169,5—170,5°. — Aus II u. Bzl. in Ggw. von AlCl<sub>3</sub>, 4-Benzyl-1.8-naphtholsulfon (X), F. 110—111° (Behandlung mit KOH führt zu 4-Benzyl-1.8-naphtholsulfonsäure-mono-K-Salz; hieraus mit POCl<sub>3</sub> X). — Aus II u. p-Kresol 4-(2'-Oxy-5'-methyl)-benzyl-1.8-naphtholsulfon, F. 174—176° (Acetylderiv., F. 176—178°) u. die Verb. XI, F. 290° Zers.; Acetylderiv., F. 251—253°. — Aus II u. Phenol 4-(4'-Oxy)-benzyl-1.8-naphtholsulfon, F. 89—91° (Acetylderiv., F. 124—125°); ferner 4-(2'-Oxy)-benzyl-1.8-naphtholsulfon, F. 187—189° (Acetylderiv., F. 141—142°) u. eine Verb. (64% C, 3,88% H, 9,11% S), F. 228—231° (Acetylderiv., F. 196—198°). — Aus II u. 2,4-Dimethylphenol



aufgespalten. — Sultonringsspaltung trat auch bei der Kondensation mit Alkaliacetat, -sulfiten, -phenolaten u. Na-Malonester auf. (Helv. chim. Acta 31. 1229—39. 2/8. 1948. Basel, J. R. Geigy AG., Farbstoffabteilung.)

N-Chlormethylphthalimid in Ggw. von AlCl<sub>3</sub> u. 1,2,4-Trichlorbenzol XII, F. 252—253°. Bei der Kondensation von II mit Phthalimid-K wurde der Sultonring

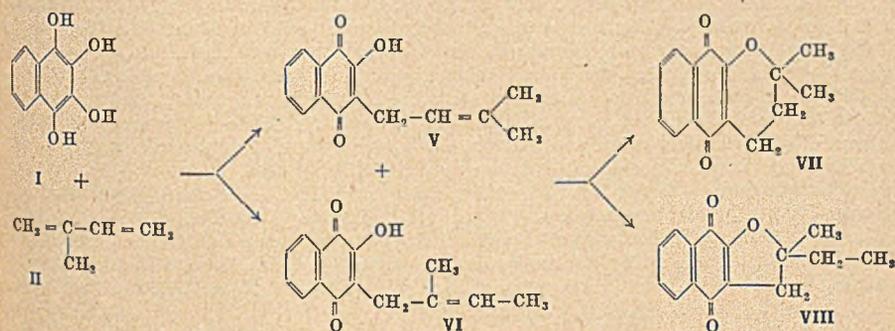
C. J. P. Spruit, Carbonylsubstituierte Naphthochinone. II. Mitt. Ketone vom Typus C<sub>10</sub>H<sub>7</sub>O<sub>2</sub>·COCH<sub>2</sub>R. (I. vgl. Recueil Trav. chim. Pays-Bas 66. [1947.] 655) 1,2-Dioxy-naphthyl-3-chlormethylketon (I) u. 3-Oxymethylketon (II) wurden aus 1,2-Dioxy-3-naphthoesäure (VII) nach der Diazoketonmeth. bereitet. II zeigte nicht die erwartete Neigung zur Bldg. von 7-Oxy-5,6-benzocumaron-3-on (III), sondern gab auch mit Essigsäureanhydrid nur ein Triacetat, F. 95°. III durch Kochen von I mit Pyridin herzustellen, gelang nicht; vielmehr entstand eine N-haltige Verb. unbekannter Zusammensetzung. — Für die Herst. der isomeren Verb. 1,4-Dioxy-naphthyl-2-oxymethylketon (IV) u. 2-chlormethylketon (V) empfahl sich die Anwendung des Diazoketonverf. auf 1,4-Dioxy-2-naphthoesäure nicht, weil in dieser Verb. nur eine OH-Gruppe acetylierbar ist. Es wurden daher verschiedene andere Verff. (FRIEDEL-CRAFTS-Rk. von 1,4-Dimethoxynaphthalin (IX) mit Cl·CH<sub>2</sub>·CO·Cl (X); HOUBEN-HOESCH-Rk. zwischen Naphthohydrochinon (XII) u. Cl·CH<sub>2</sub>·CN (XIII) usw.) versucht. Ein brauchbarer Weg zur Herst. von 1,4-Diacetoxynaphthyl-2-brommethylketon (VI) ist die photochem. Bromierung von 1,4-Diacetoxynaphthyl-2-methylketon (XIV). Aus VI mit Essigsäure u. Ag-Acetat 1,4-Diacetoxynaphthyl-2-acetoxymethylketon (XV) u. 1-Oxy-4-acetoxynaphthyl-2-acetoxymethylketon (XVI). Verseifung von VI zu IV. — Aus 1,3,4-Triacetoxy-2-acetylnaphthalin, F. 135—136°, mit Br<sub>2</sub> in analoger Rk. 1,3,4-Triacetoxy-2-bromacetylnaphthalin, F. 124—125°.

Versuche: VII in fast quantitativer Ausbeute durch Hydrolyse von 1-Amino-2-oxy-3-naphthoesäurehydrochlorid (wiederholtes Kochen mit W. u. konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) u. 1,2-Diacetoxy-3-naphthoesäurechlorid aus VII mit Essigsäureanhydrid u. ZnCl<sub>2</sub>, dann mit SOCl<sub>2</sub>, F. 180°. Über das Diazoketon (VIII) mit Eisessig II. Acetylierung zu 1,2-Diacetoxynaphthyl-3-acetoxymethylketon, F. 95°. — Aus VIII mit konz. HCl in Eisessig I, F. 145—147°. — Aus IX u. X in CS<sub>2</sub> bei Ggw. von AlCl<sub>3</sub> 1,4-Dimethoxynaphthyl-2-chlormethylketon (XI), F. 151°. — Aus XI beim Kochen mit CaCO<sub>3</sub> in Methanol u. W. 5-Methoxy-6,7-benzocumaron-3-on, F. 143°. — Aus XII u. XIII mit ZnCl<sub>2</sub> in Diisooamyläther unter Durchleiten von HCl-Gas ein hygroskop. Ketimid, das mit SnCl<sub>2</sub> u. HCl in W. + A. aufgekocht wird u. V, F. 185°, gibt. Acetylierung von V zu 1,4-Diacetoxynaphthyl-2-chlormethylketon, F. 147—149°. V bildet mit Ag<sub>2</sub>O in Ae. 2-Chloracetyl-1,4-naphthochinon, F. 125°. — VI, F. 133°, aus XIV u. Br<sub>2</sub> in CCl<sub>4</sub> bei Belichtung mit einer Hg-Dampflampe, wird mit HBr in Methanol u. CO<sub>2</sub>-Atmosphäre erhitzt u. die Lsg. in W. gegossen: 1,4-Dioxy-naphthyl-2-brommethylketon, unreines, unbeständiges Produkt. — XV, F. 100°. — XVI, F. 153—154°. — Erhitzen von XV mit Methanol u. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> führt zu IV, F. 200 bis

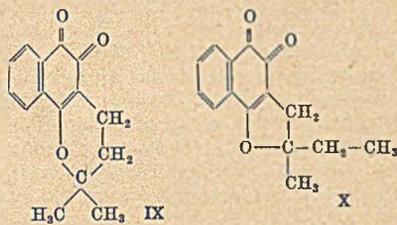
20<sup>0</sup> (Zers.). (Recueil Trav. chim. Pays-Bas 67, 285—97. Mai 1948. Leiden, Univ., Organ.-chem. Labor.)

Marshall Gates und Dorothy L. Moesta, *Synthesen in den Lapacholreihen*. *Leucoisopnaphthazarin* (I) kondensiert sich mit *Isopren* (II), *Dimethylvinylcarbinol* (III) u. *2-Methylbuten-2-ol* (IV) in Ggw. von wasserfreier Oxalsäure zu 2-Oxy-3-alkenyl-1.4-naphthochinonen in geringer Ausbeute. Das Reaktionsprod. aus I u. II ergibt nach der Oxydation ein Gemisch von *Lapachol* (V) u. einem Isomeren, wahrscheinlich *2-Oxy-3-(2'-methyl-2'-butenyl)-1.4-naphthochinon* (VI), das durch fraktionierende Krystallisation zerlegt wird. Weiteres Material mit der Seitenkettenanordnung von VI konnte durch Ringschluß zu den  $\alpha$ -Lapachonisomeren VII u. VIII aus dem Filtrat gewonnen werden. Ringschluß von V u. VI mit konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> führt zu  $\beta$ -Lapachon (IX) u. dem isomeren  $\alpha$ -Methyl- $\alpha$ -äthyldihydrofurano-1.2-naphthochinon (X). — VI entsteht auch aus I u. IV; V aus I u. III (beide als einzige Reaktionsprodukte). — 2-Methylbuten-1-ol-(3) reagiert unter den angegebenen Bedingungen mit I nicht. — Kurze theoret. Erörterung des möglichen Reaktionsmechanismus. — V kann mit Diazomethan in seinen Methyläther übergeführt werden.

Versuche: 3,80 g I, 12 cm<sup>3</sup> II, 2,5 g wasserfreie Oxalsäure u. 50 cm<sup>3</sup> Dioxan werden 6 Stdn. unter N<sub>2</sub> in verschlossener Flasche auf 90—100<sup>0</sup> erhitzt, das Reaktions-

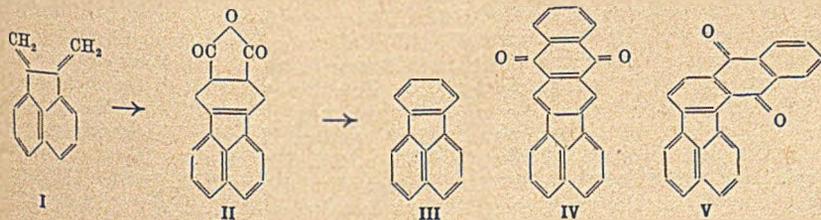


gemisch durch chromatograph. Behandlung u. Krystallisierung aus PAe. fraktioniert. V, F. 139—140,5<sup>0</sup>; VI, F. 123,5—124,5<sup>0</sup>. Aus V wird IX, F. 154—155<sup>0</sup>; aus VI die Verb. X, F. 118,5 bis 119<sup>0</sup>, gewonnen. Aus den Filtraten der Herst. von V u. VI bei der Behandlung mit Eisessig u. HCl VII, F. 117<sup>0</sup>, u. VIII, 149,4—150,2<sup>0</sup>. VIII liefert, wenn 15 Min. mit konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> behandelt, X. — V-Methyläther, gelbe Nadeln vom F.



52—52,4<sup>0</sup>. (J. Amer. chem. Soc. 70, 614—16. Febr. 1948. Bryn Mawr, Pa., Bryn Mawr Coll., Marion Edwards Park, Laborr., u. Cambridge Univ., Chem. Labor.)

Neil Campbell, R. S. Gow und H. Wang, *Fluoranthensynthesen*. Im Hinblick auf die von BERGMANN (Nature [London] 161. [1948.] 889) veröffentlichte Bldg. von *Fluoranthen* (III) aus Acenaphthylen u. Butadien berichten Vff. von zwei ähnlichen Synthesen des KW-stoffes. Durch Kondensation des *trans-9.10-Dimethylacenaphthen-9.10-diols* mit Malon- u. Essigsäureanhydrid entsteht leicht *10.11.12.13-Tetrahydrofluoranthen-11.12-dicarbon säureanhydrid* (II) unter intermediärer Bldg. von *9.10-Dimethylenacenaphthen* (I). Dehydrierung u. Decarboxylierung ergibt III. Mit  $\alpha$ -Naphthochinon wird ebenso ein *Chinon* der Struktur IV erhalten, dessen F. über 300<sup>0</sup> liegt, das jedoch nicht ident. ist mit dem



von V. BRAUN u. MANZ (Liebigs Ann. Chem. 496. [1932.] 170) auf anderem Wege erhaltenen Chinon, dem Vff. daher Struktur V zuweisen. Die entsprechende Kondensation mit 9-Methylfluorenol führt über das dehydratisierte 9-Methylenfluoren zu Fluoranthren-3,4-dicarbonensäureanhydrid u. durch Decarboxylierung zu Fluoranthren. (Nature [London] 162. 857. 27/11. 1948. Edinburgh, Univ., Chem. Dep.) 301.2774

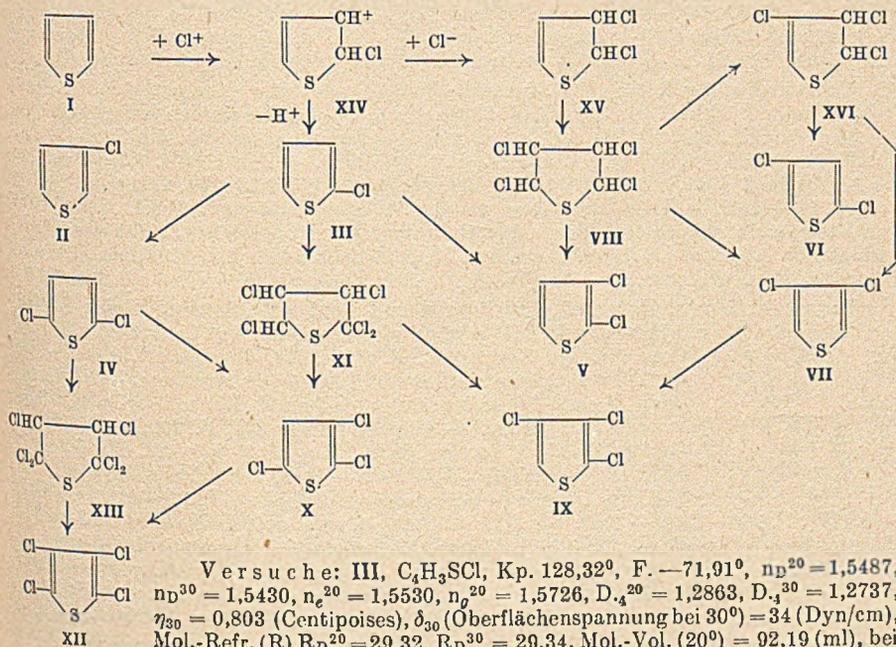
Frank Kipnis und John Ornfelt, *Furan-2-glyoxal*. Für die Darst. des bisher unbekanntes *Furan-2-glyoxals* kamen zwei Methoden in Betracht: 1. Oxydation von 2-Acetylfuran mit SeO<sub>2</sub> u. 2. Umsetzung von Furoylchlorid mit CH<sub>2</sub>N<sub>2</sub> zu 2-Diazoacetylfuran, Einw. von HCl, Behandeln des 2-Chloracetylfurans mit Pyridin, Überführung des Pyridiniumchlorids in ein Nitron mit p-Nitrosodimethylanilin u. nachfolgende saure Hydrolyse zu *Furan-2-glyoxalhydrat* (KRÖHNKE u. BÖRNER, C. 1936. II. 2368). Bei der Nacharbeitung der von HARTOUGH u. KOSAK (C. 1948. I. 57) für die Darst. von 2-Acetylfuran angegebenen Vorschrift konnten die von den russ. Forschern angegebenen hohen Ausbeuten nicht erzielt werden. Dagegen wurden beim Kochen von Furoylchlorid mit Dimethylcadmium in Bzl. 28% 2-Acetylfuran erhalten. Durch Oxydation des Ketons mit SeO<sub>2</sub> entsteht das gewünschte Glyoxal in 47%ig. Ausbeute. Nach der Meth. von KRÖHNKE u. BÖRNER (l. c.) wurden 19% Glyoxalhydrat (berechnet auf Furoylchlorid) gewonnen.

Versuche: 2-Acetylfuran, aus Furan u. Acetanhydrid nach HARTOUGH u. KOSAK (l. c.), wobei die Zugabe der HJ zweckmäßig bei -10° statt bei 0° erfolgt, oder bei der Umsetzung von Furoylchlorid mit Dimethylcadmium in sd. Bzl., Kp.<sub>3</sub> 55-58°. - *Furan-2-glyoxal*, aus vorst. Verb. beim Kochen mit SeO<sub>2</sub> in wss. Dioxan, gelbes Öl, Kp.<sub>4</sub> 65 bis 66°. - 2-Furoylmethylpyridiniumchlorid, C<sub>11</sub>H<sub>10</sub>O<sub>2</sub>NCl, aus 2-Chloracetylfuran u. Pyridin auf dem Wasserbad, Krystalle aus sek. Butanol, F. 178-179°; Ausbeute 50%. 2-Furoyl-N-[4'-dimethylaminophenyl]-nitron, C<sub>14</sub>H<sub>14</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub>, durch Zugabe von n. NaOH zu einer Lsg. von vorst. Chlorid u. p-Nitrosodimethylanilin in verd. A. bei 0 ± 3°, tiefrote Krystalle aus Bzl. + Hexan, F. 123-125°; Ausbeute 61%. - *Furan-2-glyoxalhydrat*, aus vorst. Verb. bei der Hydrolyse mit verd. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, Krystalle aus Bzl., F. 68-69°; Ausbeute 71%. Die Lsg. in Acetanhydrid gibt auf Zugabe von wenig konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> eine grünblaue Färbung. - *Furan-2-glyoxalmonosemicarbazon*, C<sub>7</sub>H<sub>7</sub>O<sub>3</sub>N<sub>3</sub>, Krystalle aus 2-Äthylbutanol, F. 215° (Zers.). (J. Amer. chem. Soc. 70. 3948-49. Nov. 1948. Morris Plains, N. J., American Home Foods, Inc., Res. Labor.) 117.2860

Howard W. Alcock, Frank Kipnis, John Ornfelt und Paul Allen jr., *Acyloxyacetylfurane*. II. Mitt. (Vgl. vorst. Ref.) Im Anschluß an eine vorangehende Mitt. von KIPNIS, SOLOWAY u. ORNFELT (C. 1948. II. 53) über die Darst. von 2-Acyloxyacetylfuranen durch Umsetzung von ω-Diazoacetylfuran mit Carbonsäuren berichten Vff. über die Darst. weiterer Glieder dieser Serie. Das aus dem Diazoketon gewonnene 2-Chloracetylfuran liefert beim Kochen mit den entsprechenden Carbonsäuren in verd. A. bei pH ca. 6,5 die unten aufgeführten Acyloxyacetylfurane: 2-Acetoxyacetylfuran, C<sub>8</sub>H<sub>8</sub>O<sub>4</sub>, Krystalle, F. 31,5-32,5°, Kp.<sub>0,1</sub> 70-75°; Ausbeute 59,5%; Semicarbazon, C<sub>9</sub>H<sub>11</sub>O<sub>4</sub>N<sub>3</sub>, Krystalle aus verd. A., F. 95 bis 95,5°. - 2-Butyroxyacetylfuran, C<sub>10</sub>H<sub>12</sub>O<sub>4</sub>, Kp.<sub>0,03</sub> 110-112°; Ausbeute 82,0%; Semicarbazon, C<sub>11</sub>H<sub>15</sub>O<sub>4</sub>N<sub>3</sub>, Krystalle aus verd. A., F. 114-116°. - 2-Benzoyloxyacetylfuran, C<sub>13</sub>H<sub>10</sub>O<sub>4</sub>, Krystalle aus Hexan, F. 75,5-76°; Ausbeute 64,1%; Semicarbazon, C<sub>14</sub>H<sub>13</sub>O<sub>4</sub>N<sub>3</sub>, Krystalle aus verd. A., F. 180-182° (Zers.). - 2-Furfuroxyacetylfuransemicarbazon, C<sub>12</sub>H<sub>11</sub>O<sub>5</sub>N<sub>3</sub>, Krystalle aus verd. A., F. 122-123° (Zers.). (J. Amer. chem. Soc. 70. 3949-50. Nov. 1948. Hoboken, N. J., Stevens Inst. of Technol., Morris Plains, N. J., American Home Foods, Inc., Res. Labor.) 117.2860

Harry L. Coonradt, Howard D. Hartaugh und George C. Johnson, *Die Chlorierung von Thiophen*. II. Mitt. *Substitutionsprodukte; physikalische Eigenschaften der Chlorthiophene; der Reaktionsmechanismus*. (I. vgl. C. 1949. I. 1116.) Acht Chlorsubstitutionsprodd. des Thiophens (I) werden dargestellt u. beschrieben; 3-Chlorthiophen (II) konnte spektroskop. nachgewiesen werden. Die Isolierung der Chlorthiophene erfolgte durch fraktionierte Dest. nach der Abtrennung oder Zers. der Chloradditionsprodd. durch Erwärmen mit NaOH oder KOH, Zn- oder Fe-Pulver u. Wasserdampfdestillation. - Die Monochlorierung von I bei 50° liefert 99,7% 2-Chlorthiophen (III) u. 0,3% II. Die Chlorierung von III führt zu 99% 2,5-Dichlorthiophen (IV) u. 1% 2,3-Dichlorthiophen (V); außerdem konnte durch fraktionierte Dest. 2,4-Dichlorthiophen (VI) u. 3,4-Dichlorthiophen (VII) isoliert werden. Ihre Entstehung kann auf die Pyrolyse von 2,3,4,5-Tetrachlorthiophen (VIII), die neben Spuren von IV u. VII eine Mischung aus gleichen Teilen V u. VI liefert, zurückgeführt werden. Bei der Umsetzung von VIII mit alkoh. KOH werden 54% VII, 44% VI u. 2% IV gebildet. Die Struktur von VII (vgl. auch STEINKOPF u. KÖHLER, Liebigs Ann. Chem. 532. [1937.] 250) ergab sich aus der Weiterchlorierung zu 2,3,4-Trichlorthiophen (IX). Die Struktur von IX

u. dem aus IV erhältlichen isomeren 2,3,5-Trichlorthiophen (X), die von den von STEINKOPF u. KÖHLER (l. c.) beschriebenen Verbb. gleicher Konst. offenbar auf Grund ihres Reinheitsgrades verschied. zu sein schienen, ergab sich aus der Chlorierung von IV zu X u. aus der Rk. von IX mit HgCl<sub>2</sub> (vgl. VOLHARD, Liebigs Ann. Chem. 267, [1892.] 172). — Die Chlorierung von I bei Zimmertemp. u. Behandeln des Chlorierungsprod. mit festen Alkalien lieferte ein Prod., dessen Trichlorthiophenfraktion 98% IX u. 2% X enthielt. Ihre Bldg. ist auf die Entstehung von 2,2,3,4,5-Pentachlorthiolan (XI) zurückzuführen, das bei der HCl-Abspaltung mit alkoh. KOH in 65% IX u. 35% X übergeführt werden kann. Die Chlorierung von I beim Kp. u. anschließende Pyrolyse lieferte X, aber kein IX; die Pyrolyse von XI liefert 92% X u. 8% IX. Außerdem kann IV bei erhöhter Temp. in X übergeführt werden. Im Gegensatz zu den Beobachtungen von STEINKOPF u. KÖHLER (l. c.) wurde gefunden, daß die Weiterchlorierung von X zu 2,3,4,5-Tetrachlorthiophen (XII) nicht ohne Schwierigkeit verläuft, — bei 180° wurden mit 10 Mol Cl<sub>2</sub> Überschuß 42% X unverändert zurückgewonnen — u. IX nur in geringem Umfang weiterchloriert werden kann. Vielmehr liefert die durchgreifende Chlorierung primär 2,2,3,4,5,5-Hexachlorthiolan (XIII), das bei der Pyrolyse oder mit Alkalien in XII übergeht. In den Destillationsrückständen konnte ein Hexachlordithienyl (vgl. EBERHARD, Ber. dtsh. chem. Ges. 28, [1895.] 2385. 3302) identifiziert werden. Für den Mechanismus kann angenommen werden, daß I ein Cl-Anion unter Bldg. des Kations XIV aufnimmt, das dann unter Verlust von H<sup>+</sup> III u. unter Aufnahme eines Cl-Anions Dichlorthiolen (XV) liefert. XV geht unter Cl-Aufnahme in VIII über. In gleicher Weise ist der Mechanismus für die Bldg. von IV u. XI aus III u. von X u. XIII aus IV zu formulieren. Die Entstehungsweise von VI u. VII wird auf verschied. geartete Zers. des aus VIII durch HCl-Abspaltung gebildeten 3,4,5-Trichlor-2-thiolens (XVI) durch Pyrolyse bzw. HCl-Abspaltung mittels alkoh. KOH zurückgeführt. —



Versuche: III, C<sub>4</sub>H<sub>3</sub>SCl, Kp. 128,32°, F. —71,91°, n<sub>D</sub><sup>20</sup> = 1,5487, n<sub>D</sub><sup>30</sup> = 1,5430, n<sub>e</sub><sup>20</sup> = 1,5530, n<sub>e</sub><sup>20</sup> = 1,5726, D<sub>4</sub><sup>20</sup> = 1,2863, D<sub>4</sub><sup>30</sup> = 1,2737, η<sub>30</sub> = 0,803 (Centipoises), δ<sub>30</sub> (Oberflächenspannung bei 30°) = 34 (Dyn/cm), Mol.-Refr. (R) R<sub>D</sub><sup>30</sup> = 29,32, R<sub>D</sub><sup>30</sup> = 29,34, Mol.-Vol. (20°) = 92,19 (ml), bei 30° 93,10. — IV, C<sub>4</sub>H<sub>2</sub>SCl<sub>2</sub>, Kp. 162,08°, F. —40,46°, eine 2. Form schm. bei —50,92°, n<sub>D</sub><sup>20</sup> = 1,5626, n<sub>D</sub><sup>30</sup> = 1,5572, n<sub>e</sub><sup>20</sup> = 1,5672, n<sub>e</sub><sup>20</sup> = 1,5880, D<sub>4</sub><sup>20</sup> = 1,4422, D<sub>4</sub><sup>30</sup> = 1,4288, η<sub>30</sub> = 0,997, δ<sub>30</sub> = 35,5, R<sub>D</sub><sup>20</sup> = 34,44, R<sub>D</sub><sup>30</sup> = 34,49, Mol.-Vol. bei 20° = 106,11, bei 30° 107,14. — VI, C<sub>4</sub>H<sub>2</sub>SCl<sub>2</sub>, enthaltend 3 Mol-% IV u. 1 Mol-% VII, Kp. 197,58°, F. —37,2°, n<sub>D</sub><sup>20</sup> = 1,5660, D<sub>4</sub><sup>20</sup> = 1,4553, η<sub>30</sub> = 1,091, R<sub>D</sub><sup>20</sup> = 34,30, Mol.-Vol. bei 20° = 105,15. — V, C<sub>4</sub>H<sub>2</sub>SCl<sub>2</sub>, Kp. 172,70°, F. —37,2°, n<sub>D</sub><sup>20</sup> = 1,5651, D<sub>4</sub><sup>20</sup> = 1,4605, R<sub>D</sub><sup>20</sup> = 34,14, Mol.-Vol. bei 20° = 104,78. — VII, C<sub>4</sub>H<sub>3</sub>SCl<sub>2</sub>, Kp. 182,01°, F. —0,54°, n<sub>D</sub><sup>20</sup> = 1,5762, D<sub>4</sub><sup>20</sup> = 1,4867, η<sub>30</sub> = 1,465, R<sub>D</sub><sup>20</sup> = 34,07, Mol.-Vol. bei 20° = 102,93. — X, C<sub>4</sub>H<sub>3</sub>SCl<sub>3</sub>, durch eine Spur VII verunreinigt, Kp. 198,66°, F. —16,06°, n<sub>D</sub><sup>20</sup> = 1,5791, n<sub>D</sub><sup>30</sup> = 1,5741, n<sub>e</sub><sup>20</sup> = 1,5837, n<sub>e</sub><sup>20</sup> = 1,6046, D<sub>4</sub><sup>20</sup> = 1,5856, D<sub>4</sub><sup>30</sup> = 1,5724, η<sub>30</sub> = 1,464, δ<sub>30</sub> = 38, R<sub>D</sub><sup>20</sup> = 39,30, R<sub>D</sub><sup>30</sup> = 39,35, Mol.-Vol. bei 20° = 118,24, bei 30° = 119,23. —

IX,  $C_4H_5SCl_3$ , Kp. 209,60°, F. -2,76°,  $n_D^{20} = 1,5861$ ,  $D_4^{20} = 1,6125$ ,  $\eta_{30} = 2,181$ ,  $R_D^{20} = 39,02$ , Mol.-Vol. bei 20° = 116,27. — XII,  $C_4SCl_4$ , durch Chlorieren von 2.5-Dibromthiophen, neben einem Br-haltigen Prod. vom F. 51—52,5°, Kp. 233,30°, F. 29,09°,  $n_D^{30} = 1,5915$ ,  $D_4^{30} = 1,7036$ ,  $\eta_{30} = 3,318$ ,  $\delta_{30} = 40$ ,  $R_D^{30} = 44,05$ , Mol.-Vol. bei 30° = 130,27. — Bei Chlorierungsverss. wurden erhalten: Aus I mit 1 Mol  $Cl_2$  (50°, 3 Stdn.) u. HCl-Abspaltung mit KOH, NaOH (80—100°, 36 Stdn.) III (+0,3% II), IV, IX (+2% X), VII, V u. VI (Reihenfolge in abnehmender Ausbeute); bei 25—35° (4 Stdn.) u. HCl-Abspaltung mit 10%ig. Soda (100°) oder mit Zn (100°) III, IV, I u. ein Rückstand, aus III mit 1 Mol  $Cl_2$  (50°, 1,5 Stdn.) u. HCl-Abspaltung mit KOH, NaOH (22 Stdn.) neben unverändertem III, IV, IX, X u. wenig V. Aus I mit  $Cl_2$  im Mol.-Verhältnis 140:35 (45—100°, 14,5 Stdn.) u. Pyrolyse (190°, 2,5 Stdn.) X, XII, IV, IX, weitere Dichlorthiophene u. ein Rückstand. Aus I mit  $Cl_2$  75:10 (40—205°, 5,5 Stdn.) u. HCl-Abspaltung mit 10%ig. Soda (120°, 3 Stdn.) XII, X, Prodd. vom Kp.<sub>20</sub> 125—135°, u. Kp.<sub>20</sub> 95—118°. Aus IV mit 1 Mol  $Cl_2$  (150°, 2 Stdn.) u. HCl-Abspaltung (125°, 24 Stdn.) neben unverändertem IV, XII u. X, aber kein IX. Aus VII mit  $Cl_2$  im Mol.-Verhältnis 0,1:0,15 (90—100°, 3 Stdn.) u. HCl-Abspaltung mit NaOH, KOH (125°, 24 Stdn.) 64% VII, 27% IX u. 9% XII. Aus X mit  $Cl_2$  im Mol.-Verhältnis 5,3:0,53 (180°, 2 Stdn.) u. Pyrolyse (180°, 2 Stdn.) XII, X u. ein Rückstand. (J. Amer. chem. Soc. 70. 2564—68. Juli 1948. Socony-Vacuum Oil Inc., Res. and Development Dep.) 179.2906

Werner Herz und Karl Dittmer, *Die Reaktion von Pyrrolaldehyd mit Rhodanin und Hydantoin*. Bei Verss.,  $\beta$ -(2-Pyrrolyl)-alanin herzustellen, wurde 2-Pyrrolaldehyd (I) mit Verbb., die reaktionsfähige Methylengruppen enthalten, umgesetzt. Unerwartete Prodd. wurden bei der Rk. von I mit Diketopiperazin u. 2-Acetyl-3-thiohydantoin erhalten, deren Konst. noch aufgeklärt werden soll. Auch die Rk. von I mit Hippursäure scheint komplizierter zu sein, als im Schrifttum angegeben ist (ASAHINA u. MITSUNAGA, J. pharmac. Soc. Japan 1917. 986). — I gab mit Rhodanin (II) Pyrrolalrhodanin (III), das zu 2-Pyrrolthiobrenztraubensäure (IV) hydrolysiert wurde. — Aus I u. Hydantoin (V) in Ggw. von Essigsäureanhydrid u. Na-Acetat geringe Mengen an Pyrrolalacetylhydantoin (VI).

Versuche: 7 g I, 10 g II u. 7 g wasserfreies Na-Acetat werden mit 40 cm<sup>3</sup> Eisessig 20 Min. unter Rückfluß erhitzt, III, F. 286° (aus A.). — 6 g III werden mit 120 cm<sup>3</sup> W., das 30 g Ba(OH)<sub>2</sub> enthält, bis zur Auflsg. auf dem Dampfbad erhitzt, die filtrierte Lsg. mit HCl neutralisiert, gelber Nd. von IV, F. 130° (Zers.). — Aus 1,7 g I, 1,7 g V u. 1,7 g Na-Acetat bei 2½std. Sieden mit 10 cm<sup>3</sup> Essigsäureanhydrid 0,13 g VI, lichtgrüne Nadeln vom F. 184—185°. — Beim Schmelzen von I u. V oder Erhitzen in absol. A. bei Ggw. von Methylaminhydrochlorid oder in Piperidin werden nur teerige bzw. nicht identifizierbare Prodd. erhalten. (J. Amer. chem. Soc. 70. 503. Febr. 1948. Boulder, Colo., Univ. of Colorado, Dep. of Chem.) 320.2946

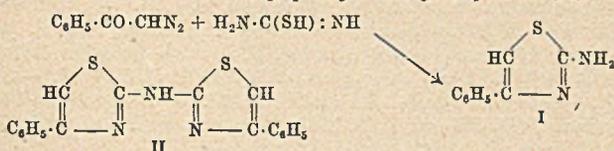
Robert K. Brown, Robert G. Christiansen und Reuben B. Sandin, *Einige Derivate von Dibenzothiophen*. Dibenzothiophen (I) wird durch Behandlung mit  $Cl_2$  in  $CCl_4$  u. Hydrolyse des Prod. in Dibenzothiophen-5-oxyd (II), F. 185—187°, übergeführt. Red. von II mit  $SnCl_2$  u. konz. HCl ergibt I in 85%ig. Ausbeute. — Nitrierung von II zu 3-Nitrodibenzothiophen-5-oxyd (III) mit konz.  $H_2SO_4$  u. rauchender  $HNO_3$ . — Oxydation von III, F. 209,5—210,5°, mit einem Gemisch von  $Na_2Cr_2O_7$ , Essigsäure u. verd.  $H_2SO_4$  zu 3-Nitrodibenzothiophen-5-dioxyd. — Red. von III mit  $SnCl_2$  u. konz. HCl in Eisessig zu 3-Aminodibenzothiophen, F. 121—122,5°. Acetylverb. (IV), F. 196—197°. — Red. von III mit  $SnCl_2$  u. verd. HCl in Eisessig zu 3-Aminodibenzothiophen-5-oxyd, F. 208—209°. Hieraus 3-Acetylamindibenzothiophen-5-oxyd, F. 265—267°, das mit 30%ig.  $H_2O_2$  in Eisessig zu 3-Acetylamindibenzothiophen-5-dioxyd, F. 308—310° (korr. F. 322—324°) oxydiert werden kann. — IV hat krebserregende Eigenschaften. (J. Amer. chem. Soc. 70. 1748—49. Mai 1948. Edmonton, Canada, Univ. of Alberta, Chem. Labor.) 320.3090

Hugh Felkin, *Bildung von  $\alpha$ -Aminosäuren durch Beckmannsche Umlagerung von  $\beta$ -Oximinooestern*. Bei  $\beta$ -Oximinooestern  $CH_3C(=NOH)CR_2COOC_2H_5$  (I) ist durch die verschied. Leichtigkeit des Ringschlusses zu Isoxazolonen das Vorliegen einer Syn-Form (bei R =  $CH_3$ , H,  $CH_2C_6H_5$ , Methyl u. Hydroxyl in cis-Stellung) oder einer Antiform (bei R =  $C_6H_5$ , Methyl u. Hydroxyl in trans-Stellung) nachgewiesen worden. Trotzdem geben alle I bei der BECKMANNschen Umlagerung mit konz.  $H_2SO_4$   $\alpha$ -Aminosäuren vom Typ  $NH_2CR_2COOH$ . Vf. schließt daraus, daß in der aliphat. Reihe anders als in der aromat. keine Zuordnung einer Konfiguration des Oxims auf Grund der Art seiner Umlagerung möglich ist. — Die I entsprechenden  $\beta$ -Ketosäureester wurden durch Acetessigestersynth. dargestellt, als Kondensationsmittel diente zur Vermeidung der Säurespaltung Na-tert.-Butylat in tert.-Butanol. —  $\alpha,\alpha$ -Dibenzyl- $\beta$ -oximinobuttersäureäthylester, F. 117—119°,

aus dem Ketosäureester mit  $\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$  in Pyridin. — 3,3-Diäthyl-4-methyl-isoxazol-2, F. 41—42°, Kp.<sub>15</sub> 117—121°. — 3,3-Dibenzyl-4-methylisoxazol-2, F. 135—136°, Kp.<sub>5</sub> 210°. — 1-Acetylamino-1-äthylbuttersäure, F. 220°; Äthylester, F. 88—89°, Kp.<sub>3</sub> 142—146°. — 1-Acetylamino-1-butylcapronsäure, F. 190—191°. (C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 227. 510—12. 30/8. 1948.) 218.3110

Lucas C. Galatis, Herstellung von 2-Phenylbenzoxazol. o-Aminophenol wird im  $\text{CO}_2$ -Strom mit Benzoesäure mehrere Stdn. auf 195—205° erhitzt; die Schmelze bei 130° in kaltes W. gegeben, mit 2n NaOH zerrieben, 2-Phenylbenzoxazol (I) mit Ligroin (Kp. 80 bis 120°) extrahiert, die fluoreszierende Lsg. filtriert, mit einigen Tropfen konz. HCl geschüttelt, filtriert, das Filtrat mit konz. HCl ausgeschüttelt, der saure Auszug mit W. verd., wobei I als weißes oder schwach graues Pulver, F. 101°, ausfällt. — Die fluoreszierende Verunreinigung wird aus dem Rückstand durch Extraktion mit sd. A., der eine rote Substanz entfernt, u. dann mit sd. Xylol isoliert. Die Xylollsg. scheidet beim Abkühlen rotbraune, metall. schimmernde Nadeln der fluoreszierenden Substanz ab, die alle Eigg. von Triphenidiazin zeigt; (J. Amer. chem. Soc. 70. Mai 1948. Athen, Griechenland, Admiralität, Chem. Labor.) 320.3127

L. Carroll King und F. M. Miller, Die Reaktion von Diazoketonen mit Thioamid-Derivaten. In Analogie zu der von WERNER (J. chem. Soc. [London] 115. [1919.] 1168) beschriebenen Darst. von S-Methylpseudothioharnstoff durch Einw. von Diazomethan auf Thioharnstoff haben Vff. Diazoketone mit Thioharnstoff u. anderen Thioamiden umgesetzt u. dabei substituierte Thiazole erhalten. Thioharnstoff liefert mit Diazoessigester 2-Amino-4-oxythiazol (Pseudothiohydantoin), mit Diazoacetophenon 2-Amino-4-phenylthiazol (I). Aus Thiobenzamid u. Diazoacetophenon entsteht 2,4-Diphenylthiazol u. aus Dithiobiuret u. Diazoacetophenon Bis-[4-phenylthiazolyl-(2)]-amin (II). Die Richtigkeit



der für II angenommenen Struktur wird außer seiner Bildungsweise u. Analyse durch Darst. eines Acetylderiv. bewiesen; es wird im Gegensatz zu der bekannten Empfindlichkeit der Thioureidogruppe (METHA u. KRALL, J. Indian chem. Soc., ind. News Edit. 12. [1935.] 635) durch Säuren u. Alkalilauge nicht angegriffen. II ist auch erhältlich durch Umsetzung von Phenacylbromid mit Dithiobiuret.

Versuche: Thiobenzamid, beim Kochen von Benzamid mit  $\text{P}_2\text{S}_5$  in Bzl., Krystalle aus Bzl., F. 115—116°. — 2-Amino-4-phenylthiazol (I),  $\text{C}_9\text{H}_8\text{N}_2\text{S}$ , beim Kochen von Diazoacetophenon mit Thioharnstoff in absol. A., Krystalle aus verd. A., F. 151—152° (auf dem FISHER-JOHNS-Schmelzblock); Ausbeute 67%. Acetylderiv.,  $\text{C}_{11}\text{H}_{10}\text{ON}_2\text{S}$ , Krystalle aus verd. A., F. 213—214°. — 2,4-Diphenylthiazol,  $\text{C}_{15}\text{H}_{11}\text{NS}$ , F. 91—92°; Ausbeute 84%. — 2-Amino-4-oxythiazol,  $\text{C}_3\text{H}_4\text{ON}_2\text{S}$ , F. 233—238° (Zers.); Ausbeute 34%. — Bis-[4-phenylthiazolyl-(2)]-amin (II),  $\text{C}_{18}\text{H}_{13}\text{N}_3\text{S}_2$ , beim Kochen von Diazoacetophenon oder Phenacylbromid mit Dithiobiuret in A., Krystalle aus verd. A., F. 218 bis 220°; Ausbeute 78% bzw. 40%. Acetylderiv.,  $\text{C}_{20}\text{H}_{15}\text{ON}_3\text{S}_2$ , Krystalle aus verd. A., F. 132 bis 133°. (J. Amer. chem. Soc. 71. 367—68. Januar 1949. Evanston, Ill., Northwestern Univ., Dep. of Chem.) 117.3136

Herbert H. Hodgson und Douglas P. Dodgson, Nitrierung von Benz-1-thia-2,3-diazol und Synthese von 7-Nitro-, 5-Methyl- und 7-Nitro-5-methylbenz-1-thia-2,3-diazol, mit verbesserter Herstellung von 1-Chlor-2,6-dinitrobenzol und 2-Chlor-3-nitranilin. 2-Chlor-3-nitranilin (I) wird mit wss.  $\text{Na}_2\text{S}$ -Lsg. in Ggw. von  $\text{NaHCO}_3$  in 2-Nitro-6-aminothio-phenol übergeführt u. dieses mit  $\text{HNO}_2$  in 7-Nitrobenz-1-thia-2,3-diazol (II), F. 105°, umgewandelt. II ist ident. mit der von FRIES u. REITZ (C. 1937. I. 2163) beschriebenen Verb. vom F. 104°. — Die Mononitrierungsprodd. von Benz-1-thia-2,3-diazol werden als 4-Nitro- u. 7-Nitroverb. (II) identifiziert. — Die Herst. des für die Synth. von II erforderlichen 1-Chlor-2,6-dinitrobenzols (III) nach BORSCHÉ u. RANTSCHÉFF (Liebigs Ann. Chem. 279. [1911.] 152) wurde durch die Verwendung von K-Xanthogenat an Stelle von N-Acetylaminogester modifiziert; III außerdem auch aus 2,6-Dinitrosulfanilsäure durch Ent-sulfonierung, Diazotierung u. SANDMEYER-Reaktion. Red. von III zu I mit  $\text{SnCl}_2$  in Eis-essig. — Durch Behandlung von 4-Chlor-3-nitrotoluol in A. mit einer wss. Lsg. von  $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  u. mit S entsteht 2,2'-Dinitro-4,4'-dimethyldiphenyldisulfid, F. 176°; hieraus mit Zn-Staub in Essigsäure 5-Methylbenz-1-thia-2,3-diazol, F. 26°. — 4-Chlor-3,5-dinitro-toluol wird zu 4-Chlor-5-nitro-m-toluidin, F. 95° (Acetylverb., F. 147°), red.; anschließende

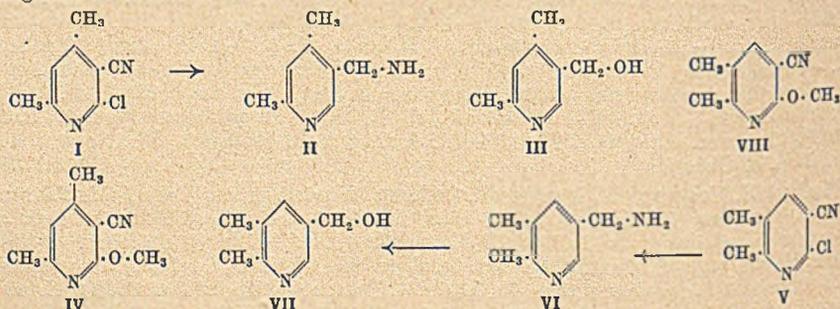
Einführung der Thiolgruppe in 4-Stellung u. Behandlung mit  $\text{NaNO}_2$  in Ggw. von  $\text{HCl}$  ergibt 7-Nitro-5-methylbenz-1-thia-2,3-diazol, F. 149°. (J. chem. Soc. [London] 1948, 1006—09. Juli. Huddersfield, Technical Coll.) 320.3180

Herbert H. Hodgson und Douglas P. Dodgson, *Einige Derivate von Benz-1-thia-2,3-diazol, die Natur des Thiadiazolrings und eine Bemerkung über die Thiolierung von 2-Chlor-5-nitranilin.* (Vgl. vorst. Ref.) Die Thiadiazole oder Diazsulfide existieren im Gegensatz zu den Diazoxyden, die auch als p-Verbb. bekannt sind, nur als o-Verbb., sind gewöhnlich farblos u. gleichen in dieser Hinsicht den analogen Azoimiden oder Benzotriazolen. Sie sind schwach bas. u. kuppeln nicht mit alkal.  $\beta$ -Naphthol (V). Auch sind sie gegenüber Oxydationsmitteln ziemlich beständig. Der Thiadiazolring ähnelt in seiner Stabilität dem Thiophenring; in beiden Fällen kann die gleiche Elektronenkonfiguration, d. h. die Existenz des arom. Sextetts, angenommen werden, während für die analogen Diazoxyde die chinoide, nichtcycl. Resonanzstruktur besser paßt. — Herst. einiger Thiadiazole aus 2-Chlor-5-nitranilin (I), das mit  $\text{Na}_2\text{S}$  u.  $\text{NaHCO}_3$  in wss. A. zu 4-Nitro-2-amino-1-thiophenol (III) u. dann durch Diazotierung zu 5-Nitrobenz-1-thia-2,3-diazol (II) umgesetzt wird.

Versuche: Red. von 1-Chlor-2,4-dinitrobenzol mit  $\text{SnCl}_2$  in Eisessig gibt ca. gleiche Mengen an I u. 4-Chlor-3-nitranilin. — II, F. 145°; enthält als Verunreinigung 4,4'-Dinitro-2,2'-diaminodiphenylmonosulfid. — Aus III mit Methylsulfat 4-Nitro-2-aminothioanisol (IV), orangefarbene Nadeln, F. 105°, von süßem Geschmack; Acetylderiv., F. 157°. — 4-Nitrothioanisyl-2-azo- $\beta$ -naphthol, F. 236°, durch Kuppelung von diazotiertem IV mit V. — Aus Na-Salz (VI) von III mit Essigsäureanhydrid bei n. Temp. Essigsäure-4-nitro-2-acetylamino-1-thiophenolester, F. 161°. Wird diese Verb. bei 150° gehalten, so sinkt der F., u. es entsteht wahrscheinlich 5-Nitro-2-methylbenzthiazol. Belüftung von VI führt zu 4,4'-Dinitro-2,2'-diaminodiphenyldisulfid, F. 178°. — Red. von II mit N-Dithionit oder mit  $\text{Fe u. H}_2\text{SO}_4$  zu 5-Aminobenz-1-thia-2,3-diazol (VII), F. 95°. Kuppelung mit V zu Benz-1-thia-2,3-diazol-5-azo- $\beta$ -naphthol, F. 209°. — Aus VII durch Diazotieren u. Behandlung mit 10%ig.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  5-Oxybenz-1-thia-2,3-diazol, F. 161°. — Aus VII durch SANDMEYER-Rk. 5-Chlorbenz-1-thia-2,3-diazol, F. 105°. — 5-Brombenz-1-thia-2,3-diazol, F. 106°. — 5-Jodbenz-1-thia-2,3-diazol, F. 103°. (J. chem. Soc. [London] 1948, 870—74.) 320.3180

J. Bertrand, *Darstellung gdes 2,7-Dijod-xanthydrols.* Inhaltlich ident. mit dem C. 1949. I. 300 erschienenen Referat. (Bull. Soc. chim. France, Mém. [5]. 15. 428—30. März/April 1948. Lille, Organ.-chem. u. Pharmazeut. Labor. der Med. u. pharmaz. Fakultät. 409.3283

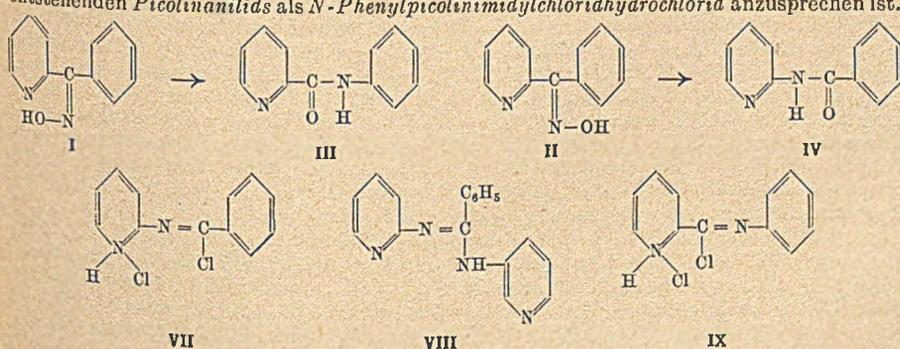
Raymond P. Mariella und John L. Leech, *Die Synthese einiger isomerer Dimethyl-oxymethylpyridine. 3,4-Didesoxyppyridoxin.* Beschrieben wird die Synth. von 2,3-Dimethyl-5-oxymethylpyridin (VII) u. 2,4-Dimethyl-5-oxymethylpyridin (III) entsprechend beigefügtem Schema. Wie erwartet, zeigt VII keine Vitamin- oder Antivitaminwrkg., während III sich bei der Prüfung gegen Neurospora Sitophila als schwacher Pyridoxin-Antagonist erwies.



Versuche: 3-Cyan-4,6-dimethylpyridon-(2),  $\text{C}_8\text{H}_8\text{ON}_2$ , aus Acetylaceton u. Cyanacetamid Nadeln, F. 286°. — 6-Chlor-2,4-dimethyl-5-cyanpyridin (I),  $\text{C}_8\text{H}_7\text{N}_2\text{Cl}$ , beim Erhitzen von vorst. Verb. mit  $\text{PCl}_5$  zum Sieden, Plättchen aus verd. A., F. 94,5 bis 95,5°; Ausbeute 77%. — 6-Methoxy-2,4-dimethyl-5-cyanpyridin (IV),  $\text{C}_9\text{H}_{10}\text{ON}_2$ , beim Kochen von I mit Na-Methylat-Lsg., Reinigung durch Sublimation, F. 93,5—94,0°; Ausbeute 46%. — 2,4-Dimethyl-5-aminomethylpyridindihydrochlorid (II),  $\text{C}_8\text{H}_{12}\text{N}_2 \cdot 2 \text{HCl}$  bei der Red. von I mit  $\text{H}_2$  in wss.-alkoh.  $\text{HCl}$  bei Ggw. von  $\text{PdCl}_2$  u. Norit unter Druck, Prismen aus absol. A. + konz.  $\text{HCl}$ , F. 204—206°; Ausbeute 41%. — 2,4-Dimethyl-5-oxymethylpyridindihydrochlorid, 3,4-Didesoxyppyridoxin (III),  $\text{C}_8\text{H}_{11}\text{ON} \cdot \text{HCl}$ , aus vorst. Verb. beim Erhitzen mit wss.  $\text{HCl}$  auf 95°, Versetzen mit wss.  $\text{NaNO}_2$ -Lsg.,

nachfolgendem Erhitzen auf 00–95° u. Eindampfen des Reaktionsgemisches, Plättchen aus A. + Dioxan F. 225–227°; Ausbeute 87%. — 6-Chlor-2.3-dimethyl-5-cyanpyridin (V), C<sub>8</sub>H<sub>7</sub>N<sub>2</sub>Cl, beim Kochen von 3-Cyan-5.6-dimethylpyridon-(2) mit PCl<sub>5</sub>, farblose Fl., Kp.<sub>12</sub> 141,5–142,5°, n<sub>D</sub><sup>20</sup> = 1,5496; Ausbeute 71%. — 6-Methoxy-5-cyan-2.3-dimethylpyridin (VIII), C<sub>8</sub>H<sub>10</sub>ON<sub>2</sub>, beim Kochen von V mit Na-Methylat-Lsg., farblose Fl., Kp.<sub>17</sub> 145°, n<sub>D</sub><sup>20</sup> = 1,5278; Ausbeute 73%. — 5-Aminomethyl-2.3-dimethylpyridindihydrochlorid (VI), C<sub>8</sub>H<sub>12</sub>N<sub>2</sub> · 2 HCl, bei der Red. von V mit H<sub>2</sub> in wss.-alkoh. HCl bei Ggw. von PdCl<sub>2</sub> u. Norit unter Druck, hygroskop. Nadeln aus A. + Ae., F. 216–218°; Ausbeute 58%. — 5-Oxymethyl-2.3-dimethylpyridin (VII), C<sub>8</sub>H<sub>11</sub>ON, aus VI beim Diazotieren in salzsaurer Lsg., Erhitzen der Diazolsg. auf 85–90° u. nachfolgendem Eindampfen, farblose Fl., Kp.<sub>0,5</sub> 108°; Ausbeute 30%. Hydrochlorid, F. 103–106°. (J. Amer. chem. Soc. 71. 331–33. Januar 1949. Evanston, Ill., Northwestern Univ. Chem. Labor.) 117.3328

Ernest H. Huntress und Henry C. Walter, Beckmannsche Umlagerung der Oxime des Phenyl-pyridyl-(2)-ketons. (2-Benzoylpyridin). Das bei der Oxydation von 2-Benzoylpyridin leicht erhältliche 2-Benzoylpyridin liefert bei der Oximierung ein Oxim vom F. 150–152° u. ein Oxim vom F. 165–167°. Im Gegensatz zu der Ansicht von TSCHUGAEFF (Ber. dtsh. chem. Ges. 39. [1906.] 3382) kommen Vff. unter Berücksichtigung der bei der BECKMANNschen Umlagerung u. nachfolgenden Hydrolyse erhaltenen Prodd. zu Auffassung, daß dem höher schm. Oxim die syn- u. dem niedriger schm. Oxim die der anti-Konfiguration zuerteilt werden muß. Aus dem bei der Oximierung von 2-Benzoylpyridin erhaltenen Gemisch lassen sich 50–56% des niedriger schm. Oxims (II) durch Extraktion mit Chlf. u. nachfolgendem Umkrystallisieren aus A. gewinnen. Das höher schm. Oxim (I) wurde erhalten durch Lösen des Rückstandes in verd. HCl, Fällung als wenig lösl. Cu-Salz, Entfernen des überschüssigen Cu als CuS u. nachfolgende Neutralisation. Die Oxime red. nicht TOLLENS-Reagens; II gibt damit einen nicht näher untersuchten gelben Nd. u. bildet mit Bisulfat ein kristallines Salz. II läßt sich mit SOCl<sub>2</sub> in Chlf. in 2-Benzoylaminopyridin (III) umlagern, woraus bei der Hydrolyse Benzoesäure u. 2-Aminopyridin entstehen. Da beim Erhitzen beider Oxime mit 85–96%ig. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> u. nachfolgender Hydrolyse Picolinsäure u. Sulfanilsäure isoliert wurden, muß angenommen werden, daß H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> eine Umlagerung von II in I bewirkt. II läßt sich mit PCl<sub>5</sub> in Chlf. glatt umlagern zu IV. Der Benzolsulfonsäureester (V) u. der p-Toluolsulfonsäureester (VI) von II werden bereits beim Erhitzen umgelagert. Oberhalb ihrer FF. verläuft die Umlagerung stark exotherm, in geeigneten Lösungsmitteln (Methylenchlorid, Chlf., Acetylen-tetrachlorid oder Bzl.) aber glatt, u. aus dem resultierenden Öl wurden Benzoesäure u. 2-Aminopyridin bei der Hydrolyse isoliert. V wird bei 3std. Erhitzen mit 6n HCl teilweise umgelagert, denn in den Hydrolyseprodd. fanden sich außer Benzoesäure u. 2-Aminopyridin auch Picolinsäure u. Anilin. Bei der Umlagerung von II mit SOCl<sub>2</sub> in Chlf. wurden zwei Zwischenprodd. vom F. 153–157° (N-[Pyridyl-(2)]-benzimidylchlorid) (VII) u. vom F. 173,5–174° (N,N'-Di-[pyridyl-(2)]-benzamidin) (VIII) gefaßt. VII wird leicht zu 2-Benzoylaminopyridin hydrolysiert, aber die Verss., VII aus 2-Benzoylaminopyridin mit SOCl<sub>2</sub> oder PCl<sub>5</sub> zu synthetisieren, schlugen fehl. Die Struktur von VIII wurde außer durch Analyse u. Mol.-Gew.-Best. auch durch Hydrolyse zu Benzoesäure u. 2-Aminopyridin im angenäherten Mol.-Verhältnis 1:2 u. durch Synth. aus VII u. 2-Aminopyridin sichergestellt. Da die Bldg. der Amidine nur dann beobachtet werden konnte, wenn das nach Behandeln mit SOCl<sub>2</sub> gewonnene Reaktionsprod. mit W. extrahiert statt verdampft wurde, ist anzunehmen, daß die Amidine durch Mitwrkg. von W. gebildet werden. Es gelang, bei der Umsetzung von VII mit VI eine geringe Menge (8%) von VIII zu erhalten. Bei der Umlagerung des höher schm. Oxims (I) mit SOCl<sub>2</sub> gelang die Isolierung eines dritten Zwischenprod. (IX) vom F. 128–131°, das auf Grund des bei der Hydrolyse entstehenden Picolinanilids als N-Phenylpicolinimidylchloridhydrochlorid anzusprechen ist.



Versuche: 2-Benzylpyridiniumnitrat,  $C_{12}H_{11}N \cdot HNO_3$ , Krystalle aus Essigester + A., F. 113—114°, Ausbeute 74,5%. — 2-Benzylpyridin, aus 2-Benzylpyridin bei der Oxydation mit  $KMnO_4$  in W., Kp.<sub>1-2</sub> 130—133°,  $n_D^{20} = 1,6056$ ; Ausbeute 86%. — *p*-Nitrophenylhydrazon des Phenylpyridyl-(2)-ketons,  $C_{18}H_{14}O_2N_4$ , goldgelbe Nadeln aus A. oder verd. Essigsäure, F. 199,0—199,5°. 2,4-Dinitrophenylhydrazon des Phenylpyridyl-(2)-ketons,  $C_{18}H_{13}O_4N_5$ , niedriger schm. Form, orangefelbe Nadeln aus Essigester, F. 196,5—197,5°; höher schm. Form, orangefelbe Mikrokristalle, F. 230—231°. Beide Formen werden beim Kochen mit Essigsäure teilweise in die andere Form umgewandelt — Phenylpyridyl-(2)-ketoxim (I + II), aus 2-Benzylpyridin u. Hydroxylaminium-sulfat in wss.-alkoh. NaOH, F. 116—145°; Ausbeute 96,5%. — *syn*-Phenylpyridinyl-(2)-ketoxim (II), aus vorst. Gemisch beim Kochen mit Chlf., Krystalle aus A., F. 150,5—152,5°; Ausbeute 51%; Saures Sulfat,  $C_{12}H_{10}ON_2 \cdot H_2SO_4$ , Krystalle aus A. + Essigester, F. 188—189°, Zersetzung. — *O*-Benzolsulfonsäureester (V),  $C_8H_7O_3S_2$ , Krystalle aus Bzl. + PAe., F. 97—98°, (Zers.); Ausbeute 94%. — *O-p*-Toluolsulfonsäureester (VI),  $C_{10}H_9O_3S_2$ , Nadeln aus Bzl. + PAe., F. 101,5—102,5° (Zers.); Ausbeute 78%. — *anti*-Phenylpyridyl-(2)-ketoxim (I), Krystalle aus A., F. 165—167°; Ausbeute 11%. II gibt bei der BECKMANNschen Umlagerung mit  $SOCl_2$  in Chlf. u. nachfolgender Hydrolyse mit sd. 6n HCl 91% Benzoesäure u. 91% 2-Aminopyridin. — 2-Benzoylaminopyridin, Krystalle aus verd. A., F. 80—83°; Ausbeute 70,5%. — *N*-[Pyridyl-(2)]-benzimidylchloridhydrochlorid (VII),  $C_{12}H_{10}N_3Cl_2$ , Krystalle aus Chlf. + Aceton, Chlf. + PAe. oder Dioxan, F. 152 bis 157° (Zers.); wird bei längerem Aufbewahren an der Luft langsam hydrolysiert. Gibt bei der Hydrolyse mit Alkalilauge 2-Benzoylaminopyridin. — *N,N*-Di-[pyridyl-(2)]-benzamidin (VIII),  $C_{17}H_{14}N_4$ , Nadeln aus verd. A., F. 173,5—174,0°. Löst sich in verd. Säuren u. wird durch Basen wieder ausgefällt. Gibt bei der Hydrolyse mit heißer 6n HCl Benzoesäure u. 2-Aminopyridin. — I gibt mit  $SOCl_2$  in Chlf. u. nachfolgender Hydrolyse mit 6n HCl 86,5% Anilin u. 58% Picolinsäure (Cu-Salz). — *N*-Phenylpicolinimidylchloridhydrochlorid (IX),  $C_{12}H_{10}N_2Cl_2$ , hellgelbe Krystalle, sintert bei 115—128° u. schm. bei 128—131°; Ausbeute 67%. Gibt beim Lösen in kalter verd. HCl u. nachfolgendem Versetzen mit NaOH 93% Picolinanilid, F. 76—77°. — Bei der Einw. von  $PCl_5$  auf II in Chlf. erhält man ein rotes Öl, das bei der Hydrolyse mit sd. verd. HCl 96% Benzoesäure u. 95% 2-Aminopyridin ergibt. Beim Erhitzen von II mit konz.  $H_2SO_4$  auf 135 bis 145° entstehen 71% Sulfanilsäure, wenig 2-Benzoylpyridin u. 73% Picolinsäure (Cu-Salz); aus I wurden bei derselben Rk. 68,5% Sulfanilsäure u. 57% Cu-Picolinat gewonnen. — V u. VI ergeben beim Kochen in Chlf. u. nachfolgendem Kochen mit 6n HCl 90 bzw. 92% Benzoesäure u. 86,5 bzw. 71% Aminopyridin. — Bei 2monatlichem Aufbewahren von V bilden sich 54% 2-Benzoylaminopyridin. Durch Kochen der Ester V u. VI mit 6n HCl erhält man 42 bzw. 25% Benzoesäure, 96 bzw. 83% 2-Aminopyridin + Anilin u. 5 bzw. 32% Picolinsäure (Cu-Salz). (J. Amer. chem. Soc. 70. 3702—07. Nov. 1948. Massachusetts Inst. of Technol.)

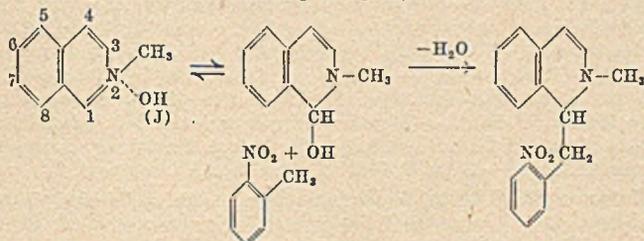
117.3338

W. A. Lott, Harry L. Yale, John T. Sheehan und Jack Bernstein, *Einige Derivate des 5,6-Dioxychinolins mit Alkylbrücken*. Zwecks Darst. neuer Verbb. mit verstärkter Antimalariawrgk. wurden 5,6-Alkylendioxy-8-alkylaminoalkylaminochinolino synthetisiert. 5,6-Methylenedioxy-8-aminochinolin läßt sich nicht mit Isopropylaminoamylechlorid oder 1-Isopropylamino-4-brompentanhydrobromid in üblicher Weise in Rk. bringen. Auch war es nicht möglich, 5-Nitro-4-acetamino-1,2-isopropylendioxybenzol nach SKRAUP zu dem entsprechenden Chinolinderiv. zu kondensieren.

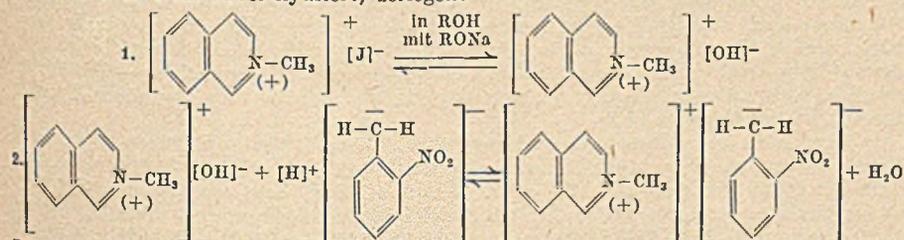
Versuche: 4-Acetamino-1,2-methylenedioxybenzol, aus 4-Nitro-1,2-methylenedioxybenzol bei der Red. mit  $H_2$  bei Ggw. von Pd-Kohle in absol. A. u. nachfolgender Acetylierung mit Acetanhydrid, Krystalle, F. 135—136°; Ausbeute 67%. — 5-Nitro-4-amino-1,2-methylenedioxybenzol, aus 5-Nitro-4-acetamino-1,2-methylenedioxybenzol beim Kochen mit absol. A. + konz. HCl, F. 194—195°. — 5,6-Methylenedioxy-8-nitrochinolin,  $C_{10}H_8O_4N_2$ , F. 191—192°; Ausbeute 50%. — 5,6-Methylenedioxy-8-aminochinolin,  $C_{10}H_8O_2N_2$ , aus vorst. Verb. bei Red. mit  $H_2$  in Ggw. von Pd-Kohle in Essigester unter Druck, F. 116—117°; Ausbeute 63%. — 5,6-Methylenedioxy-8-[ $\gamma$ -diäthylaminopropylamino]-chinolin,  $C_{17}H_{23}O_2N_3$ , aus vorst. Verb. beim Erhitzen mit  $\gamma$ -Diäthylaminopropylchlorid u.  $NaNH_2$  in Toluol auf 70—115° (Badtemp.), Kp.<sub>1,4</sub> 198—200°; Ausbeute 20%; Monohydrojodid,  $C_{17}H_{23}O_2N_3 \cdot HJ$ , hellgelbe Krystallmasse aus A. + Ae., F. 154—155°; Ausbeute 84,3%; Dihydrojodid,  $C_{17}H_{23}O_2N_3 \cdot 2HJ$ , Krystalle aus A., F. 158—159°; zers. sich an der Luft. — 5-Nitro-4-acetamino-1,4-benzodioxan,  $C_{10}H_{10}O_5N_2$ , F. 179°; Ausbeute 92%. — 5-Nitro-4-amino-1,4-benzodioxan,  $C_8H_8O_4N_2$ , F. 150—151°; Ausbeute 96%. — 5,6-Äthylendioxy-8-nitrochinolin,  $C_{11}H_8O_4N_2$ , aus 5-Nitro-4-acetamino-1,4-benzodioxan nach SKRAUP, Krystalle aus Aceton, F. 158—159°; Ausbeute 42%. — 5,6-Dioxy-8-nitrochinolin,  $C_8H_6O_4N_2$ , als Nebenprod. bei vorst. Rk., purpurrote Nadeln

aus W., ist bei 300° noch nicht geschmolzen; in 1 Liter H<sub>2</sub>O lösen sich ca. 0,5 g. — 5,6-Äthylendioxy-8-aminochinolin, C<sub>11</sub>H<sub>10</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>, aus der Nitroverb. durch Red. mit H<sub>2</sub> in Ggw. von Pd-Kohle in Essigester, Krystalle aus 95%ig. A., F. 73—74°, Kp.<sub>0,3</sub> 144°; Ausbeute 66%. — 5,6-Äthylendioxy-8-[isopropylaminoamylamino]-chinolinhydrochlorid, C<sub>19</sub>H<sub>27</sub>O<sub>2</sub>N<sub>3</sub>·HCl, aus vorst. Verb. u. Isopropylaminoamylchloridhydrochlorid in W., Krystalle aus W., F. 125—126°; *Monophosphat*, C<sub>19</sub>H<sub>27</sub>O<sub>2</sub>N<sub>3</sub>·H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, hellgelbe Krystalle, F. 216—218°; Ausbeute 65,4%. — 4-Acetamino-1,2-isopropylidendioxybenzol, C<sub>11</sub>H<sub>13</sub>O<sub>3</sub>N, Krystalle aus Essigester + Hexan, F. 107—108°. — 5-Nitro-4-acetamino-1,2-isopropylidendioxybenzol, C<sub>11</sub>H<sub>12</sub>O<sub>5</sub>N<sub>2</sub>, Krystalle aus 95%ig. A., F. 162—163°; Ausbeute 85%. — 5-Nitro-4-amino-1,2-isopropylidendioxybenzol, C<sub>9</sub>H<sub>10</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub>, durch Hydrolyse der Acetaminoverb., Krystalle aus verd. A., F. 123,5—124,5°. — 5,6-Äthylendioxy-8-[isopropylaminoamylamino]-chinolin erwies sich als wirksam gegen Plasmodium lophurae u. Pl. cathemerium; 5,6-Methylendioxy-8-[diäthylaminopropylamino]-chinolin ist gegen Pl. lophurae nur halb so wirksam. (J. Amer. chem. Soc. 70. 3621—23. Nov. 1948. New Brunswick, N. J.) 117.3395

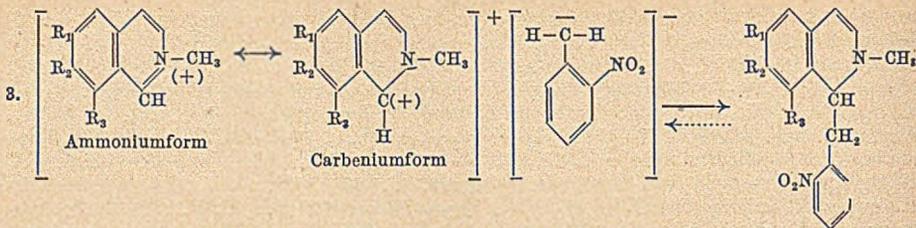
Joh. Müller, *Beitrag zur Kondensation von Isochinolin-Pseudobasen mit Nitrotoluolen*. II. Mitt. (I. vgl. C. 1949. I. 388). Die Pseudobasen quaternäre Isochinolinumbasen ergeben mit Verb., die ein aktiviertes H-Atom besitzen, Deriv., die am C in 1-Stellung substituiert sind (Typ A: Isochinolinbasen; Typ B: Tetrahydroisochinolinbasen). Für die Kondensation von Isochinolinjodmethylaten, die als Pseudobasen A reagieren, ist Na-Alkylat nötig, während beim Typ B die Rk. auch ohne Kondensationsmittel mehr oder weniger leicht eintritt. — Für eine Aporphinalkaloidsynth. wurde versucht, die *Pseudobase aus 7-Methoxyisochinolinjodmethylat* mit Nitrotoluolen zu kondensieren, was aber stets mißlang. Parallelvers. mit *unsubstituiertem Isochinolinjodmethylat* ergaben die entsprechenden Kondensationsprodd., (vgl. GADAMER, OBERLIN U. SCHOELER Arch. Pharmaz. Ber. dtseh. pharmaz. Ges. 263. [1925.] 81) z. B.:



Die bei den Verss. gemachten Beobachtungen u. die elektronentheoret. Betrachtung führten zu folgender Formulierung des Reaktionsmechanismus: Die Rk. läßt sich für Basen A in 3 Stufen, für Basen B in 2 Stufen (die erste fällt weg; die Doppelbindung zwischen 3 u. 4 ist dabei hydriert) zerlegen:



Die Komponente mit dem aktivierten H, z. B. Nitrotoluol, soll in kryptoion. Form reagieren, d. h. sie „dissoziiert“ in ein Anion (Aralkyl) u. ein Proton, wobei jenes an die Stelle der OH-Gruppe tritt, dieses sich mit OH zu W. verbindet. Die Rk. wird durch Dunkelrotfärbung des Reaktionsgemisches sichtbar. Die Stufen 1 u. 2 scheinen weitgehend nach rechts zu verlaufen; die Färbung tritt beim 7-Methoxyisochinolin viel schneller als beim unsubstituierten Isochinolin auf (wenige Sek. bzw. mehrere Minuten). — Der Isochinolinanteil ist als mesomeres Kation aufzufassen, das sich in der abs. alkoh. Lsg. in einem Zwischenzustand zwischen Ammonium- u. Carbeniumform befindet. Je nach dem Charakter des C<sub>1</sub>- u. N-Atoms wird das Anion näher mit diesem oder jenem in Beziehung treten. Kann das einsame Elektronenpaar der Methylengruppe in die Elektronenlücke des Carbenium-C-Atoms eingelagert werden, so entsteht die feste C—C-Bindung des in 1-Stellung substituierten 1,2-Dihydrochinolins (Stufe 3). Der Charakter der Substituenten R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub> u. R<sub>3</sub> scheint für diese Stufe sehr wesentlich zu sein.



Die Erscheinungen beim 7-Methoxyisochinolin (III) lassen sich durch den induktiven (A)- u. den elektromeren (+E)-Effekt erklären: die Methoxygruppe erhöht einerseits den polaren Charakter des N (Verstärkung der Ammoniumbase), was einen schnelleren Ablauf der Stufen 1 u. 2 zur Folge hat, u. verstärkt den negativen Charakter des C<sub>2</sub>-Atoms, was die Bldg. der C-C-Bindung erschwert. — Beim Vgl. zwischen Cotarnin (I) u. Hydrastinin (IV) zeigt sich, daß die Kondensationsbereitschaft jener Verb. durch die 8-Methoxygruppe stark erhöht wird. Eine ähnliche Wrkg. hat die 3-Methylgruppe von 3-Methylhydrastinin (II). I, Isochinolin (Jodmethylat) (V) u. II kondensieren sehr gut, 6-Methoxytetrahydroisochinolin, Laudalin u. IV gut bis mäßig, III schlecht. Ein Maß für die Größe des Substituenteneffekts ergab sich aus der elektromet. Titration der Basenstärke der quaternären N-Methylisochinoliniumbase u. ihres 7-Methoxyderiv. (Basendissoziationskonstanten aus den p<sub>H</sub>-Werten der 50%ig. Neutralisation: K<sub>b</sub> = 6,2 bzw. 7,1 · 10<sup>-3</sup>). — Gewisse Nitrotoluole kondensieren sich schlecht (u. a. ster. Einflüsse); während die Reaktionsbereitschaft bei 2-Nitrotoluol u. 6-Nitro-3,4-dimethoxytoluol gut ist, tritt mit 2-Nitro-3,4-dimethoxytoluol keine Kondensation ein, usw. (Erschwerung oder Verhinderung der Bldg. von coplanaren Reaktionsformen).

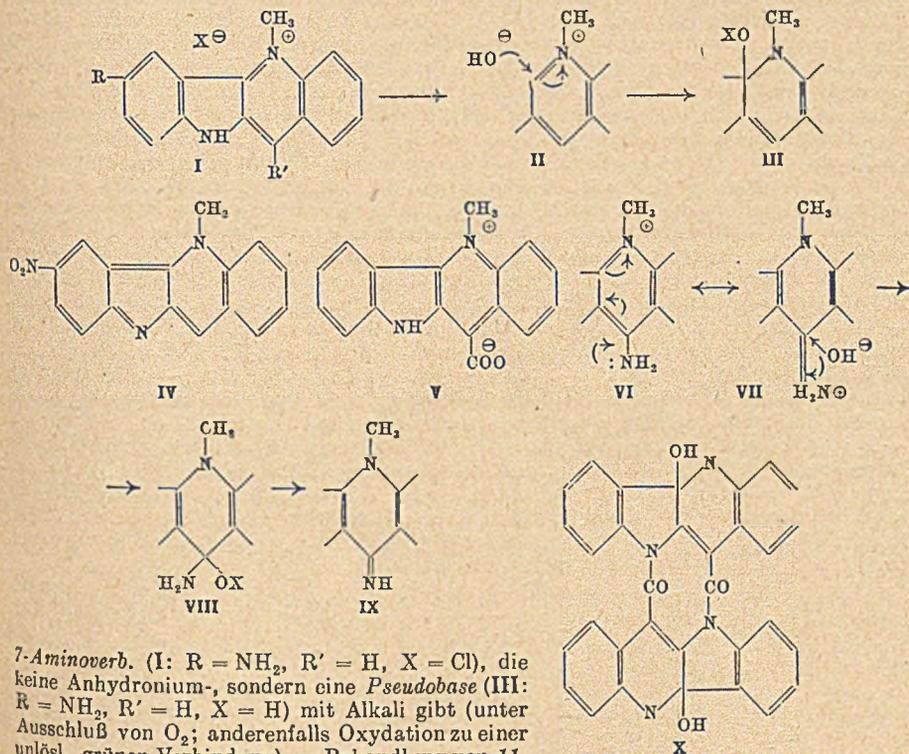
Versuche: Eine 40–50° warme Lsg. von 1,2 g V u. 0,72 g 2,4-Dinitrotoluol in 15 cm<sup>3</sup> wasserfreiem Methanol wird mit einer Lsg. von Na-Methylat (0,2 g Na in 5 cm<sup>3</sup> Methanol) versetzt u. 4–5 Stdn. bei 37° gehalten. 1-(2',4'-Dinitrobenzyl)-N-methyl-1,2-dihydroisochinolin, F. 94,5–96°. — Aus V u. 2,6-Dinitro-3,4-dimethoxytoluol in Ggw. von Na-Äthylat (nicht Na-Methylat) 1-(2',6'-Dinitro-3',4'-dimethoxybenzyl)-N-methyl-1,2-dihydroisochinolin, F. 131°. — Negative Ergebnisse aus III-Jodmethylat u. 2-Nitro-2,4-Dinitrotoluol bzw. 2,6-Dinitro-3,4-dimethoxytoluol (mitunter amorphe Produkte). (Helv. chim. Acta 31, 1111–19. 15/6. 1948. Basel, Univ., Pharmazeut. Anstalt.) 320.3416

R. O. Clinton und C. M. Suter, *Einige Dialkylaminoalkylsulfide und -äther von Chinolin- und Acridinheterocyclen*. Durch ω-Dialkylaminoalkylmercaptoseitenketten substituierte Chinoline u. Acridine wurden durch Umsetzung von Na-Verbb. von ω-Dialkylaminoalkylmercaptanen mit Chlorchinolinen u. -acridinen glatt u. in guter Ausbeute hergestellt. Die Synth. der über O gebundenen Seitenketten aus einem Na-ω-dialkylaminoalkoholat u. z. B. 4-Chlorchinolin ergab die Rohprodd. in sehr guter Ausbeute; doch erwies sich die Reinigung als schwierig, weil die O-Bindung leicht gespalten wurde, selbst bei Hochvakuumdest. u. mäßigen Temp., ferner durch Säuren. Dieses Verh. u. die spektroskop. Eigg. wurden theoret. erörtert u. mit denen der analogen Verbb., in denen die Dialkylaminoalkylreste über NH-Gruppen an die Kerne gebunden sind, verglichen. — Die Verbb. erwiesen sich als unwirksam gegenüber Vogel malaria; einige sind gegenüber Brucella abortus hochwirksam in vitro.

Versuche: 5-Isopropylaminopentanthiol (I) aus 5-Isopropylaminopentylchlorid über 5-Isopropylaminopentylisothiuroniumchloridhydrochlorid (F. 149–151°), Kp.<sub>0,9</sub> 94°, n<sub>D</sub><sup>25</sup> = 1,4682; Pikrolonat, F. 175–177°. — Aus 4,7-Dichlorchinolin (III) u. 2-Diäthylaminoäthylmercaptan-Na (II) 7-Chlor-4-(2'-diäthylaminoäthylmercapto)-chinolin, Kp.<sub>0,34</sub> 140°; Dipikrat, F. 213–214° (Zers.); Diphosphat, F. 153,5–157,5°. — Aus II u. 4-Chlor-3,8-dimethylchinolin 4-(2'-Diäthylaminoäthylmercapto)-3,8-dimethylchinolin, Kp.<sub>0,28</sub> 152 bis 155° (Zers.); Dipikrat, F. 177–179°; Dihydrochlorid, F. 188–190°. — Aus II u. 6,9-Dichlor-2-methoxyacridin 6-Chlor-9-(2'-diäthylaminoäthylmercapto)-2-methoxyacridin, F. 57–58°; Monohydrochlorid, F. 200,5° (Zers.). — 6-Chlor-9-(4'-diäthylamino-1'-methylbutylmercapto)-2-methoxyacridin, kryst. nicht; Monohydrochlorid, F. 167–168°. — Aus 4-Diäthylamino-2-pentanol-Na u. III 7-Chlor-4-(4'-diäthylamino-1'-methylbutylmercapto)-chinolin, Kp.<sub>0,25</sub> 160° (Zers.); Dipikrat, F. 188–189°; Citrat, F. 112–114° (Zers.). — 6-Chlor-9-(2'-diäthylaminoäthoxy)-2-methoxyacridin, F. 60,5–61,5° (daneben geringe Mengen an in Toluol unlösl. Acridon). — 2-(2'-Diäthylaminoäthylmercapto)-chinolin, Kp.<sub>0,05</sub> 115°; Monopikrat, F. 148–150°; Diphosphat, F. 106,5–107,5°. — 2-(3'-Diäthylaminopropylmercapto)-4-methylchinolin, Kp.<sub>0,4</sub> 169°; Dipikrat, F. 130–131°; Dihydrochlorid, F. 198 bis 201° (Zersetzung). — 4-(2'-Diäthylaminoäthylmercapto)-3,6-dimethylchinolin, Kp.<sub>0,04</sub> 150°; Dipikrat, F. 164–165°; Dihydrochlorid, 210–212,5°. — 7-Chlor-4-(3'-diäthylamino-

propylmercapto)-chinolin, F. 20—21°, Kp.<sub>0,04</sub> 140°; Dipikrat, F. 215—216°; Dihydrochlorid, F. 175—178°. — 7-Chlor-4-(3'-N-piperidylpropylmercapto)-chinolin, F. 46—48°. Kp.<sub>0,03</sub> 152°; Dipikrat, F. 238—240° (Zers.); Diphosphal, F. 227—228° (Zersetzung). — 7-Chlor-4-(4'-diäthylaminobutylmercapto)-chinolin, Kp.<sub>0,02</sub> 146°; Dipikrat, F. 195—196° (Zersetzung). — 7-Chlor-4-(5'-isopropylaminopentylmercapto)-chinolin, F. 39°; Dipikrat, F. 185—186°. — Dihydrochlorid, 224,8—225,4°. — 7-Chlor-4-(4'-diäthylamino-1'-methylbutylmercapto)-chinolin, Kp.<sub>0,45</sub> 182°; Dipikrat, F. 175—176°. — 7-Chlor-4-(3'-diäthylaminopropylmercapto)-3-methylchinolin, Kp.<sub>0,37</sub> 176°; Dipikrat, F. 196—197° (Zers.); Dihydrochlorid, F. 193—196° (Zersetzung). — 7-Chlor-4-(2'-diäthylaminoäthoxy)-chinolin, F. 34,5—35°; Dipikrat, F. 211—212° (Zers.); Dihydrochlorid, F. 172—174°. — 7-Chlor-4-[2'-(2''-diäthylaminoäthylmercapto)-äthoxy]-chinolin, Kp.<sub>0,08</sub> 186—188° (Zers.); Dipikrat, F. 178—179°; Dihydrojodid, F. 103—105°. (J. Amer. chem. Soc. 70. 491—94. Febr. 1948. Rensselaer, N. Y., Sterling-Winthrop Res. Inst.) 320.3425

S. J. Holt und V. Petrow, Carbazole, Carboline und verwandte Verbindungen II. Mitt. Umwandlung einiger quaternärer Salze von Chindolin. (I. vgl. C. 1948. I. 1118). 5-Methylchindoliniumjodid (I: R = R' = H; X = J) oder -chlorid gibt mit Alkali eine tiefviolette Pseudobase, aus der mit Methylalkohol keine Methoxyverb. (III: X = CH<sub>3</sub>) entsteht. Systemat. Vers., III in eine Anhydroniumbase überzuführen, waren erfolglos. — Aus 7-Nitrochindolin wird leicht 7-Nitro-5-methylchindoliniumchlorid (I: R = NO<sub>2</sub>; R' = H, X = Cl) (F. 294—296° Zers.) gewonnen, das mit Alkali glatt die Anhydroniumbase, 7-Nitro-5-methylisochindolin (IV), F. 280—283°, liefert. Aus I entsteht durch Red. die

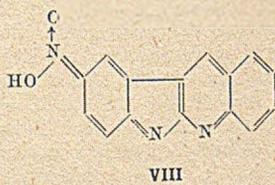
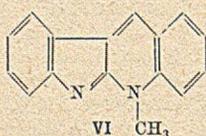
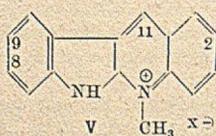
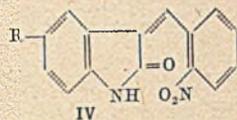
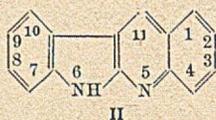
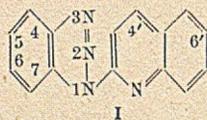


7-Aminoverb. (I: R = NH<sub>2</sub>, R' = H, X = Cl), die keine Anhydronium-, sondern eine Pseudobase (III: R = NH<sub>2</sub>, R' = H, X = H) mit Alkali gibt (unter Ausschluß von O<sub>2</sub>; anderenfalls Oxydation zu einer unlösl., grünen Verbindung). — Behandlung von 11-Aminochindolin mit CH<sub>3</sub>J in sd. Methylalkohol führt zu 11-Amino-5-methylchindoliniumjodid (I: R = H, R' = NH<sub>2</sub>, X = J). Seine Konst. ergibt sich daraus, daß 10-Acetyl-11-diacetylaminochindolin bei Behandlung mit Methylsulfat u. Hydrolyse mit HCl in 11-Amino-5-methylchindoliniumchlorid, (Zers. bei 375°), übergeht u. hieraus die gleiche Alkoxypseudo- u. -anhydroniumbase wie aus dem Jodid gewonnen werden kann. Aus dem Methochlorid mit NH<sub>4</sub>OH oder NaOH eine rote, unlösl. Verb. (Pseudobase), die mit Säuren in die quaternären Salze zurückverwandelt wird. Krystallisation aus Methyl- oder Äthylalkohol bildet 11-Amino-11-methoxy- oder 11-Amino-11-äthoxy-5-methyl-5.11-dihydrochindolin (VIII: X = CH<sub>3</sub> oder C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>); hieraus durch Erwärmen unter Abspalten von Alkohol die Anhydroniumbase, 11-Imino-5-methyl-5.11-dihydrochindolin (IX). Hieraus

mit HCl das ursprüngliche Methochlorid. Zur Entstehung von VIII u. IX vgl. auch VI u. VII. *11-Amino-5-methylchindoliniumjodid* gibt beim Erhitzen mit 0,05 n Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-Lsg. die *Pseudobase. Chindolin-11-carbonsäure* kann nicht direkt, sondern nur über seinen leicht lösl. *Methylester* mit Methylsulfat in ein *quaternäres Salz* (I: R = H, R' = COOCH<sub>3</sub>, X = CH<sub>3</sub>SO<sub>4</sub>) (Zers. bei 274°) übergeführt werden; Einw. von HCl führt zu *11-Carboxy-5-methylchindoliniumchlorid* (I: R = H, R' = COOH, X = Cl). Das *Na-Salz der Pseudobase* (III: R = H, R' = COONa, X = H), durch Behandlung mit Alkali gewonnen, führt bei Einw. von W. zu dem *Zwitterion V*, F. 265° (Zers.); dieses auch aus I (R = H, R' = COOH, X = Cl) mit Na-Acetatlg.; mit HCl geht es wieder in das ursprüngliche Chlorid über. Umsetzung von *Bischindolinoyl* mit Methylsulfat erzeugt ein *Gemisch von 2 Methosulfaten*. Dies wird daraus geschlossen, daß bei der Behandlung der wss. Lsg. des Gemisches mit Alkali in Ggw. von Chlf. eine rote wss. Schicht, aus der beim Ansäuern *11-Carboxy-5-methylchindoliniumchlorid* (I: R = H, R' = COOH, X = Cl) entsteht, u. ein in Chlf. lösl. Anteil sich bildet, der wahrscheinlich die *Pseudobase X* (indigeblaue Nadeln, F. ca. 173°) darstellt. — 7- u. 11-Aminochindoline sind unwirksam als *trypanocide u. Antimalariamittel*. Von den quaternären Salzen zeigt nur *11-Amino-5-methylchindoliniumacetat* eine schwache Wrkg. gegenüber *T. congolense*. *11-Aminochindolin*, *7-Nitro-* u. *11-Aminochindolinumsalze* sind in vitro wirksam gegen *B. coli*; sie haben ziemlich starke Wrkg. gegenüber *Staph. aureus*. (J. chem. Soc. [London] 1948, 919–22. Juli. Dagenham, Essex, May & Baker Ltd.; London, Univ., Queen Mary Coll.)

320.3435

S. J. Holt und V. Petrow, *Carbazole, Carboline und verwandte Verbindungen*. III. Mitt. *Chinindolinderivate*. (II. vgl. vorst. Ref.). *Chinindolin* (II) u. mehrere Derivv. wurden durch therm. Zers. entsprechender *1-(α-Chinolyl)-benzotriazole* in sirupartiger H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> hergestellt. In neutralen oder bas. Medien, wie Nitrobenzol, Chinolin u. fl. Paraffin, versagte diese Reaktion. Die Triazole erhielt man durch Erhitzen einer Mischung eines *α-Chlorchinolins* mit *o-Phenylendiamin* (III), Cu-Pulver u. wenig HCl unter vermindertem Druck u. Nachbehandlung des Prod. mit HNO<sub>2</sub>. Der Vers., *8-Nitrolepidyl-o-phenylendiamin* aus *2-Chlor-8-nitrolepidin* u. III herzustellen, führte zu einer Explosion. *1-α-[(4'-Carboxy)-chinolyl]-benzotriazol* konnte aus *2-Chlorcinchoninsäure* u. III nicht gewonnen werden, da die Rk. erst bei Temp., die zur Decarboxylierung führen, einsetzt u. daher mit HNO<sub>2</sub> II entstand. — Nitrierung von II gibt *9-Nitrochinindolin* (VII), wie seine Red. u. Acetylierung zu *6-Acetyl-9-diacetylaminochinindolin* (XIII) bestätigte. Diese Verb. wurde auch durch Schmelze von *5-Nitrooxindol* mit *o-Nitrobenzaldehyd* zu *2'.5-Dinitrobenzylidenoxindol* (IV: R = NO<sub>2</sub>) u. katalyt. Red. u. Acetylierung erhalten. — Quaternäre Salze (V) wurden mit Alkali in die Anhydroniumbasen (VI) übergeführt, welche mit Säuren wieder die Chinindolinumsalze V ergaben; die *Methoacetate* (V: X = OOC·CH<sub>3</sub>) wurden, weil gut lösl., für die biol. Prüfung verwendet. — *5.11-Dimethylchinindoliniumjodid* ließ sich mit *p-Dimethylaminobenzaldehyd* nicht zu dem *Styrolderiv.* kondensieren; das Auftreten einer tiefroten Färbung zeigte jedoch, daß eine Rk. eintrat. — Eine wss.-alkoh. Lsg. von VII gibt mit NaOH eine rotorangefarbene Lsg.; die Färbung ist wahrscheinlich durch die Bldg. des *Na-Salzes* der *ψ-Nitrolsäure* (VIII) bedingt. Dagegen gibt die entsprechende Anhydroniumbase, *9-Nitro-5-methylisochinindolin* (XV), die a priori keine prototrop. Umlagerung zu einer *ψ-Nitrolsäure* eingehen kann, mit Alkali keine Färbung. — Biol. Wrkg. gegenüber Trypanosomen (equiperdum u. congolense), *Staph. aureus*, *B. coli* u. *Ps. pyocyanea* unerheblich.



Versuche: 16,36 g *α-Chlorchinolin* (IX), 12 g III, 0,5 g Cu u. 2 Tropfen konz. HCl werden 30 Min. bei 30 mm Hg auf 155° erhitzt, das Prod. in 200 cm<sup>3</sup> A. gelöst, filtriert, zu 250 cm<sup>3</sup> 2n HCl gegeben u. dann langsam bei 0° in eine Lsg. von 25 g NaNO<sub>2</sub> in 200 cm<sup>3</sup> W. eingerührt. Nach ½ Stde. wird der Nd. gesammelt, mit W. gewaschen,

aus A. umkryst., *1-( $\alpha$ -Chinolyl)-benzotriazol* (I), C<sub>15</sub>H<sub>10</sub>N<sub>4</sub>, F. 145—146°. — *1-( $\alpha$ -Lepidyl)-benzotriazol* (XI), C<sub>16</sub>H<sub>12</sub>N<sub>4</sub>, F. 164—165°, aus 2-Chlorlepidin u. III. — *1-[6-(6'-Methoxy)-lepidyl]-benzotriazol* (XII), C<sub>17</sub>H<sub>14</sub>ON<sub>4</sub>, F. 162—163°, aus 2-Chlor-6-methoxylepidin u. III. — *5,6-Dimethoxy-1-( $\alpha$ -chinolyl)-benzotriazol*, C<sub>17</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub>N<sub>4</sub>, F. 193—194°, aus 4,5-Diaminoveratrol u. IX. — 15 g I werden in 150 cm<sup>3</sup> H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> auf 150° bis zur Beendigung der heftigen Gasentw., dann 1 Min. auf 180° erhitzt, das Gemisch abgekühlt, auf 500 g Eis gegossen, der gelbe Nd. durch Erwärmen mit 2n NH<sub>4</sub>OH bas. gemacht, aus Pyridin umkryst., II, C<sub>15</sub>H<sub>10</sub>N<sub>2</sub>, F. 346°. — *11-Methylchinindolin*, aus XI, C<sub>16</sub>H<sub>12</sub>N<sub>2</sub>, F. 274—275°; *6-Acetylderiv.*, F. 171,5—172°. — *2-Methoxy-11-methylchinindolin* (aus XII), C<sub>17</sub>H<sub>14</sub>ON<sub>2</sub>, F. 305—307°; *6-Acetylderiv.*, F. 183—184°. — VII, C<sub>15</sub>H<sub>9</sub>O<sub>2</sub>N<sub>3</sub>, aus II mit HNO<sub>3</sub>, über das *9-Nitrochinindoliniumacetat*, F. 377—378°. — *9-Aminochinindolin*, C<sub>15</sub>H<sub>11</sub>N<sub>3</sub>, durch Red. von VII mit Fe in Ggw. von CaCl<sub>2</sub> u. A.; *6,9,9-Triacetylderiv.* (XIII), F. 223,5—224,5°. — IV (R = NO<sub>2</sub>), F. 253—254°; Red. u. Acetylierung zu XIII. — *5-Methylchinindoliniumchlorid* (XIV), C<sub>16</sub>H<sub>13</sub>N<sub>2</sub>Cl, aus II u. Methylsulfat, F. 278—280° (Zersetzung). Aus XIV mit 2n NaOH *5-Methylisochinindolin*, C<sub>16</sub>H<sub>12</sub>N<sub>2</sub>, F. 108—110°. — *5,11-Dimethylchinindolinumjodid*, C<sub>17</sub>H<sub>16</sub>N<sub>2</sub>J, F. 288—289°, wird über das *Methochlorid*, F. 280—282°, hergestellt. — *5,11-Dimethylisochinindolin*, C<sub>17</sub>H<sub>14</sub>N<sub>2</sub>, F. 218—219°. — *2-Methoxy-5,11-dimethylchinindoliniumchlorid*, F. 272—274° (über das *Methosulfat*). — *5-Methoxy-5,11-dimethylisochinindolin*, C<sub>18</sub>H<sub>16</sub>ON<sub>2</sub>, F. 159—160°. — *9-Nitro-5-methylchinindoliniumchlorid*, C<sub>16</sub>H<sub>12</sub>O<sub>2</sub>N<sub>3</sub>Cl, F. 295—300° (Zers.), über das *Methosulfat*. — XV, C<sub>16</sub>H<sub>11</sub>O<sub>2</sub>N<sub>3</sub>, F. 262°. (J. chem. Soc. [London] 1948. 922—24. Juli) 320.3435

Michel Polonovski, Marcel Pesson und Henri Schmitt, *Über die Pyrimidinidivate*. Vff. stellen das bisher nur auf mühsamem Wege darstellbare *2-Mercapto-4-amino-6-methylpyrimidin* (I) auf einfache Weise aus Thioharnstoff (II) u.  $\beta$ -Aminocrotonsäurenitril (IIIa) durch Kondensation mit Na-Äthylat in A. in 60%ig. Ausbeute her. Die Rk. verläuft unter Abspaltung von NH<sub>3</sub>. Setzt man mit dem Nitril der  $\beta$ -Phenylaminocrotonsäure (IIIb) oder der  $\beta$ -Naphthylaminocrotonsäure (IIIc) um, so wird Anilin, bzw.  $\beta$ -Naphthylamin abgespalten. II läßt sich nicht durch Harnstoff oder seine Deriv. ersetzen. Statt mit IHa, kann man II auch mit  $\beta$ -Iminoacetessigester umsetzen. Man erhält auf diese Weise *Alkylmercaptouracile*. Das Nitril u. der Äthylester der  $\alpha$ -Phenylacetessigsäure lassen sich mit II nach dieser Meth. nicht kondensieren. Die Rk. mit II gelingt durch einfaches Erhitzen auf 130°. Man erhält das *2-Mercapto-4-oxy-5-phenyl-6-methylpyrimidin* in 22%ig. Ausbeute.

Versuche: *2-Mercapto-4-amino-6-methylpyrimidin* (I), C<sub>6</sub>H<sub>7</sub>N<sub>3</sub>S: a) In einer frisch bereiteten Na-Äthylat-Lsg. löst man II durch Erwärmen auf u. fügt in der Kälte IIIa zu. Nach 4std. Erhitzen zum Sd. erhält man I in 60%ig. Ausbeute; b) aus II u. IIIb wie unter a) durch 8std. Erhitzen zum Sd. in 60%ig. Ausbeute; c) aus II u. IIIc wie oben in 43%ig. Ausbeute. — *2-Äthylmercapto-4-amino-6-methylpyrimidin*, C<sub>7</sub>H<sub>11</sub>N<sub>3</sub>S: a) aus I u. Äthylsulfat in 60%ig. Ausbeute, b) aus I u. Jodäthyl in A. mit Na-Äthylat, aus verd. A., F. 104°, ident. mit der von JOHNS (C. 1908. II. 1933) erhaltenen Verb., die nicht bei 115—116°, sondern bei 104° schm., wie Nacharbeitung ergab. — *2-Methylmercapto-4-amino-6-methylpyrimidin* (IV), C<sub>6</sub>H<sub>7</sub>N<sub>3</sub>S, aus I u. Methylsulfat, aus verd. A., F. 131°. — *2-Benzylmercapto-4-amino-6-methylpyrimidin*, C<sub>12</sub>H<sub>13</sub>N<sub>3</sub>S, aus I u. Benzylchlorid mit Na-Äthylat in A. in 80%ig. Ausbeute, in W. schwer lös. Krystalle, aus Bzl.-Päe., F. 113°. — *2-Mercapto-4-oxy-6-methylpyrimidin*, C<sub>5</sub>H<sub>6</sub>ON<sub>2</sub>S, a) aus II u.  $\beta$ -Aminocrotonsäureäthylester mit Na-Äthylat in A. während 5 Stdn. unter NH<sub>3</sub>-Abspaltung, b) aus II u.  $\beta$ -Methylaminocrotonsäureäthylester wie oben unter Abspaltung von Methylamin. — *2-Methylmercapto-4-oxy-6-methylpyrimidin*, C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>ON<sub>2</sub>S, aus IV u. CH<sub>3</sub>J oder Methylsulfat in alkal. Lsg., F. 219°. — *2-Mercapto-4-oxy-5-phenyl-6-methylpyrimidin*, C<sub>11</sub>H<sub>10</sub>ON<sub>2</sub>S, durch Erhitzen von  $\alpha$ -Phenylacetessigsäureäthylester u. II im Ölbad 1½ Stdn. auf 130 bis 145°, Lösen in 2n NaOH u. Fällen mit Essigsäure, Krystalle, unlösl. in A. u. Wasser. (Bull. Soc. chim. France, Mém. [5]. 15. 392—95. März/April 1948.) 409.3505

J. S. Morley und J. C. E. Simpson, *Chemie einfacher heterocyclischer Systeme*. I. Mitt. *Reaktionen von 6- und 7-Nitro-4-oxychinazolin und ihren Derivaten*. Literaturübersicht. Vgl. der chem. Eig. von *6-Nitro-4-oxychinazolin* (I), *7-Nitro-4-oxychinazolin* (II) u. *6-Nitro-4-oxycinolin*. Herst. von 6- u. 7-Nitro-4-amino-, -4-acetamino-, -4-phenoxy- u. -4-anilinochinazolin aus I u. II bzw. den entsprechenden 4-Chlorverbindungen. Die 4-Aminoverb. werden in saurer u. alkal. Lsg. leicht zu den 4-Oxyverb. hydrolysiert. — Quaternäre Salze von 6- u. 7-Aminochinazolinen, die in 4-Stellung substituiert sind, wurden synthetisiert u. der Ort der Salzbdg. bestimmt. 7-Nitro-4-aminochinazolin gibt mit CH<sub>3</sub>J keine definierten Prodd.; die Entstehung der quaternären Gruppe am Ring kann anscheinend erst erwartet werden, wenn die 4-Aminogruppe vorher geschützt ist. Die aus 6- oder 7-Nitro-4-chlorchinazolin u. Anilin hergestellten 6- u. 7-Nitro-

4-anilinochinazoline geben mit *p*-Toluolsulfonsäuremethylester (III) quaternäre Chinazoliniumsalze, die sich in die entsprechenden Jodide umwandeln lassen. Red. zu 6- u. 7-Amino-4-anilino-1-methylchinazoliniumjodiden. Auch aus 6- u. 7-Nitro-4-acetamidochinazolin mit III Chinazoliniumsalze; bei der Behandlung mit heißer Säure entstehen hieraus unter Abspaltung der Acetamidogruppe 6- oder 7-Nitro-1-methyl-4-chinazolone. Aus den 4-Phenoxyverb. mit III unter Abspaltung von Phenol die *p*-Toluolsulfonate der gleichen Nitromethylchinazolone. Als Ort der Quaternierung wurde das N<sub>1</sub>-Atom ermittelt, u. zwar durch systemat. Vgl. der genannten Chinazolone mit den bei der Rk. von I u. II mit Methylsulfat u. Alkali entstehenden 6- bzw. 7-Nitro-3-methyl-4-chinazolonen, die sich als mit ihnen nicht ident. erwiesen. — Nach ihrem Verhalten bei der alkal. Hydrolyse können die Chinazolone u. Aminochinazoline als cycl. bzw. semicycl. Amide aufgefaßt werden; der erste Schritt in der Hydrolyse wäre demnach jeweils ein Angriff auf die Amidindoppelbindung. — Das bas. Zentrum in 4-Oxychinazolinen ist N<sub>1</sub>, u. scheint nicht mit dem der N-Alkylierung (N<sub>2</sub>) zusammenzufallen.

Versuche: 6-Nitro-4-oxychinazolin (I), F. 275—277°. — 7-Nitro-4-oxychinazolin (II), F. 268—270°. — 4-Chlor-6-nitrochinazolin (IV), F. 130—131°. — 4-Chlor-7-nitrochinazolin (V), F. 148—149°. — 6-Nitro-4-phenoxychinazolin (VI) aus rohem IV durch 1std. Erhitzen mit Phenol u. KOH auf 90—95°, F. 148—149°. — 7-Nitro-4-phenoxychinazolin (XV) in analoger Weise aus V, F. 173,5—174°. — 6-Nitro-4-aminochinazolin (VII), F. 320—320,5°, aus IV u. (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> oder NH<sub>3</sub>. Hydrolyse zu I mittels NaOH. — 7-Nitro-4-aminochinazolin (VIII), F. 303—305°, aus V. — 6-Nitro-4-acetamidochinazolin (XII) aus VII u. Essigsäureanhydrid, F. 262—263°. — 7-Nitro-4-acetamidochinazolin (XIII), aus VIII in analoger Weise, F. 240—242° (Zersetzung). — 6-Nitro-4-methoxychinazolin, F. 118—119°, aus IV u. CH<sub>3</sub>ONa. — 7-Nitro-4-methoxychinazolin, F. 137—138°, aus V u. CH<sub>3</sub>ONa. — 6-Nitro-4-anilinochinazolin (IX), F. 236—237,5°, aus IV mit Anilin in Ggw. von HCl u. wss. Aceton. — 10 g IX u. 7,7 g III werden 30 Min. auf 148—150° erhitzt, die erkaltete Masse mit A., dann W. behandelt, 6-Nitro-4-anilino-1-methylchinazolinium-*p*-toluolsulfonat, F. 249—250° (Zers.); hieraus mit KJ das entsprechende Jodmethylat, F. 247—248° (Zers.), u. durch Red. mit Fe-Pulver in W. 6-Amino-4-anilino-1-methylchinazoliniumjodid, F. 287—288°. — 7-Nitro-4-anilinochinazolin (X), F. 251 bis 252° (Zers.), aus V u. Anilin. — 7-Nitro-4-anilino-1-methylchinazolinium-*p*-toluolsulfonat, F. 257—258° (Zers.), aus X u. III; Jodmethylat, F. 256—257°. — 7-Amino-4-anilino-1-methylchinazoliniumjodid, F. 266—268°. — Eine Lsg. von 1 (Teil) I in 24 KOH (2%ig.) wird bei 50° mit 0,5 Vol.-Teilen Methylsulfat gerührt. Gelbe Nadeln von 6-Nitro-3-methyl-4-chinazolon, F. 196—197°. 0,5 g der Verb. werden ½ Stde. am Rückfluß mit 10 cm<sup>3</sup> 2n NaOH erhitzt, das sich entwickelnde Gas in W. geleitet u. als Methylamin (Pikral) identifiziert; aus der alkal. Lsg. durch Ansäuern 5-Nitroanthranilsäure. — Die Zers. des in analoger Weise bereiteten 7-Nitro-3-methyl-4-chinazolons, F. 210—211°, liefert gleichfalls Methylamin, außerdem beim Ansäuern mit H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> 4-Nitroanthranilsäure. Aus dem Filtrat der Säure durch Dest. Ameisensäure (als *p*-Bromformanilid identifiziert). — 5 g XII u. 4,2 g III werden 10 Min. auf 160° erhitzt, die Schmelze abgekühlt, mit heißem W. extrahiert, die wss. Lsg. mit konz. HCl versetzt, von W. befreit, mit A. behandelt, 6-Nitro-1-methyl-4-chinazolon (XIV), F. 272—273°. — Aus VI u. III 6-Nitro-1-methyl-4-chinazolon-*p*-toluolsulfonat, F. 234—235°; löst sich in heißem W. zu einer stark sauren Lsg., aus der beim Abkühlen XIV ausfällt. — Alkal. Spaltung von XIV: a) 0,2 g XIV in 21 cm<sup>3</sup> heißem W. werden mit 5 cm<sup>3</sup> 2n NaOH behandelt, 5-Nitro-2-methylaminobenzamid, F. 218—218,5°; b) 1 g XIV, 20 cm<sup>3</sup> 2n NaOH u. 30 cm<sup>3</sup> W. werden 40 Min. am Rückfluß erhitzt, wobei NH<sub>3</sub> sich entwickelt. Beim Ansäuern der Lsg. 5-Nitro-2-methylaminobenzoesäure, F. 263—264°; Methyl ester, F. 146—147°. — Aus XIII 7-Nitro-1-methyl-4-chinazolon (XVI), F. 215—216°. — Aus XV u. III 7-Nitro-1-methyl-4-chinazolon-*p*-toluolsulfonat, F. 247—247,5°. — Alkal. Spaltung von XVI gibt 4-Nitro-2-methylaminobenzamid, F. 188—189°, u. 4-Nitro-2-N-methylformamidobenzoesäure, F. 203—204°; oder 4-Nitro-2-methylaminobenzoesäure (XVII), F. 259—260° (Zers.). — Synth. von XVII: 4-Nitroanthranilsäuremethyl ester wird in Ggw. von Pyridin in der Kälte mit *p*-Toluolsulfonylchlorid zu 4-Nitro-2-(*p*-toluolsulfonamido)-benzoesäuremethyl ester, F. 183—184°, umgesetzt, dieser mit NaOH in das Na-Salz übergeführt u. eine Suspension des Salzes in Aceton mit CH<sub>3</sub>J am Rückfluß erhitzt. — 4-Nitro-2-(*p*-toluolsulfonmethylamido)-benzoesäuremethyl ester, F. 126—128°. 2 g des Esters werden mit 10 cm<sup>3</sup> konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ½ Stde. auf 80—90° erwärmt u. die Lsg. in W. gegossen. XVII-Methyl ester, F. 124—125°; wird mit NaOH verseift. (J. chem. Soc. [London] 1948, 360—66. März. Liverpool, School of Tropical Medicine, Warrington Yorke Dep. of Chemotherapy.)

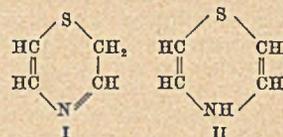
320.3510

Eugene Hort und Paul E. Spoerri, *Synthesen in der Pyrazinreihe: Die Darstellung und Eigenschaften von Pyrazinsulfonsäure*. Da die direkte Sulfonierung des Pyrazins oder die

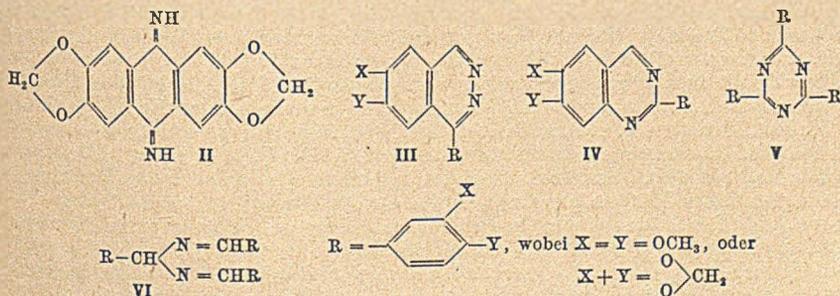
Oxydation von Pyrazinthiol auf Grund der Oxydationsempfindlichkeit zur Darst. der *Pyrazinsulfonsäure* (I) wenig brauchbare Rkk. sind, wurde die Umsetzung von *Chlorpyrazin* (II) mit Sulfit gewählt. — II aus Oxypyrazin mit  $\text{POCl}_3$  nach ERICKSON u. SPOERRI (C. 1947. 1660), das über die aus Lumazin erhältliche 2-Oxypyridazin-3-carbonsäure zugänglich ist. — *Pyridazinsulfonsaures Natrium*,  $\text{C}_4\text{H}_3\text{O}_3\text{N}_2\text{SNa} \cdot \text{H}_2\text{O}$ , aus II mit  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  u. W. im Rohr bei  $150^\circ$  u. Abdampfen der homogenen Reaktionslg., aus A., F. 295°. — I aus dem Na-Salz in äther. Suspension mit HCl als hygroskop. Masse. Die Ag- u. Ba-Salze sind leicht löslich. (J. Amer. chem. Soc. 70. 1657. April 1948. Brooklyn 2, N. Y., Polytechn. Inst., Chem. Dep.) 179.3565

William B. Martin und Arthur E. Martell, *Herstellung von Piperazin. Diäthylentriamin* oder *Äthylendiamin* werden katalyt. desaminiert. Als Katalysator dient RANEY-Ni. Die besten Ausbeuten (bis 73%) werden bei ca.  $150^\circ$  im Autoklaven oder am Rückfluß u. in Ggw. von Lösungsm., wie Tetrahydronaphthalin, Dioxan, Dipenten, erzielt. Nebenbei entstehen immer geringe Mengen an hochsd. Fraktionen u. hochmol., viskosen Rückständen, die offenbar Gemische von Polyalkylenpolyaminen, hervorgegangen aus linearer Desaminierung, sind. — Tabellar. Zusammenstellung von Versuchsergebnissen. (J. Amer. chem. Soc. 70. 1817—18. Mai 1948. Worcester 3, Mass., Clark Univ., Chem. Labor.) 320.3568

Charles Barkenbus und Phillip S. Landis, *Herstellung von 1,4-Thiazin*. Thiodiglykolsäureimid (III), durch Erhitzen des  $\text{NH}_4$ -Salzes der Säure im Vakuum erhältlich, liefert bei der Red. mit Al-Pulver, über welches es z. B. dampfförmig zusammen mit  $\text{CO}_2$  bei  $450^\circ$  geleitet wird, *1,4-Thiazin*, eine bisher unbekannte Verb., die theoret. in den 2 Formen I u. II existieren kann. Kp.  $76-76,5^\circ$ ,  $n_D^{25} = 1,5975$ ,  $D_4^{24} = 0,8465$ ; *Pikrat*, F. 158 bis  $159^\circ$ ; *Chloroplatinat*,  $(\text{C}_4\text{H}_5\text{NS})_2 \cdot \text{H}_2\text{PtCl}_6$ , F. 236 bis  $238^\circ$ . Hygroskop. *Hydrochlorid*, F.  $74-75^\circ$ . — Mit Benzolsulfonylchlorid in Pyridin bei 1std. Erhitzen keine Umsetzung; mit  $\text{CH}_3\text{J}$  oder p-Toluolsulfonsäuremethylester nur ölige Prodd.;  $\text{KMnO}_4$  wird durch eine wss. Lsg. reduziert. — III bildet bei Behandlung mit  $\text{PCl}_5$   $\alpha$ -*Monochlorthiodiglykolimid*, F.  $135,5^\circ$ . Verd. NaOH spaltet hieraus in der Kälte Cl ab, doch wird beim Ansäuern nicht III, sondern *Glyoxylsäure* neben  $\text{NH}_3$  erhalten. Das prim. Prod. der Hydrolyse ist also anscheinend ein cycl. Halbthioacetal. (J. Amer. chem. Soc. 70. 684—85. Febr. 1948. Lexington, Ky., Univ. of Kentucky, Dep. of Chem.) 320.3621



C. V. Wilson, *Die sogenannten „Anthrachinondiimine“; symmetrisch trisubstituierte Triazine*. Nach BROWN u. ROBINSON bzw. KEFFLER (J. chem. Soc. [London] 1917. 957, bzw. 1921. 1476) sollen sich *3,4-Methylendioxybenzonnitril* (I) u. dgl. mit  $\text{ClSO}_3\text{H}$  zu *Anthrachinondiimine* (II) kondensieren. Ihr chem. Verh. steht mit dieser Formel jedoch nicht in Einklang. — Die Polymerisation der Nitrile ist auch in anderer Weise vorstellbar, u. zwar a) als Dimerisierung durch Diensynth. zu Phthalazinen III oder Chinazolinen IV, oder b) als Trimerisierung zu Triazinen V. Diese Verb. haben keinen akt. H (im Gegensatz zu II u. im Einklang mit der negativen ZEREWITINOFF-Best. an dem „Piperonitrildimeren“ von KEFFLER). — V ( $X + Y = -\text{O} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{O}-$ ), bereits früher nach zwei verschied. Verf. hergestellt (aus  $\text{N}_4\text{S}_3 + \text{Piperon}$  u. aus VI [ $X + Y = -\text{O} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{O}-$ ] +  $\text{J}_2$ ), zeigt keine F.-Erniedrigung mit dem BROWN-ROBINSONSchen Produkt. Die Triazinstruktur erscheint damit gesichert. Zur Bestätigung werden Mol.-Gew.-Bestimmungen an einer ähnlichen, leichter lösl. Verb. durchgeführt; sie stimmen mit der trimeren Form überein. — Die Verb. III u. IV ( $X + Y = -\text{O} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{O}-$ ) werden synthetisiert.



Versuche: V ( $X + Y = -\text{O} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{O}-$ ), 2,3,6,7-Dimethylentetraoxyanthrachinondiimin (II) bzw. 2,4,6-Tri-(3',4'-methylendioxyphenyl)-1,3,5-triazin, F.  $270^\circ$  (Herst.

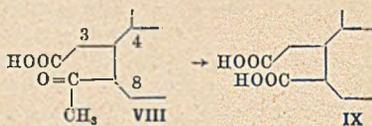
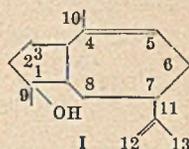
nach den bekannten Verff.). — 2.4.6-Tri-(3'.4'-dimethoxyphenyl)-1.3.5-triazin, F. 263°, nach KEFFLER. Mol.-Gew. gefunden 494 (ebullioskop. in Pyridin), berechnet 480 (für *trimere Form*); gefunden 329 (Kryoskop. in p-Bromphenol), berechnet 326 (für *dimere Form*). — Piperonal-β-(3.4-methylendioxybenzoyl)-hydrazon (VII), C<sub>16</sub>H<sub>12</sub>O<sub>5</sub>N<sub>2</sub>, F. 193 bis 196°, aus Piperonal (IX) u. Piperonylhydrazin, ergibt mit Amylalkohol (bei 10–15° mit HCl gesätt.) 1 Stde. auf dem Dampfbad u. 1 Stde. über freier Flamme erhitzt 1-(3'.4'-Methylendioxyphenyl)-6.7-methylendioxyphthalazin, C<sub>16</sub>H<sub>10</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub>, F. 203–204°. Wird die Rk. in Chlf. u. in Ggw. von POCl<sub>3</sub> ausgeführt, so wird ein Imidchlorid, F. 166–167°, erhalten. — Aus Veratrumäsuremethylester u. Hydrazinhydrat Veratroylhydrazin, C<sub>9</sub>H<sub>12</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub>, F. 145°; hieraus mit Veratrumaldehyd Veratral-β-(3.4-dimethoxybenzoyl)-hydrazon, C<sub>18</sub>H<sub>20</sub>O<sub>5</sub>N<sub>2</sub>, F. 198–205°, das zu 1-(3'.4'-Dimethoxyphenyl)-6.7-dimethoxyphthalazin, C<sub>18</sub>H<sub>18</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub>, F. 193–194°, kondensiert wird. — Aus 6-Aminopiperonal u. Piperonylchlorid 6-Piperonylaminopiperonal, C<sub>10</sub>H<sub>11</sub>O<sub>6</sub>N, F. 221°. 3 g dieser Verb. werden mit 125 cm<sup>3</sup> A. versetzt, das Gemisch mit A. gesätt. u. in verschlossener Flasche 2½ Stdn. bei 80–85° geschüttelt, 2-(3'.4'-Methylendioxyphenyl)-6.7-methylendioxychinazolin, C<sub>16</sub>H<sub>10</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub>, F. 248–249°. — 6-Aminopiperonitril (VIII), C<sub>8</sub>H<sub>6</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>, F. 142°, durch Red. von 6-Nitropiperonitril mit SnCl<sub>2</sub> in HCl. — SCHIFFSche Base C<sub>16</sub>H<sub>10</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub> aus VIII u. IX, F. 184°. — 6-Aminoveratronitril, F. 99–100°. (J. Amer. chem. Soc. 70. 1901–03. Mai 1928. Rochester 4, N. Y., Kodak Res. Laborr.) 320.3660

William A. Bonner, *Die Spaltung von Tetraacetyl-β-d-thioglucosiden mit Brom in Essigsäure*. Wenn Phenyltetraacetyl-β-d-thioglucosid (I) in Eisessig einige Stdn. bei n. Temp. mit Br<sub>2</sub> behandelt wird, fällt ein weißes, kristallines Material an, das beim Umkrystallisieren reines α-d-Glucosepentaacetat (II) in 75–81% ig. Ausbeute liefert. Diese Rk. (Ersatz der –S-Brücke durch eine Acyloxygruppe) erwies sich als allg. gültig für verschied. Thioglucone: sowohl Benzyl- als auch Äthyltetraacetyl-β-d-thioglucosid geben unter ähnlichen Bedingungen II in vergleichbaren Ausbeuten. Daß für die Spaltung Br<sub>2</sub> allein verantwortlich ist, geht daraus hervor, daß unverändertes, reines Ausgangsmaterial zurückgewonnen wird, wenn Br<sub>2</sub> im Reaktionsgemisch fehlt oder durch Br-Ion, z. B. LiBr, ersetzt wird. Auch HBr u. Bromessigsäure können die Spaltung nicht herbeiführen. — Unter bestimmten Bedingungen hat Br<sub>2</sub> einen lockernden Effekt auf die Acetylgruppen von I: wird die Spaltung in Methanol anstatt in Essigsäure vorgenommen, so entsteht eine rechtsdrehende wss. Schicht (völlige Entacetylierung). — Wird Propionsäure als Lösungsm. verwendet, so werden kleine Mengen an Krystallen erhalten, neben einem sirupartigen Hauptprodukt (Br<sub>2</sub> ersetzt anscheinend die Acetylgruppen teilweise durch Propionylreste). Wird II in Methanol mit Br<sub>2</sub> behandelt, so gelangt man zu einer wss., opt.-akt. Schicht (während die äther. Schicht inakt. ist). Aus II mit Br<sub>2</sub> in Propionsäure ein Sirup, [α]<sub>D</sub><sup>20</sup> = 51,4°. Hier tritt anscheinend nicht nur Austausch der Acylreste, sondern auch Anomerisierung auf. — Br<sub>2</sub> ist auf II in Essigsäure ohne Wirkung. (J. Amer. chem. Soc. 70. 770–72. Febr. 1948. Stanford, Univ., Calif., Dep. of Chem.) 320.911

E. W. Putman, W. Z. Hassid, G. Krotkov und H. A. Barker, *Darstellung von Zuckern mit radioaktiv indiziertem Kohlenstoff durch Photosynthese*. Die Darst. radioakt. indizierter Zucker erfolgte aus türk. Tabakblättern, die nach der Ernte erst 24 Stdn. im Dunkeln aufbewahrt worden waren, um die vorhandenen Kohlenhydrate durch Veratmung abzubauen, u. dann unter <sup>14</sup>CO<sub>2</sub> 24 Stdn. belichtet wurden. Beschreibung der Versuchsanordnung im Original. Zur Entfernung der Zucker wurde das Blatt mit 80% ig. A. 6–8 Stdn. im Soxhlet extrahiert. Aus dem bei 50° getrockneten u. gepulverten Blattrückstand wurde die Stärke nach PUCHER u. VICKERY, (C. 1937. I. 1491) durch Extraktion mit CaCl<sub>2</sub>-Lsg. u. Fällung als Jodstärke abgeschieden. Aus 0,5 g BaCO<sub>3</sub> mit 230 Mikrocurie <sup>14</sup>C wurden 20–25% Stärke (bezogen auf alkoholextrahierte Trockensubstanz) mit spezif. Aktivität von 0,48–0,72 Mikrocurie/mg erhalten. Durch Hydrolyse dieser radioakt. Stärke mit 2n H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> wurde nach Zusatz von gewöhnlicher Glucose radioakt. Glucose mit einer spezif. Aktivität von 0,09 Mikrocurie/mg gewonnen. Aus dem alkoh. Extrakt, der Glucose, Fructose u. Rohrzucker enthielt, wurde nach Hydrolyse des Rohrzuckers die radioakt. Glucose durch direkte Krystallisation, die Fructose nach Abtrennung als Ca(OH)<sub>2</sub>-Verb. isoliert. Zur Gewinnung des Rohrzuckers wurden in den Extrakten aus analog behandelten Blättern von *Canua indica* die Glucose u. Fructose mit *Torula monosa* vergoren. In allen Fällen wurden die radioakt. Zucker nach Zusatz der gleichen inakt. Zucker kryst. abgeschieden. Die rohe Glucose enthielt noch 1,3% Fructose u. die rohe Fructose noch 2,5% Glucose. Die rohe Glucose wurde durch Umkrystallisieren gereinigt, aus der rohen Fructose wurde die Glucose durch Oxydation mit Ba-Hypoiodid u. Entfernung der Salze durch Passage einer Ionen-Austauscher-Säule entfernt. (J. biol. Chemistry 173. 785–95. April 1948. Berkeley, Calif., Univ.) 167.944

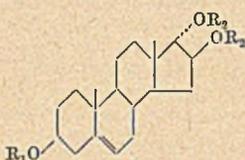
A. J. Haagen-Smit und C. T. O. Fong, *Chemische Untersuchung des Guayule*. II. Mitt. *Struktur des Partheniols, eines Sesquiterpenalkohols aus Guayule*. (Vgl. WALTER, J. Amer. chem. Soc. 66, [1944.] 419). Zur Gewinnung des Partheniols (I), C<sub>15</sub>H<sub>24</sub>O, diente Guayuleharz mit 0,3% I, ein Nebenprod. von der Guayule-Gewinnung. Vff. geben diesem Sesquiterpenalkohol Formel I aus folgenden Gründen: Aus dem Absorptionsspektr. u. dem Ausbleiben einer Rk. mit Maleinsäureanhydrid u. mit Na in A. geht hervor, daß die Doppelbindungen nicht konjugiert sind. Die leichte Wasserabspaltung aus I spricht ebenso für das Vorliegen eines *tert.* Alkohols, wie das Ausbleiben der Veresterung mit Phthalsäureanhydrid u. der Bldg. eines Xanthats. Wasserabspaltung führt zu einem Gemisch zweier *Dehydroparthenene* (II), C<sub>15</sub>H<sub>22</sub>, deren 3 Doppelbindungen nicht konjugiert sind. Dehydrierung von II mit S liefert das schon bekannte *S-Guayazulen* (III), C<sub>15</sub>H<sub>18</sub>; mit Se entsteht ein violettes *Azulen*. Hieraus ergibt sich das Kohlenstoffskelett I. Durch Hydrierung von I entsteht *Tetrahydropartheniol* (IV), dessen Dehydratisierung zum *Dihydroparthenen* (V), C<sub>15</sub>H<sub>22</sub>, führt. Da bei dessen Ozonisierung *Formaldehyd* (VI) gebildet wird, muß die Doppelbindung zu einer Methylengruppe gehören, u. die ursprünglich in IV vorhandene OH-Gruppe muß an einem C-Atom sitzen, das auch eine Methylgruppe trägt. Die 7- u. 11-Stellung für OH scheidet aus, weil das daraus erhaltliche V-Gemisch mit Ozon neben VI auch Aceton geben müßte. I wird durch Ozon in VI u. das *neutrale Prod.* VII, C<sub>14</sub>H<sub>22</sub>O<sub>4</sub>, übergeführt, das 2 Methylketon- u. 1 Aldehydgruppe enthält. Eine 11.12-Doppelbindung (in I) erklärt die Entstehung von VI u. einer der Methylketongruppen. Die andere Doppelbindung hat zur Bldg. des Aldehyds u. der anderen Methylketongruppe geführt. Deshalb muß sie an eine Methylgruppe angrenzen u. kann nicht mit der Brücke zwischen den beiden Ringen in Verb. stehen. Das 4. O-Atom in VII liegt als *tert.* OH-Gruppe vor. Bei der Ozonisierung des Isomergemisches II entstehen ein Keton, ein Diketon u. eine *Ketosäure* VIII oder Ketoaldehyd. VIII wird durch NaOBr zu einer *Dicarbonensäure* IX oxydiert, die sich wie ein Glutarsäurederiv. verhält, da sie mit Essigsäureanhydrid kein Keton bildet. Damit ist die Lage des Hydroxyls in I am C-Atom 1 festgelegt.

Versuche: Der zuerst mit Ae. u. dann mit Ae.-Methanol aus rohem Harz hergestellte Extrakt, der das I-Cinnamat enthält, wurde nach Abdest. der Lösungsmittel verseift. Das Rohprodukt wurde durch Dest. bei 0,01 mm bis 150° gereinigt. Nochmalige Dest. bei 100–125° lieferte ein viscoses Öl, das beim Verdünnen mit Pae. kryst. u. aus Pae. umgelöst wurde. I, C<sub>15</sub>H<sub>24</sub>O, F. 127–128°; das *Phenylazobenzoat*, C<sub>22</sub>H<sub>32</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>, erwies sich beim Chromatographieren als recht einheitlich. Das Eluat schmolz nach 3maligem Umlösen aus Aceton bei 163–164°; *3,5-Dinitrobenzoat*, C<sub>22</sub>H<sub>26</sub>O<sub>6</sub>N<sub>2</sub>, F. 143 bis 144° (aus Aceton). — I wurde in A. mittels RANEY-Ni hydriert (26°, 760 mm), bis 1 Mol H<sub>2</sub> aufgenommen war. Das nach Verdampfen des A. zurückbleibende Öl wurde bei 0,1 mm u. 92–102° destilliert. 70% *Dihydropartheniol*, C<sub>15</sub>H<sub>20</sub>O, n<sub>D</sub><sup>20</sup> = 1,5035, D<sub>4</sub><sup>20,6</sup> = 0,9614, Mol.-Refr. (M) M<sub>D</sub> (für 1 Doppelbindung u. 1 OH-Gruppe berechnet 68,15) = 68,5. *p-Phenylazobenzoat*, F. 121,5–122,5°. — 5 g I u. 3,5 g KHSO<sub>4</sub> 1/2 Stde. auf 180–100° erhitzt u. mit Ae. aufgearbeitet, 2 mal über K dest., gibt 1,1 g II, Kp.<sub>0,1</sub> 60–65°, C<sub>15</sub>H<sub>22</sub>, n<sub>D</sub><sup>20</sup> = 1,15120, D<sub>4</sub><sup>23,6</sup> = 0,9194, M<sub>D</sub> = 66,04, berechnet für 3 Doppelbindungen 65,67). — Aus II wurde durch Dehydrieren mit S (180–185°, 30–50 mm, 3 Stdn.) III erhalten, Kp.<sub>0,05</sub> 140 bis 150°. Reinigung über die Trinitrobenzolverb. u. Chromatographie. III wurde durch verschied. Verb. u. das Absorptionsspektr. identifiziert. — Durch Hydrierung von I (PtO<sub>2</sub>) in Eisessig wurde IV gewonnen, C<sub>15</sub>H<sub>28</sub>O, Kp.<sub>0,01</sub> 70–85°, n<sub>D</sub><sup>25</sup> = 1,4820, D<sub>4</sub><sup>25,4</sup> = 0,9342, M (für 1 OH-Gruppe) 68,47 (berechnet 68,60). — IV wurde mit KHSO<sub>4</sub> (25 Min., 160°) dehydratisiert u. mit Ae. aufgearbeitet, 2malige Dest. über K, V, C<sub>15</sub>H<sub>26</sub>, Kp.<sub>0,05</sub> 59–60°, n<sub>D</sub><sup>25</sup> = 1,4880, D<sub>4</sub><sup>25</sup> = 0,9025. M<sub>D</sub> = 65,9 (für 1 Doppelbindung berechnet 66,6). — Das Ozonid von I wurde in Eisessig-Ae. über Pt hydriert. Es waren entstanden: VI u. eine neutrale Fraktion VII, C<sub>14</sub>H<sub>22</sub>O<sub>4</sub>, in der 1 akt. H-Atom, 2 CO-Gruppen, 2 Methylketongruppen u. qualitativ eine Aldehydgruppe nachgewiesen wurden, Kp.<sub>0,6</sub> 98–100°, n<sub>D</sub><sup>24</sup> = 1,4762, D<sub>4</sub><sup>21</sup> = 1,0624. — Das Ozonid von I wurde durch 3std. Kochen mit W. zers. u. dann mit HgO oxydiert; es wurden 60% der für 1 exocycl. Doppelbindung berechnete Menge CO<sub>2</sub> gefunden. Bei derselben Rk. mit dem Ozonid von V (das bei der Zers. mit W. VI abspaltete) ergaben sich 65% CO<sub>2</sub>. — V wurde in Eisessig ozonisiert u. dann eine Suspension von Zinkstaub in W. zugegeben (1 Stde. bei 50–70°). Nach Neutralisation ausgeäthert, C<sub>15</sub>H<sub>26</sub>O<sub>2</sub>, Kp.<sub>0,125</sub> 93–108°, C<sub>14</sub>H<sub>24</sub>O, Kp.<sub>0,125</sub> 78–93°. — Das Ozonisierungsprod. von V in Eisessig wurde mit 5–7%ig. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 1 Stde. auf dem Wasserbad oxydiert u. das unverbrauchte H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> durch Platinmohr zersetzt. Nach Verdampfen der überschüssigen Essigsäure u. Neutralisieren wurden die neutralen Stoffe durch Ae. entfernt u. die



sauren nach Ansäuern in Ae. aufgenommen. Die Fraktion Kp.<sub>0,1</sub> 176—190° war ein Gemisch von VIII u. IX; sie gab durch Oxydation mit NaOBr IX, C<sub>14</sub>H<sub>24</sub>O<sub>4</sub>, Kp.<sub>0,1</sub> 190 bis 200°. — IX u. Essigsäureanhydrid wurden im Bombenrohr 1/2 Stde. auf 240° erhitzt. Es wurde kein Keton, wohl aber teilweise das Anhydrid von IX gebildet. (J. Amer. chem. Soc. 70. 2075—79. Juni 1948. Emergency Rubber Project, U. S. Dep. of Agriculture, u. Pasadena, Calif., California Inst. of Technol.) 402.2189

**Max N. Huffman** und **Mary Harriet Lott**, 16-Substituierte Steroide. V. Mitt. Die *Partialsynthese des im Harn vorkommenden Androstetriols* ( $\Delta^5$ -Androstentriol- $\beta$ -16 $\beta$ -17 $\alpha$ ). (IV. vgl. C. 1948. II. 400.) Das von HIRSCHMANN (J. biol. Chemistry 150. [1943.] 363) u. von MARRIAN u. BUTLER (C. 1945. II. 1040) aus Harn isolierte  $\Delta^5$ -Androstentriol- $\beta$ -16 $\beta$ -17 $\alpha$  (I) wurde von Vff. aus *Dehydroisoandrosteron* (II) partialsynthet. dargestellt. Entsprechend der Synth. von Östriol (III) aus Östron (C. 1947. 1762) wird *Dehydroisoandrosteronmethyläther* (IIa) mit Isoamylnitrit in Ggw. von K-tert.-Butylat zum *16-Oximinodehydroisoandrosteronmethyläther* nitrosiert u. dieser über den nicht rein dargestellten  $\Delta^5$ -Androstentriol- $\beta$ -17 $\alpha$ -on-16-methyläther-3 zum  $\Delta^5$ -Androstentriol- $\beta$ -16 $\beta$ -17 $\alpha$ -3-methyläther (Ia) reduziert. Die Spaltung der —OCH<sub>3</sub>-Gruppe gelang schließlich durch kurzes Erwärmen mit Essigsäureanhydrid in Ggw. von Toluolsulfonsäure, wobei das  $\Delta^5$ -Androstentriol- $\beta$ -16 $\beta$ -17 $\alpha$ -triacetat (Ib) entsteht, das leicht zu I verseift werden kann; Ausbeute an I + Ib

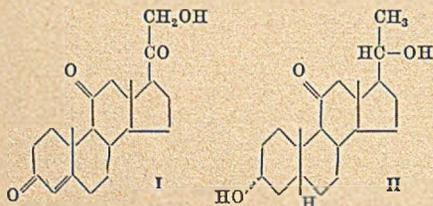


- I R<sub>1</sub> = R<sub>2</sub> = H  
 Ia R<sub>1</sub> = CH<sub>3</sub>, R<sub>2</sub> = H  
 Ib R<sub>1</sub> = R<sub>2</sub> = CH<sub>3</sub>CO—

21%, bezogen auf IIa. Diese neue Rk. des Austausches von CH<sub>3</sub>O— gegen CH<sub>3</sub>COO— ist bei allen  $\Delta^5$ -ungesätt. Steroid-3-methyläthern möglich. — In Analogie zu III wird für I die ster. Konfiguration eines  $\beta$ -16 $\beta$ -17 $\alpha$ -Triols abgeleitet, in Übereinstimmung mit RUZICKA, PRELOG u. WIELAND (Helv. chem. Acta 28. [1945.] 1609)

Versuche (alle FF. uncorr.): *16-Oximinodehydroisoandrosteron-3-methyläther*, C<sub>20</sub>H<sub>29</sub>O<sub>3</sub>N. Dehydroisoandrosteronmethyläther wird in tert.-Butylalkohol + K-Butylat gelöst, mit Isoamylnitrit versetzt u. 6 Stdn. bei Zimmertemp. gerührt, in wss. Glykokollsg. gegossen, mit HCl angesäuert, ausgeäthert, der Ae. mit KOH extrahiert, die alkal. Lsg. angesäuert u. der Nd. aus wss. CH<sub>3</sub>OH kryst., F. 180—183,5° (Zers.). —  $\Delta^5$ -Androstentriol- $\beta$ -17 $\alpha$ -on-16-methyläther-3 (IV), C<sub>20</sub>H<sub>30</sub>O<sub>3</sub>, aus vorst. mit Zn-Staub in sd. Eisessig in 1 Stde., weiße Krystalle; Acetat, C<sub>22</sub>H<sub>32</sub>O<sub>4</sub>, aus CH<sub>3</sub>OH Platten, F. 166—169°. —  $\Delta^5$ -Androstentriol- $\beta$ -16 $\beta$ -17 $\alpha$ -3-methyläther (Ia), C<sub>20</sub>H<sub>32</sub>O<sub>3</sub>·1/2 H<sub>2</sub>O, aus IV in A. + Eisessig mit Na-Amalgam bei 40—40,5°. Versetzen mit W. u. Ausäthern, aus wss. A. Blättchen, F. 190—197°. —  $\Delta^5$ -Androstentriol- $\beta$ -16 $\beta$ -17 $\alpha$ -triacetat (Ib), C<sub>22</sub>H<sub>30</sub>O<sub>6</sub>, aus dem Diacetat des vorst. durch 30 Min. Erwärmen auf 100° mit Essigsäureanhydrid + p-Toluolsulfonsäuremonohydrat, aus wss. A. Platten, F. 184—185°, keine F.-Depression mit dem Präp. von HIRSCHMANN. —  $\Delta^5$ -Androstentriol- $\beta$ -16 $\beta$ -17 $\alpha$  (I), C<sub>19</sub>H<sub>30</sub>O<sub>3</sub>·1/2 H<sub>2</sub>O, aus vorst. durch 30 Min. Erwärmen mit alkoh. KOH, aus wss. A. hexagonale Platten, F. 257,5 bis 260,5°, keine F.-Depression mit dem aus Harn isolierten Präparat. — In gleicher Weise wie Ia kann auch *Cholesterinmethyläther* gespalten werden, man erhält *Cholesterinacetat*, F. u. Misch-F. 113—113,5°. (J. biol. Chemistry 172. 789—95. Febr. 1948. Dallas, Southwestern Med. Coll., Dep. of Biochem.) 356.4000

**Harold L. Mason**, *Stoffwechselprodukte von 11-Dehydrocorticosteron*: *Pregnan diol-3 $\alpha$ .20-on-11*. Vf. hat den Urin von 2 Patienten mit ADDISON'scher Krankheit, die mit hohen Dosen von *11-Dehydrocorticosteron* (I) bzw. dessen *Acetat* (Ia) behandelt wurden, aufgearbeitet u. aus der „Nichtketonfraktion“ *Pregnan diol-3 $\alpha$ .20-on-11* (II) isoliert; zum Beweis der Konst. wurde II zum *Pregnantrion-3.11.20* (III) oxydiert u. dieses mit

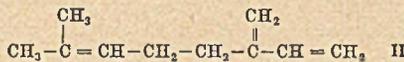
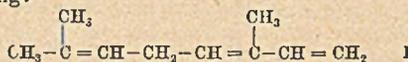


einem partialsynthet. Präp. verglichen. Außerdem wurden noch einige mg einer Verb. vom F. 233° (IV) isoliert, aber nicht identifiziert. Bei therapeut. Gaben von *17-Oxy-11-dehydrocorticosteron* (V) traten II u. IV nicht im Harn auf. — Eine Erhöhung der Ausscheidung von 17-Ketosteroiden (Best. nach ZIMMERMANN) wurde nicht beobachtet.

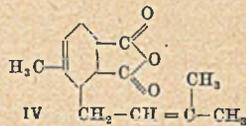
Versuche: Fall 1 erhielt täglich 50 mg Ia über 8 Tage, dann 200 mg Ia täglich über 11 Tage (Versuchsperiode A); später 100 mg I täglich über 11 Tage (Periode B), u. schließlich 20 mg V täglich über 11 Tage (Periode C, dient als Kontrolle). Fall 2 erhielt 100 mg I täglich über 5 Tage. — Der Harn wurde gesammelt u. mit Chlf. extrahiert; in der Ketonfraktion des Extrakts wurden die „cortinähnlichen“ Substanzen bestimmt.

aus der Nichtketonfraktion eine kryst. Verb. vom F. 272° isoliert, die auch in Periode C auftrat u. für ein Steroid zu leicht wasserlös. ist. — Der extrahierte Urin wurde mit HCl angesäuert u. nach MASON u. KEPLER (J. biol. Chemistry 161. [1945.] 235) aufgearbeitet; aus der Ketonfraktion nur Spuren kryst. Materials, entsprechend der geringen Ausscheidung von 0,3—1,5 mg 17-Ketosteroid täglich. Die Nichtketonfraktion (A: 370 mg, B: 200 mg, Fall 2: 145 mg) wurde an Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> adsorbiert u. die mit Bzl. + 1% A. eluierte uneinheitliche Fraktion erneut chromatographiert; mit Bzl. + 0,3 % A. wird eine kryst. Verb. vom F. 232—233° eluiert, Misch-F. mit *Pregnandiol-3α.20α.*, 231—233°, mit *Aliocholandiol-3α.17α.*, 216—222°; *Acetat*, F. 147—149°, nicht ident. mit *Pregnandioloacetat*, F. 160—162°. — Mit Bzl. + 0,5—1% A. *Pregnandiol-3α.20-on-11* (II), C<sub>21</sub>H<sub>34</sub>O<sub>3</sub>, Krystalle aus CH<sub>3</sub>OH + Aceton, F. 217—219°, [α]<sub>D</sub><sup>27</sup> = +59 ± 2,2° (c = 0,407 in A.), gibt mit Digitonin keinen Nd.; *Diacetat*, C<sub>25</sub>H<sub>38</sub>O<sub>5</sub>, F. 233°. — Wird II mit 2,2 Mol CrO<sub>3</sub> in Eisessig ca. 15 Stdn. bei Zimmertemp. oxydiert, so erhält man *Pregnantrion-3.11.20*, C<sub>21</sub>H<sub>30</sub>O<sub>3</sub>, aus Ae. Krystalle, F. u. Misch-F. 156—157°; *Oxim*, F. 243—245°, Misch-F. 240 bis 244°. (J. biol. Chemistry 172. 783—87. Febr. 1948. Rochester, Minn., Mayo Foundation, Div. of Biochem.) 356.4000

L. Crabalona, *Über die Bromzahl und den Maleinkomplex des Ocimens*. Das im Lavendelöl enthaltene β-Ocimen (I) unterscheidet sich vom β-Myrcen (II) nur durch die Lage einer Doppelbindung:

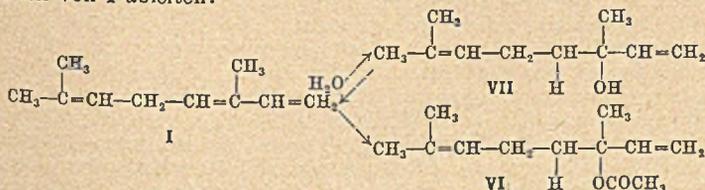


II addiert 4 Atome Br, I dagegen 6. Mit *Maleinsäureanhydrid* (III) bildet (I) ein Deriv. der Tetrahydrophthalsäure (IV) wie II. IV ist im Gegensatz zu anderen Addukten der Terpene fl., wogegen die freie Säure kryst. ist (F. 163°) u. durch Wasserabspaltung wieder in IV übergeht. Die Best. von I durch Dienometrie nach SANDERMANN (C. 1938. I. 1887) gibt gegenüber der Theorie stark abweichende Resultate.



Versuche: β-Ocimen (I), C<sub>10</sub>H<sub>16</sub>, wurde in seiner Form durch zweifache Dest. über 5% Na bei 80 mm Hg erhalten, Kp<sub>7,5</sub> 51—52°; D<sub>4</sub><sup>20</sup> = 0,8000; n<sub>D</sub><sup>20</sup> = 1,4862; α<sub>D</sub><sup>20</sup> = ±0. Bromzahl durch Schütteln von I in CCl<sub>4</sub> mit Bromid-Bromatlg. nach RUPP u. BRACHMANN (C. 1926. II. 953) im Dunkeln. [Übersicht über die für I nicht brauchbare Meth. von SANDERMANN (l. c.).] — *Addukt aus β-Ocimen u. Maleinsäureanhydrid* (IV), C<sub>14</sub>H<sub>18</sub>O<sub>3</sub>, durch Erhitzen von I u. III während 9 Stdn. in Toluol am Rückfluß. Nach Filtration rührt man die Lsg. zweimal mit 20%ig. Salzwasser, wäscht dreimal mit KOH u. trocknet über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Toluol u. nicht umgesetztes I werden durch Dest. bei 5 mm bis 110° entfernt. Kp<sub>2</sub> 128—130°; D<sub>4</sub><sup>16</sup> = 1,105; n<sub>D</sub><sup>16</sup> = 1,5088. Viscoses, leicht strohgelb gefärbtes Öl, lösl. in organ. Lösungsmitteln (auch PAc.). 1 Monat bei 0° gehalten, bleibt es flüssig. — *Freie Säure* (V), C<sub>14</sub>H<sub>20</sub>O<sub>4</sub>, aus IV u. n/2KOH durch Erhitzen am Rückfluß. Man neutralisiert mit nHCl. Es scheiden sich ölige Tropfen aus, die über Nacht erstarren, Nadeln aus W., F. 154°. Durch mehrfache Kristallisation aus Bzl., F. 163°. Erhitzt man V auf 165—170°, so erhält man unter Wasserabspaltung IV zurück. (Bull. Soc. chim. France, Mém. [5] 15. 384—88. März/April 1948. Roux-Bertrand Fils u. Justin Dupont, Labor. de Rech. de l'Usine de Grasse.) 409.4050

L. Crabalona, *Anwesenheit von β-Ocimen im Blütenöl und Blätteröl der bitteren Orange Frankreichs (Citrus bigaradia Risso)*. (Vgl. vorst. Ref.) Das Öl der Blüten (Neroli-Öl) u. der Blätter (Petitgrain-Öl) der *Citrus bigaradia Risso* zeigt bei der Dest. schr oxydable Vorläufe, die an das Lavendelöl erinnern. Mit *Maleinsäureanhydrid* (III) bilden sie das gleiche Addukt IV vom F. 163° wie das β-Ocimen (I) des Lavendelöles (v. vorst. Ref.) Die 3 Öle enthalten neben I hauptsächlich *Linalolacetat* (VI) u. *Linalol* (VII), die sich wahrscheinlich von I ableiten:



Versuche: Terpen-Fraktion des Neroli-Öls, Kp<sub>3</sub> 46—65° (30% des Öls). Sie wurde an einer 44-Boden-Kolonnen in 7 Fraktionen unterteilt. Fraktion 5 (Kp<sub>8</sub> 50—55°;

$D_{15}^{19} = 0,811$ ;  $n_D^{16} = 1,4859$ ;  $[\alpha]_D = +10^{\circ}30'$  wurde wie beschrieben mit III umgesetzt. Man erhält ein strohgelbes, viscoses Öl vom Kp.<sub>3</sub> 136—138°;  $D_4^{15} = 1,112$ ;  $n_D^{16} = 1,5100$ . Daraus die freie Säure (V) vom F. 163°. — Terpen-Fraktion des Petitgrain-Öls (Kp.<sub>6</sub> 35—83°) wurde wie oben in 7 Fraktionen zerlegt. Fraktion 5 (Kp.<sub>7</sub> 51 bis 54°;  $D_4^{16} = 0,815$ ;  $n_D^{16} = 1,4861$ ;  $[\alpha]_D = +13^{\circ}30'$ ) gibt mit III gleiches Addukt (IV) u. gleiche Säure (V) wie oben. (Bull. Soc. chim. France, Mém. [5] 15. 388—90. März/April 1948.) 409.4050

Charles D. Hurd und O. E. Edwards, *Reaktionen von Dehydroperillasäure*. Die von ANDERSON u. SHERRARD (J. Amer. chem. Soc. 55. [1933.] 3813) aus dem Kernholz der Rotzeder gewonnene u. als *Dehydroperillasäure* benannte Substanz vom F. 88° besitzt nach Angabe der genannten Autoren nebenstehende Struktur. Sie läßt sich mit  $\text{SOCl}_2$  u. Pyridin (aber nicht mit  $\text{SOCl}_2$  allein) in ihr Säurechlorid überführen, das mit A.,  $\text{NH}_3$  oder Anilin die entsprechenden Umsetzungsprodd. liefert. Die isoprenartige Struktur der Dehydroperillasäure ließ Neigung zu Polymerisation vermuten. Indessen waren die Vers., die Säure oder den Ester durch Erhitzen mit Benzoylperoxyd zu polymerisieren, ohne Erfolg. Bei  $-23^{\circ}$  u.  $-97^{\circ}$  konnten aus der Säure, dem Ester u. dem Anilid zwar harzartige Prodd. gewonnen werden, aber der Polymerisationsgrad war nur gering. Copolymerisationsverss. mit Isobutylen verliefen gleichfalls negativ. Wenn man annimmt, daß die beiden Doppelbindungen im Ring nicht mit der Doppelbindung der Seitenkette konjugiert sind, werden die bisherigen Beobachtungen noch schwerer verständlich. Die endständige Methylengruppe scheint für die Erklärung der Bldg. von Formaldehyd bei der Ozonolyse notwendig zu sein.

Versuche: *Dehydroperillasäure*, Krystalle aus A., F. 85—86,5°. Chlorid, aus vorst. Verb. u.  $\text{SOCl}_2$  in Ggw. von Pyridin. Anilid,  $\text{C}_{16}\text{H}_{17}\text{ON}$ , aus vorst. Verb. u. Anilin in Bzl., Krystalle aus 75%ig. A., F. 97—98°. Amid,  $\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{ON}$ , aus dem Chlorid u.  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  in Ae., Plättchen aus 50%ig. A., F. 95—96°. Athylester, aus dem Chlorid u. absol. A. bei Ggw. von Pyridin auf dem Wasserbad, Kp.<sub>4</sub> 88°,  $D_{25}^{25} 0,999$ ; Ausbeute 70%. (J. Amer. chem. Soc. 71. 1016. März 1949. Evanston, Ill., Northwestern Univ., Chem. Labor.) 117.4050

Howard Addison Robinson, High-polymer physics; a symposium. Brooklyn, N. Y.: Chemical Pub. Co. 1948. (583 S. m. Abb. u. Diagr.) § 12.—

Alois X. Schmidt und Charles A. Marles, Principles of high-polymer theory and practice; fibers, plastics, rubbers, coatings, adhesives. New York: Mc Graw-Hill. 1948. (755 S. m. Abb. u. Diagr.) § 7,50.

—, Organic synthesis; an annual publication of satisfactory methods for the preparation of organic chemicals. Vol. 28. New York: Wiley. 1948. (127 S. m. Diagr.) § 2,50.

## E. Biologische Chemie. Physiologie. Medizin.

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

Richard Kühn und Irmentraut Löw, *Über die Isolierung von kristallisiertem Rutin, Quercetin, Isorhamnetin und trans-Crocelindimethylester aus Gameten von Chlamydomonas Mutanten*. Für die Isolierung gametenwirksamer Stoffe haben sich 6, von MOEWUS gezüchtete Mutanten von Chlamydomonas als bes. geeignet erwiesen. Sie sind durch folgende Gena-Gruppierungen gekennzeichnet: Mutante 1. ♀ irha<sup>0</sup> mot<sup>0</sup> cro<sup>+</sup> gathe<sup>+</sup> ru<sup>+</sup> py<sup>0</sup>; Mutante 2. ♀ irha<sup>0</sup> mot<sup>0</sup> cro<sup>+</sup> gathe<sup>+</sup> ru<sup>0</sup> py<sup>0</sup>; Mutante 3. ♀ irha<sup>+</sup> mot<sup>+</sup> cro<sup>0</sup> gathe<sup>+</sup> ru<sup>0</sup> py<sup>+</sup>; Mutante 5. ♀ irha<sup>0</sup> mot<sup>+</sup> cro<sup>+</sup> gathe<sup>0</sup> ru<sup>0</sup> py<sup>+</sup>; Mutante 6. ♂ irha<sup>0</sup> mot<sup>+</sup> cro<sup>+</sup> gathe<sup>0</sup> ru<sup>0</sup> py<sup>+</sup>. Der Index<sup>0</sup> bedeutet, daß das betreffende genet. Merkmal bzw. der davon abhängige Stoff nicht vorkommt. Die Gen-Symbole bedeuten, daß die Zelle folgende Stoffe bildet: mot<sup>+</sup> Gamone u. Termine, cro<sup>+</sup> Geißelwuchsstoff (früher als Beweglichkeitsstoff bezeichnet), gathe<sup>+</sup> Gamone, Mp<sup>+</sup> picrotoxinspaltendes Ferment u. Androtermon I, irha<sup>+</sup> Gynotermon, pae<sup>+</sup> Androtermon II, ru<sup>+</sup> kopulationsverhindernder Wirkstoff, py<sup>+</sup> Pyrenoid, s<sup>+</sup> Augenfleck. Die Wildform von Chlamydomonas eugametos f. typica, mit der die ersten Isolierungsverss. ausgeführt worden waren, ist durch die folgenden Gen-Symbole gekennzeichnet: ♂ irha<sup>+</sup> Mp<sup>+</sup> mot<sup>+</sup> cro<sup>+</sup> gathe<sup>+</sup> pae<sup>+</sup> ru<sup>0</sup> py<sup>+</sup> s<sup>+</sup>; ♀ irha<sup>+</sup> Mp<sup>0</sup> mot<sup>+</sup> cro<sup>+</sup> gathe<sup>+</sup> pae<sup>0</sup> ru<sup>0</sup> py<sup>+</sup> s<sup>+</sup>. Aus der Mutante 1, hervorgegangen aus der kopulationsfähigen Chlamydomonas eugametos f. agametos (MOEWUS, Naturwiss. 34. [1947.] 282) wurde nunmehr der kopulationsverhindernde Wirkstoff in kryst. Form isoliert; Ausbeute 7—8% des Trockengewichts der Zellen. Er ist ident. mit *Rutin*. Wirksamkeit: ~ 50000 Mol./Zelle. — Aus Mutante 2, die keinen kopulationsverhindernden Wirkstoff ausscheidet, obgleich sie aus Mutante 1 hervorgegangen ist, wurde *Quercetin* isoliert (Ausbeute 2% vom Trockengewicht der Zellen), das damit als biogenet. Vorstufe des Rutins u. Isorhamnetins in Betracht kommt. — Aus Mutante 3, die von der Wildform Chl. f. eugametos abstammt

u. sich durch starke Termonwrkg. gegenüber Zwitterzellen auszeichnet, wurde *Iso-rihamnetin* isoliert (Ausbeute 1,4% des Trockengewichts der Zellen). Damit ist erwiesen, daß dieser geschlechtsbestimmende Stoff tatsächlich in der Zelle vorkommt. Quercetin, Rutin u. andere Flavonol-Farbstoffe konnten nicht nachgewiesen werden. — Aus den Mutanten 5 u. 6 wurde ein Stoff isoliert, der nach Umesterung mit methanol. KOH *trans-Crocetindimethylester* ergab. Ausbeute 0,5% vom Trockengewicht der Gameten. Damit ist auch das Vork. eines crocinähnlichen Croceterivates (Geißelwuchsstoff) in den Chlamydomonas-Gameten sichergestellt. (Chem. Ber. 81. 363—67. Okt. 1948. Heidelberg, KWI für Medizin. Forsch.) 167.4101

A. P. de Groot, *Der Einfluß hoher Konzentrationen an Lithiumchlorid auf die Reifung und die erste Teilung des Eis von Limnaea stagnalis*. II. Mitt. (I. vgl. C. 1949. I. 507.) Die Eier von *Limnaea stagnalis* werden kurz nach ihrer Ablegung mit 12 verschied. Konz. an LiCl, die zwischen 4,0 u. 0,05% bei einem osmot. Druck von 42,2—0,5 at schwankten, versetzt. Die Entw. geht nicht rascher vor sich als bei der zweiten Teilung; sie kann wohl in verschied. Stadien etwas gehemmt werden, wobei Grad der Behandlung, Temp. u. Empfänglichkeit des Eis eine Rolle spielen können. Abnormalitätserscheinungen, die als Depolarisationsphänomene betrachtet werden, treten bei Konz. zwischen 0,5 u. 0,2% auf. In hypoton. Lsgg. kann die 1. Teilung vollkommen n. sein; daraus wird geschlossen, daß LiCl das Ablösen der Vitellinmembran von der Eischale verhindert. Der Kerneycylus der Reifung und Befruchtung wird in hyperton. Lsgg. nur dann gestört, wenn das unter der Rinde liegende Plasma Abnormitäten in seiner Verteilung auch in isoton. Lsgg. zeigt. Daher muß man annehmen, daß LiCl einen spezif. Einfl. auf die cytoplasmatische Komponenten des Eis ausübt. (Proc., Kon. nederl. Akad. Wetensch. 51. 752—57. 1948. Utrecht, Univ., Zool. Labor.) 160.4101

—, *Biosynthese*. Die Biologie steht am Ende der rein analyt. Phase u. wird als reif für synthet. Anschauungsweisen betrachtet. Grunderkenntnis ist die Zurückführung allen Lebens auf die Zelle, Grundfrage ist die nach der Entstehung neuer Materie im Organismus. Enzymwrkg. u. schrittweise Übergänge von einfachen zu komplizierteren Formen geben keine befriedigende Antwort. Reservestoffe des pflanzlichen bzw. tier. Organismus sind Stärke bzw. Glykogen, beide entstehen aus Glucose. Daraus wird gefolgert, daß der Aufbau des Zellinhalts aus Glucose erfolgt. Bei diesem Aufbau wird das halbe Mol. zu CO<sub>2</sub> verbrannt u. aus der anderen Hälfte eine energiereichere Verb. synthetisiert. Die entwickelten Ansichten werden an Beispielen verständlich gemacht. (Chem. Weekbl. 44. 52. 24/1. 1948.) 407.4150

A. I. Lansing, T. B. Rosenthal und M. H. Au, *Ultrafiltrierbares und nicht ultrafiltrierbares Calcium in normaler und hyperplastischer Epidermis und in Schuppenzellencarcinom*. Die Vers. erfolgten an 3 Monate alten Mäusen, die Hyperplasie wurde durch 3maliges Pinseln mit 0,6%ig. *Methylcholanthren* (Benzollsg.) hervorgerufen. Als Tumormaterial diente ein transplantables Schuppenzellencarcinom, das 6—8 Wochen alten Mäusen subcutan implantiert wurde. Normale Epidermis ergab 38% ultrafiltrierbares Ca, bezogen auf Total-Ca. Bei Hyperplasie blieb dieser Wert unverändert, in den Carcinomzellen sank er auf 29%. (Arch. Biochemistry 16. 361—65. März 1948. Washington, Univ., School of Med., Dep. of Anatomy; St. Louis, Mo., Bernard Free Skin and Cancer Hospit.) 273.4160

Maurice Marchal, *Die Beobachtung der Bewegungen des Verdauungsweges durch die Kinedensigraphie. Benutzung dieser neuartigen Methode zur Feststellung von Magenkrebs im Anfangsstadium*. Kurze Beschreibung einer Meth. zur Beobachtung der period. Bewegungen der Verdauungsorgane, bei der der Durchgang von Röntgenstrahlen durch Photozellen oder GEIGERZähler registriert wird. Die Meth. kann dazu verwandt werden, beginnenden Magenkrebs festzustellen. (C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 226. 1322—24. 19/4. 1948.) 251.4160

E. Küster, *Experimentelle Zellforschung*. Jena: Gustav Fischer. 1948. (56 S.) DM 3,80.

A. G. C. Taylor, Joan Lasseter and T. K. Morgan, *Radiotherapy and Cancer*. London: H. K. Lewis & Co. 1948. (81 S.) 7 s. 6 d.

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

Dyson Rose, *Die Amylase von Bacillus polymyxa*. *Bac. polymyxa* wird zur Vergärung von Maismaisenein zwecks Gewinnung von 2,3-Butandiol verwendet. (Vgl. ADAMS u. Mitarbeiter, *Canad. J. Res.*, Sect. F 23. [1945.] 48; Sect. B 23. [1945.] 1; Sect. F 24. [1946.] 1. 107; ROSE, *Canad. J. Res.*, Sect. F 24. [1946.] 320.) Die Reinzucht erfolgt nach TILDEN u. HUDSON (*J. Bacteriol.* 43. [1942.] 527) in einer Nährlsg. mit 4% lösl. Stärke, 0,5% Hefeextrakt, 0,055% KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>, 0,014% Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>, 0,025% MgSO<sub>4</sub> u. 0,5% suspendiertem CaCO<sub>3</sub> bei 30°. Die bei diesem Bacillus zu vermutende *Amylase* (I) ist bisher nicht unter-

sucht worden. Ihre Unters. erfolgte an Einw. auf lösl. Stärke, nachdem die begleitende Maltase durch Filtrieren der Lsgg. über „Hyflo Supersel“ entfernt war. (Andere Adsorbentien adsorbieren auch die I.) Die Spaltung der lösl. Stärke verläuft rasch, anscheinend bis zur Bldg. von 80% der theoret. Menge Maltose; optimale Wrkg. bei pH 6,3—7,5 u. 45°;  $K_m = 0,030$  (Stärkekonz. in %); teilweise Hemmung durch Maltose; „Energie der Aktivierung“ = 6750 cal. — Inaktivierung der I erfolgt rasch über 55°. (Arch. Biochemistry 16. 349—55. März 1948. Toronto, Univ.) 256.4210

Karl Myrbäck, *Über die Wirkungsweise der  $\alpha$ -Malzamylyase*. Nach MYRBÄCK (C. 1944. II. 649) verläuft die Spaltung von Stärke durch  $\alpha$ -Malzamylyase (I) bis zur Lsg. von 17% der Glykosidbindungen rasch („Dextrinierung“), dann viel langsamer („Verzuckerung“). Dagegen finden MEYER u. BERNFELD (C. 1942. I. 1888) bei Amylose die Verlangsamung erst bei 45% Spaltung, was BERNFELD u. STUDER-PÉCHA (C. 1949. I. 901) bestätigen, wobei sie allerdings eine Verschiebung der Grenze je nach der Vorbehandlung der Amylose finden. Dies führen sie auf Retrogradation (also Aggregation zu größeren Komplexen) zurück. Hiergegen sprechen folgende Befunde des Vf.: 1. Retrogradierte Stärke muß sich mit Jod blau färben; das ist aber nach Einw. der  $\alpha$ -Amylyase nicht der Fall. — 2. Die vom Vf. früher angegebenen Kettenlängen der Spaltprodd. sind nach verschied. Methoden sichergestellt; hochmol. Anteile sind nicht vorhanden. — 3. Der Wert von 17% ist nicht oder nicht wesentlich abhängig von der verwendeten Stärkesorte (Kartoffel, Mais, Arrowroot, Reis, Gerste) oder von der Vorgeschichte der Lösung. — 4. Die Affinität der I zu Penta- u. Hexasacchariden ist soviel kleiner als die zu hochmol. Substraten, daß schon hieraus sich ein Abbiegen der Kurven bei etwa 20% Spaltung ergibt. — 5. Die charakterist. Spaltungskurve wird auch bei solchen Substraten beobachtet, welche nicht „altern“ können, nämlich Amylopektin,  $\beta$ -Dextrin (Amylodextrin) u. Glykogen. Die Dextrinierungsphase ist hier sogar kürzer als bei Stärke. — 6. Die Form der Kurve wird auch bei Prodd. gefunden, die aus Stärke durch Behandlung mit Säure entstehen und klare, stabile Lsgg. geben. — 7. Die Betrachtung der Amylose als unverzweigtes Polysaccharid, dagegen von Amylopektin,  $\beta$ -Dextrin oder Glykogen als stark verzweigt führt bei Berücksichtigung der auch von MEYER bestätigten mittleren Längen der Endketten (MYRBÄCK u. SILLEN) ebenfalls zu der gleichen Folgerung. Darüber hinaus wird gezeigt, daß Stärke rasch bis zu 17%, Glykogen bis zu 10% gespalten wird u. daß dann die Spaltung langsamer weiter geht. Es ergibt sich deutlich, daß das Enzym zu kurzen Ketten eine viel niedrigere Affinität hat als zu langen Ketten. Der Umfang der Dextrinierungsperiode wird durch den Verzweigungsgrad des Substrates bestimmt. (Ark. Kem., Mineral. Geol., Ser. A 26. Nr. 7. 1—9. Sept. 1948. Stockholm, Univ.) 256.4210

P. S. Krishnan, *Die Herstellung von Apyrase aus Kartoffel*. Als Apyrase (I) wird das Enzym bezeichnet, welches zwei Phosphatgruppen aus Adenosintriphosphat abspaltet, während die bekannte Adenosintriphosphatase nur das endständige Phosphat abspaltet. I wurde von KALCKAR (C. 1945. II. 1748) in Kartoffeln nachgewiesen. Verss. zur Fällung von I aus den Cyanidextrakten der Kartoffel mittels Ammonsulfats zeigten, daß der größte Teil des Adenosintriphosphat spaltenden Enzyms sich hinsichtlich Löslichkeit wie ein Albumin, hinsichtlich Fällbarkeit bei etwa halber Sättigung mit Ammonsulfat sich wie ein Globulin verhält. (Arch. Biochemistry 16. 474—76. März 1948. Ithaca, New York, Cornell Univ.) 256.4210

Hans Lineweaver, Herman J. Morris, Leo Kline und Ross S. Bean, *Enzyme der frischen Hühnereier*. Es werden die Angaben zahlreicher Autoren über den Geh. von Hühnereiern an Enzymen nachgeprüft. Sie konnten nur teilweise bestätigt werden. Untersucht wurden Dotter (I) und Eiklar (II) sowie das aus Dotter gewonnene Lipovitellin „Livetin“ (III). — Die von KOGA u. WOHLGEMUTH (Biochem. Ztschr. 141. [1923.] 430) beschriebene „Autolipolyse“ in I erfolgt nur in Ggw. von verunreinigenden Mikroorganismen. — Tributyrinase ist in I u. II vorhanden, jedoch in I in viel größerer Menge; dort ist sie quantitativ an III gebunden. Dieses Enzym wird durch Eserin völlig gehemmt. — Esterasen, welche außer Tributyrin noch Methylbutyrat, Benzylbutyrat, Acetylcholin, Triacetin u. Tripropionin zu spalten vermögen, finden sich in III. — Amylase findet sich in I u. ist wenigstens teilweise an III gebunden. — In I u. II findet man kleine Mengen von Peptidase. — Meßbare Mengen von Phosphatase finden sich nur in I. — II enthält die Hauptmenge der Katalase; jedoch ist auch ihr Vork. in I nicht unbedeutend. — Nicht gefunden wurden: Lipase (auf Fette mit Fettsäuren von mehr als 6 C-Atomen wirkend), Phenoloxydase, Cytochromoxydase u. Peroxydase. — Die Aktivitäten sind bei allen aufgefundenen Enzymen so klein (es werden weniger als 2 Milliäquivalente der Substratbindungen je kg Ei und je Min. gespalten), daß es sehr zweifelhaft erscheint, ob die Enzyme des Eies die prim. Ursache für ein Verderben sein können. (Arch. Biochemistry 16. 443—72. März 1948. Albany, Calif., Western Reg. Res. Labor.) 256.4210

E. C. Slater, *Die Wirkung von Reagentien, die sich mit SH-Gruppen verbinden, auf die Wirksamkeit des Bernsteinsäureoxydasesystems. Bernsteinsäureoxydase (I) wird durch Reagentien, die mit SH-Gruppen reagieren, inaktiviert. Man kann durch einfache SH-Verbb. eine Reaktivierung erzielen, muß aber nach SLATER (C. 1949, II. 219) anacrob arbeiten, da sonst durch die Thiole ein Faktor zerstört wird, der die I mit Cytochromoxydase verbindet. Es werden Beobachtungen mitgeteilt über Hemmung durch As- u. Hg-Verbb. sowie mit Oxydationsmitteln, aus denen geschlossen wird, daß die Hg-Verbb. lediglich mit einer SH-Gruppe, die anderen Reagentien aber mit 2 SH-Gruppen (entweder am gleichen Mol. I oder an zwei verschied.) reagieren. (Biochemic. J. 43. Proc. XV—XVI. 1948. Cambridge, Univ.)* 256.4210

H. L. Luschinsky und H. O. Singher, *Identifizierung und Bestimmung der Monaminoxydase in der menschlichen Placenta. Die Best. der Monoaminoxydase (I) erfolgte an der Entw. von NH<sub>3</sub> aus Tyramin-HCl, Tryptophan-HCl, Isoamylamin oder Butylamin bei p<sub>H</sub> 7,4 im WARBURG-Apparat. Untersucht wurde menschliche Placenta, wo die I vermutlich eine Entgiftung bewirkt. Außer der bereits von HOLTZ (C. 1940, I. 572) gefundenen Hemmung durch Octylalkohol wurde eine Hemmung durch Ephedrin beobachtet. — Tyramin u. Tryptophan werden offenbar durch dasselbe Enzym oxydiert. — Folgende Erfahrungen sind wichtig: Homogenat ist wirksamer als Extrakt; quantitative Best. von NH<sub>3</sub> ist genauer als die Best. der O<sub>2</sub>-Aufnahme allein; Zusatz von Semicarbazid schließt teilweise die sek. Oxydation aus, so daß das gefundene Verhältnis O : NH<sub>3</sub> nahe an den theoret. Wert 1 kommt. (Arch. Biochemistry 19, 95—107. Okt. 1948. New York, Univ. Coll. of Med., u. Raritan, N. J., Ortto Res. Foundation.)* 256.4210

Clara Torda und Harold G. Wolff, *Einfluß von Acetylcholin, Coffein und Alkaloiden auf die Aktivität der Adenosintriphosphatase des Muskels. Die Wrkg. der Adenosintriphosphatase (I) des Muskels wird durch kleine Konz. (0,01—0,001 mg je Enzymeinheit) an Acetylcholin etwas erhöht. — d-Tubocurarin, Coffein sowie Kalium in Konz., welche denen entsprechen, die zur Muskelkontraktion führen, verringern die Wrkg. der I. Ohne Einfl. sind: Atropin, Ephedrin, Physostigmin, Prostigmin, Chinin, Strychnin u. Veratrin. (Amer. J. Physiol. 152. 86—92. 1/1. 1948. New York, Cornell Univ. Med. Coll.)* 256.4210

Hans Roth, *Der Einfluß von p-Aminobenzoesäure und Sulfonamiden auf das Schardinger Enzym und die Peroxydase der Milch. (50 gez. Bl. m. graph. Darst. u. Tab.) 4<sup>e</sup> (Maschinenschr.) Kiel, Phil. F., Diss. v. 20/10. 48.*

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

Louise J. Daniel, M. L. Scott, G. F. Heuser und L. C. Norris, *unter Mitarbeit von Florence Schenker u. Betty Brown, Weitere Untersuchungen über nicht identifizierte Faktoren, die für die Ernährung von Lactobacillus casei notwendig sind. Vgl. SCOTT, NORRIS u. HEUSER (J. biol. Chemistry 167. [1947.] 261). Vff. untersuchten das Verh. von Lactobacillus casei gegen Leberextrakt u. Tomatensaft. Das Medium enthielt ein Gemisch von Aminosäuren, wie es STOKES, GUNNESS, DWYER u. CASWELL (J. biol. Chemistry 160. [1945.] 35) für Streptococcus faecalis empfahlen, u. die übrigen Bestandteile in der von SCOTT, NORRIS u. HEUSER (J. biol. Chemistry 166. [1946.] 481) beschriebenen Zusammensetzung. In Leberextrakten waren ein oder mehr Faktoren anwesend, die mit Streptogenin (I) (SPRINGE u. WOOLLEY, C. 1947. 206) zusammen das Wachstum von L. casei fördern. Die Aktivität der Extrakte schwankte stark, hing jedoch nicht mit der Größe ihrer antipernischen Wrkg. zusammen. — Kurz nach der Einmachzeit enthielt Tomatensaft alle noch nicht isolierten Faktoren für L. casei in reicher Menge; sie wurden bis auf I von Tierkohle adsorbiert. Ihre Wirksamkeit nahm in den konservierten Tomatensäften im Laufe der Zeit ab, während die Aktivität von I auch dort voll erhalten blieb. (J. biol. Chemistry 174. 71—79. Mai 1948. Ithaca, Cornell Univ., Agricult. Exp. Stat. u. School of Nutrition.)* 273.4310

Matthew Luckiesh und Thomas Knowles, *Resistenz von Escherichia coli gegen Ultraviolett-Strahlen (λ = 2537) bei Bestrahlung wachsender Kulturen. Eine verd. Suspension von Escherichia coli (WAKSMAN) (I) wurde unter Schütteln mit 50 Milliwatt/cm<sup>2</sup> in einer Entfernung von 2,5 cm mit UV (λ = 2537) 0,4 Min. bestrahlt (Dosis = 20 Et; E = Strahlungsenergie von λ 2537 in Milliwatt/cm<sup>2</sup>, t = Bestrahlungsdauer in Min.). Eine mit der bestrahlten I ausgegossene Platte wurde abermals mit 20 Et bestrahlt (Gesamtdosis 40 Et). Dies Verf. wurde bis zu einer Gesamtdosis von 250 Et durchgeführt. 24 Stdn. nach der Bestrahlung wurden die Kulturen nach Aufnahme im Brutschrank geprüft. 120 Et erwies sich als letale Dosis. Nach Abimpfen einer mit subletaler Dosis (100 Et) bestrahlten Probe, zeigte diese eine höhere UV-Resistenz als die nicht bestrahlte Kontrolle. (J. Bacteriol. 55. 369—72. März 1948. Cleveland, Ohio, General Electric Co.)* 362.4320

Günther Endres, Fritz Hammer und Ellen Rohr, *Zur Kenntnis der baktericiden Wirkung*. II. Mitt. *Über die Einwirkung von Alkylhalogeniden auf Bakteriensporen*. (I. vgl. C. 1944. I. 875.) *Bacterium mesentericus*-Sporen werden von niederen Alkylhalogeniden in 96%ig. A. bei 56° in 24 Stdn. abgetötet, dagegen sind Benzinslsg. derselben Alkylhalogenide unwirksam. Die durch Hydrolyse der Halogenide in der Lsg. entstandenen kleinen Mengen Halogenwasserstoffsäuren sind für die sporocide Wrkg. nicht verantwortlich, wie durch Vers. in Ggw. von Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> nachgewiesen wurde. Als entscheidende Rk., die die Keimvernichtung zur Folge hat, wird die hydrolyt. Spaltung der Halogenide nach Diffusion in den Sporenleib angenommen, wobei die freigesetzte Säure eine Denaturierung des Plasmaeiweißes bewirkt. Der symbate Gang zwischen Halogenbeweglichkeit u. sporocider Wrkg. bestätigt diese Annahme. Die geprüften Halogenide ordnen sich mit zunehmender Wrkg. in folgende Reihe: *n*-Butylchlorid < *n*-Butylbromid < *n*-Propylbromid < *n*-Propyljodid < Äthyljodid < Benzylchlorid < Allylbromid < *n*-Crotylchlorid. (Liebig's Ann. Chem. 559. 42—48. 30/1. 1948. Hamburg, Univ., Chem. Staatsinst.) 278.4320

John E. Little, Thomas J. Sproston und Murray W. Foote, *Isolierung und fungicide Wirksamkeit von natürlich vorkommendem 2-Methoxy-1.4-naphthochinon*. Vff. isolierten 2-Methoxy-1.4-naphthochinon (I) aus den Blüten von *Impatiens balsamina* L. u. zeigten seine große fungicide Wirksamkeit an verschied. phytopathogenen Organismen. Noch in der 2—3fachen fungiciden Dosis ist I nicht tox. gegen junge Tomaten- u. Bohnenpflanzen; seine Synth. ist ziemlich einfach. — Schon früher (OXFORD, C. 1943. I. 1378) wurde die hohe antibiot. Wrkg. von Methoxychinonen im Vgl. zu Hydrochinonen erkannt. — Isolierung: 657 g getrocknete u. gemahlene Blüten von *Impatiens* wurden 2mal mit je 4 Liter absol. Ae. extrahiert, die rotgelbe Lsg. auf 1,8 Liter konz. u. durch 24 g Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (BROCKMANN) chromatographiert. Akt. Filtrat im Vakuum zur Trockne, mit 0,9 Liter PAe. extrahiert, unlösl. Rückstand wiederholt aus absol. A. kristallisiert. 507 mg, F. 183,5°. (J. biol. Chemistry 174. 335—42. Mai 1948. Burlington, Univ. of Vermont, Vermont Agricul. Coll., Dep. of Agricul. Biochem. and Botany.) 273.4320

Lorene Lane Rogers und William Shive, *Biochemische Umwandlungen, die bestimmt werden durch konkurrierende Analog-Stoffwechselprodukt-Wachstumshemmungen*. VII. Mitt. *Beziehung von Purinen und Thymin zur Folinsäure*. (VI. vgl. C. 1947. 1670.) Bei *Lactobacillus casei* scheint Folinsäure (I) bei der Biosynth. von Purinen u. Thymin (II) eine Rolle zu spielen. — In Abwesenheit von Purinen u. Pyrimidinderiv. zeigt das I-Analoge Methylfolinsäure (III) einen antibakteriellen Index von 30, der bei Zugabe von Adenin, Guanin, Hypoxanthin oder Xanthin auf ca. 100 steigt. II, das allein die Hemmwrgk. von III nicht beeinflusst, hat in Ggw. von Purinen einen auf 1000 u. höher gesteigerten antibakteriellen Index. (J. biol. Chemistry 172. 751—58. Februar 1948. Austin, Univ. of Texas, Biochem. Inst., Dep. of Chem.) 197.4320

Ralph W. G. Wyckoff, *Die Vermehrung der Bakteriophagen*. Der Vermehrungsvorgang der T<sub>2</sub>-Phagen in *Escherichia coli* wird elektronenmikr. beobachtet. E. coli wird mit T<sub>2</sub> infiziert u. der Vermehrungsprozeß in gewissen Abständen durch Abkühlung im Kühlschrank unterbrochen, die Suspension zentrifugiert, mit Formol zersetzt, wiederholt mit W. gewaschen, zentrifugiert, u. das wss. Gemisch auf Colloidum gebracht u. mit Chrom beschattet. Die Aufnahmen zeigen, daß die jüngeren Bakterien einer viel schnelleren Lyse unterliegen als die alten. Es konnten auch Zentren im Protoplasma beobachtet werden, an denen das Wachstum der Phagen stattfindet. Diese Klumpen vergrößern sich während der Wachstumsperiode, das Protoplasma hingegen verschwindet aus der Umgebung. Die Phagen vermehren sich daher auf Kosten des Protoplasmas. Das Wachstum aber ist in dem Teil des Plasmas, das durch Lyse von der organisierten Bakterienzelle befreit wurde, am stärksten. Bakteriophagen gleichen Mikroorganismen. Die Zus. der Viren unterscheidet sich deutlich von der des Wirtes. Außerdem beobachtet man eine schnellere Diffusion der Phagen, als es ihrer Molekülgröße u. Partikelform entspricht. Diese Erscheinung ist durch Zerfall des Nucleoproteins in kleinere Teilchen nicht erklärbar. Vf. nimmt an, daß die erhöhte Diffusionsgeschwindigkeit durch eine unabhängige Bewegung der Partikel bewirkt wird, die durch einen Stoffwechselvorgang unterhalten wird. (Nature [London] 162. 649—50. 23/10. 1948. Bethesda Md., Nat. Inst. of Health, Labor. of Phys. Biol.) 321.4321

J. V. Bhat und H. A. Barker, *Studien über ein neues oxalatspaltendes Bakterium, Vibrio oxaliticus*. Vff. haben ein neues, oxalatspaltendes Bakterium, das sie *Vibrio oxaliticus* (I) nennen, isoliert. Zur Anreicherung wurde eine Nährlsg., die 0,1 g *K*-Oxalat (II) als einzige C-Quelle, außerdem (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,05; K<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> 0,05; MgSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O, 0,01; FeSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O, 0,002; CaSO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O, 0,001 g/100 cm<sup>3</sup> in H<sub>2</sub>O enthält, mit wenig Garten-erde beimpft. Nach 24 Stdn. (29°) wurde auf die gleiche Nährlsg. u. schließlich auf Oxalat-

Agar, der 0,1% Hefextrakt (III) enthielt, überimpft. Nach nochmaligem Überimpfen auf III wurde I von gleichzeitig auftretenden Stäbchen durch Zugabe von 2 cm<sup>3</sup> mol/10 steriler CaCl<sub>2</sub>-Lsg./100 cm<sup>3</sup> getrennt. I wächst auch auf mineral. Nährlsg., die statt II Brenztraubensäuren (IV) oder essigsäures Salz oder in Ggw. von Hefextrakt ameisen-säures Salz (V) enthält. II u. V werden vollständig, IV nur zur Hälfte zu CO<sub>2</sub> oxydiert. I ist dem *Bacillus extorquens* ähnlich, aber nicht mit ihm identisch. (J. Bacteriol. 55, 359—68. März 1948. Berkeley, Calif., Univ., Div. of Plant Nutrition.) 362.4330

Willard A. Krehl und Joseph S. Fruton, *Die Verwertung von Peptiden durch Milchsäurebakterien*. Die Best. der Ausnutzung der Peptide erfolgte durch photoelektr. Trübungsmessung oder durch Titration der gebildeten Säure mit 0,1 n NaOH. Von den angewandten 17 Leucinpeptiden wirken alle (9) *l*-Leucinpeptide (I) als Wachstumsfaktoren für *Lactobacillus arabinosus* (II) u. *Streptococcus faecalis* (III). Die *d*-Leucin enthaltenden Peptide sind wirkungslos. Die wachstumfördernde Wrkg. der I hängt von der Bebrütungszeit u. von der Stellung des Leucins u. von der Natur der anderen Aminosäurereste ab. *l*-Leucinamid (IV) u. *Carboboxyglycyl-l*-leucin werden von II, aber nur IV von III ausgenutzt. *Streptogenin*, wahrscheinlich ein Gemisch von *d*- u. *l*-Seryl-*l*-glutaminsäure, das aus Leberextrakten u. durch partielle Hydrolyse aus Casein von SPRINCE u. WOOLLEY (J. Biol. Chemistry 166. [1946.] 783) isoliert wurde, wirkt nur auf *Lactobacillus casei* u. auf *Leuconostoc mesenteroides*, aber nicht auf II u. III. *l*-Seryl-*l*-alanyl-*l*-glutaminsäure,  $\alpha$ -*l*-Glutamyl-*l*-glutaminsäure,  $\alpha$ -*l*-Glutamylglycylglycin, Diglycyl- $\alpha$ -*l*-glutamylglycin u. Glycyl- $\alpha$ -*l*-glutamyl-*l*-tyrosin waren wirkungslos. (J. biol. Chemistry 173, 479—85. April 1948. New Haven, Yale-Univ., Dep. of Physiol. Chem.) 362.4330

Harry Eagle und Ralph Fleischman, *Die relative antisiphilitische Wirkung der Penicilline F, G, K und X und des Bacitracins auf Grund der für die Beseitigung jugendlicher siphilitischer Infektionen von Kaninchen erforderlichen Mengen*. Subcutan mit 2000 *Treponema pallidum*-Organismen geimpften Kaninchen wurden, beginnend am 4. Tag nach der Impfung, jeden 4. Tag einmal intramuskuläre Injektionen der Penicilline F, G, K u. X oder von Bacitracin (I) gegeben. Die Penicillin- u. I-Gaben, die bei der Hälfte der Tiere die Infektion beseitigten, betragen bei F 3,5, bei G 0,3, bei K 2,6, bei X 2,2 mg/kg u. bei 90 Einheiten/kg. F, K u. X haben also eine um 8, 12 u. 14% größere Wrkg. als G. Ein rohes Präp. von I hat mit 30 Einheiten/mg 10% der Wrkg. von G. (J. Bacteriol. 55, 341—46. März 1948. Baltimore, Md., U. S. Public Health Service, Labor. of Exp. Therap., u. Johns Hopkins School of Hyg. and Public Health.) 362.4340

Harry Eagle, Arlyne D. Musselman und Ralph Fleischman, *Die Wirkung von Bacitracin und Subtilin auf Treponema pallidum in vitro und in vivo*. (Vgl. vorst. Ref.) Die aus den Kulturfiltraten von *Bacillus Subtilis* gewonnenen antibakteriellen Stoffe Bacitracin (I) u. Subtilin (II) wurden am Kaninchen auf ihre Wrkg. geprüft. I (30 Einheiten/mg) hatte pro mg 5% der Wrkg. von Penicillin G (III) gegen *Streptococcus pyogenes* (IV), 35% der Wrkg. von III gegen *Treponema pallidum* Reiter in vitro u. 10% gegen pathogene *Treponema pallidum* in vivo. II hatte pro mg 50% der Wrkg. von III gegen IV, aber nur <1—1,5% gegen *Treponemata* in vitro u. in vivo. (J. Bacteriol. 55, 347—58. März 1948.) 362.4340

Robert J. Fitzgerald und Frederick Bernheim, *Die Umkehr der bakteriostatischen Wirkung von Streptomycin durch Harnstoff*. Es wird angenommen, daß die Aufhebung der Streptomycinwrkg. durch Xanthin, Harnsäure, Allantoin, Alloxan u. Parabansäure auf der Bldg. von Harnstoff aus diesen Stoffen beruht. Es wird gezeigt, daß Harnstoff in Konz. von 12—100 mg% die Wrkg. von Streptomycin gegen *Coli* u. zwei Stämme von Tuberkelbacillen abschwächt bis aufhebt. Thioharnstoff hemmt die Streptomycinwrkg. nicht, wirkt aber selbst in Konz. von 50—100 mg% bakteriostatisch. (J. biol. Chemistry 172, 845—46. Februar 1948. Durham, Duke Univ., School of Med., Dep. of Phys. and Pharmacology.) 120.4340

Ruth G. Wittler und Louis Pillemer, *Die Immunchemie von Toxinen und Toxoiden*. V. Mitt. Die Löslichkeit von Staphylokokkentoxin in Methanol-Wasser-Gemisch unter bestimmten Bedingungen von p<sub>H</sub>, Ionenstärke und Temperatur. Vff. beschreiben die Löslichkeit von Staphylokokkentoxin (I) in Methanol (II)-W.-Gemisch von bestimmtem p<sub>H</sub>, Ionenstärke u. Temperatur. I wird vom Urfiltrat gefällt bei p<sub>H</sub> 4,0, II-Konz. von 15%, Ionenstärke von 0,11 ± 0,01 u. bei -5°. Nach der Repräzipitation bei p<sub>H</sub> 4,3 u. 0° ohne II wird die Fällung extrahiert mit Acetat-Puffer von p<sub>H</sub> 5,0 u. Ionenstärke von 0,15. Das Toxin hatte über 1200 Lot pro mg N u. behielt seine tödliche Aktivität. (J. biol. Chemistry 174, 23—29. Mai 1948. Cleveland, West. Reserve Univ., Inst. of Pathol.) 465.4371

J. Howard Mueller und Pauline A. Miller, *Die die Bildung von Tetanustoxin beeinflussenden Faktoren: Die Temperatur*. Unter dem Optimum liegende Temp. können die Toxin-Bldg.

verzögern, während geringe Überhitzungen die Denaturierung beschleunigen können. In dieser Weise können schon die üblichen Temperaturschwankungen eines Brutschrankes ungünstig auf die Toxinausbeute wirken. Durch sorgfältige Temperaturkontrolle konnten die Vff. eine Steigerung des Toxintiters von 50 auf 60 u. 90—100 Lf/cm<sup>3</sup> erzielen. Sie arbeiteten mit einem WARBURG-Wasserbad bei 35,1° (+ 0,1°). Auch die Anwendung zu großer Behälter verursacht ungleichmäßige Erwärmung. Vff. benutzten 20 cm<sup>3</sup> Nährboden enthaltende Testgläser. Als Toxinbildner diente *Clostridium tetani*. (J. Bacteriol. 55. 421—23. März 1948. Boston, Mass., Harvard Med. School, Dep. of Bact. a. Immunol.)

362.4371

**Beatrice W. Doak und Carl Lamanna, Über die Antigenstruktur der Bakteriensporen.** Die Sporen von *Bacillus cereus*, *B. subtilis* (FORD), *B. vulgatus*, *B. subtilis* (MARBURG), *B. agri*, *B. brevis* u. *B. sphaericus* var. *fusiformis* wurden in Serien von 5—7 intravenösen Injektionen von 0,5—1 cm<sup>3</sup> (50—200 Millionen Zellen) verschied. Kaninchen gegeben zur Gewinnung von Antiseren, vegetativen Zellen, H- u. O-Antigenen. Mit dem höchsten Antisorentiter geht der höchste antivegetative Zelltitertiter parallel. Daraus wird geschlossen, daß in der vegetativen Zelle sowie in den Sporen in geringen Mengen ein Antigen vorhanden ist. Durch Injektion von mit 5% KOH behandelten Sporen wurde das Vork. eines Agglutinogens in Sporen nachgewiesen. Die Bakteriensporen haben eine komplexe Antigenstruktur, die sich auf die Zelloberfläche erstreckt. (J. Bacteriol. 55. 373—80. März 1948.)

362.4371

**Brunbild Böhmer, Versuche zur Einsparung von Agar in gebräuchlichen bakteriologischen Nährböden.** (31. geoz. Bl.) 4<sup>o</sup> (Maschinenschr.) Kiel, Med. F., Diss. v. 15/7. 48.

**Charles F. Carter, Microbiology and Pathology.** 4th ed. St. Louis: C. V. Mosby Co. 1948. (845 S. m. 241 Abb.) § 5.—.

**David Thomson and Robert Thomson, Oral Vaccines and Immunization by Other Unusual Routes.** Baltimore: Williams & Wilkins Co. 1948. (329 S. m. 5 Abb.) § 11.—.

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

**Fritz Gessner und Maria Schumann-Petersen, Untersuchungen über den Wasserhaushalt der Pflanzen bei Stickstoffmangel.** Stecklinge von *Impatiens Balsamina* u. *Tradescantia viridis* wurden in Nährlsgg. gezogen, die keinen N oder 1/10 der n. N-Menge enthielten. Die N-Mangelpflanzen zeigten bald erhebliche Sukkulenz: die Transpiration war stark herabgesetzt, da die Spaltöffnungen funktionsunfähig geworden waren. Außer der stomatären war auch die kutikuläre Transpiration vermindert, da anscheinend durch den N-Mangel die Struktur der Zellwände beeinflußt wurde. Das Protoplasma zeigte eine größere Viscosität, wodurch die Kälteresistenz der Pflanzen gesteigert wurde. (Z. Naturforsch. 3b. 36—41. Jan./Feb. 1948. München, Botan. Staatsanstalten, Pflanzenphysiol. Inst.)

273.4462

**Ss. Ja. Safren und A. W. Tjukina, Über die Umkehrbarkeit der Oxydation von Carotin in Pflanzen.** Verss., den Abfall des Carotin (I)-Geh. in der zuerst belichteten bzw. unter O<sub>2</sub>-Abschluß gehaltenen u. später in Dunkelheit bzw. in n. Bedingungen der O<sub>2</sub>-Versorgung gesetzten Pflanze nachzuweisen, blieben ohne Erfolg. Nur bei Wiederherstellung von Turgor bei den welken Pflanzen konnte ein Anstieg des vorher zurückgegangenen I festgestellt werden. Die Verss. wurden mit rotem Klee u. mit Wicke angestellt. Es handelte sich dabei um eine absol. Vermehrung des I. Die Anfeuchtung von so stark getrockneten Pflanzen, daß eine Wiederherstellung des n. Turgors nicht mehr möglich war, führte zu keiner Vermehrung des I-Gehaltes. (Доклады Академии Наук СССР [Ber. Akad. Wiss. UdSSR] [N. S.] 60. 1351—52. 11/6. 1948. Williams-Inst. für wiss. Futterforschung.)

424.4465

**A. Pollard, Margaret E. Kieser und Joan D. Bryan, Faktoren, welche die Zusammensetzung von Tomaten beeinflussen.** Vff. untersuchten bei verschied. handelsüblichen Tomatensorten den Geh. an Ascorbinsäure (I), Zuckern (II) u. freien Säuren (III). Beobachtete Unterschiede hingen von der Behandlung u. der Sorte ab. Unter Glas gezüchtete Tomaten enthielten mehr II, aber weniger I als Freiluftfrüchte. Verschied. Sorten zeigten charakterist. Unterschiede im Geh. an I, II u. III. 1947 wurde eine Konzentrationszunahme aller 3 Stoffe während der Ernteperiode festgestellt, nur zum Schluß sanken die Werte für I u. III. Diese Änderungen waren wohl mehr auf Trockenheit als auf Zahl der Sonnenstdn. u. Höhe der Tagestemp. zurückzuführen. (J. Soc. chem. Ind. 67. 281 bis 283. Juli 1948. Long Ashton, Res. Stat.)

273.4465

**James H. C. Smith, Protochlorophyll, Vorläufer des Chlorophylls.** Durch Bestrahlung dunkelgekeimter Gerste wird nur eine begrenzte Menge Chlorophyll (I) gebildet (optimal nach 2 Stdn., später durch Zerstörung von I wieder abnehmend) offenbar aus einem bereits vorhandenen, aber unter diesen Bedingungen sich nicht mehr nachbildenden

Vorläufer. Dieser ist höchstwahrscheinlich ident. mit *Protochlorophyll* (II), da einerseits die Wellenlängen von dessen Absorptionsmaxima (vgl. KOSKI u. SMITH, noch nicht erschienen) u. der Maxima des für die I-Bldg. wirksamen Spekt. (vgl. FRANK, J. gen. Physiol. 29. [1946.] 157) nahezu gleich sind; andererseits wird pro Mol verschwindendem II ca. 0,8 bis 0,9 Mol I gebildet (bei Berücksichtigung der durch die Belichtung schon sofort wieder zerstörten I-Menge). (Arch. Biochemistry 19. 449—54. Dez. 1948. Stanford, Calif., Carnegie Inst. of Washington.) 107.4465

G. I. Laschuk, *Die Wirkung der Transplantation auf die Alkaloidsynthese bei verschiedenen Arten der Nicotiana*. 19 Arten der *Nicotiana* wurden auf Tomate gepfropft. (Vgl. auch C. 1949. I. 1266). Die Pfropfreise wuchsen gut an. In den getrockneten Blättern der Pfropfreise konnten keine Alkaloide festgestellt werden. Ihre Synth. hängt also mit dem Wurzelsyst. zusammen. Nur *Nicotiana glauca* war imstande, Anabasin zu bilden. Blätter von *N. sylvestris*, die nach dem Pfropfen sich entwickelt haben, enthielten keine Alkaloide. Sie wurden daraufhin abgeschnitten u. in einem Sandkasten zur Wurzelentwicklung gebracht. Nach 10 bis 70 Tagen des Wachstums im Treibhaus wurden die Blätter auf ihren Geh. an *Nicotin* (I) untersucht. Alle diese selbständig wachsenden Blätter enthielten nun I. Die länger als 10 Tage im Treibhaus gehaltenen enthielten auch *Nornicotin* (II), u. zwar hauptsächlich in den oberen Teilen der Blätter. Nur die älteren Blätter enthielten unbedeutende Mengen von II auch in den Rippen u. in den Wurzelteilen. (Доклады Академии Наук СССР [Ber. Akad. Wiss. UdSSR] [N. S.] 60. 1357—59. 11/6. 1948. Botan. Nikita-Molotov-Garten.) 424.4465

E. Brandenburg, *Über ein pilzliches Toxin in der Gattung Pythium und seine Wirkung auf die Wirtspflanze*. Der Pilz *Pythium irregulare* Buisman ruft vornehmlich an Beta-Rüben eine Erkrankung hervor, deren Bild u. Verlauf geschildert wird. Sowohl die Erkrankung der Blätter als auch die Gefäßverfärbungen in der Rübe werden durch Toxine höchster Virulenz hervorgerufen, die von dem Pilz ausgeschieden werden. Der Pilz vermag nur die zarten Wurzeln zu befallen, übt jedoch durch sein Toxin eine Fernwrkg. auf die übrigen Pflanzenteile aus. Die Bldg. der tox. Stoffe ist nicht an lebendes Gewebe gebunden, sondern erfolgt auch auf synthet. Nährlösungen. Bei Verss. mit diesen konnte der Nachw. erbracht werden, daß die Unterschiede in dem pathogenen Verh. verschied. Stämme auf Verschiedenheiten in der Toxinproduktion beruhen, sowie auf der verschied. Wrkg. der Toxine auf die Zellen der Wirtspflanze. Ferner wurde die Möglichkeit der Übertragung von Toxinen stark pathogener Stämme auf schwach pathogene festgestellt, wodurch diese infizierten Stämme ebenfalls hochpathogen wurden. Es zeigte sich sogar, daß Stämme, die ihre Pathogenität bzw. Virulenz bereits verloren hatten, diese dadurch wiedergewinnen. Es scheint hier eine gewisse Analogie zu den Virus-Krankheiten der höheren Pflanzen vorzuliegen, obwohl eine Übertragung des Pilzvirus auf die höhere Pflanze bisher noch nicht beobachtet werden konnte. — Aus dem Verh. des Toxins von *Pythium* kann der Schluß gezogen werden, daß es sich hierbei um einen koll., eiweißartigen Stoff handelt, der vielleicht den pflanzlichen Viren nahesteht. Vermutlich ist das Vork. von virusartigen Stoffen nicht auf die Gattung *Pythium* beschränkt, sondern sie kommen auch in andern Gattungen u. Familien (Pilzen, Bakterien u. anderen Mikroorganismen) vor. (Z. Pflanzenkrankh. [Pflanzenpathol.] Pflanzenschutz. 55. 129—38. Mai/Juni 1948. Bonn, Univ., Inst. f. Pflanzenkrankheiten.) 438.4490

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

J. E. Eckenhoff, J. H. Hafkenschiel, M. H. Harmel, W. T. Goodale, M. Lubin, R. J. Bing und S. S. Kety, *Die Messung des Coronarblutstromes mittels der Stickoxydul-Methode*. Während in früheren Verss. eine Mischung von 40% N<sub>2</sub>O u. 60% O<sub>2</sub> angewandt wurde, u. dann eine Zeit von 20 Min. vorausging bei Zugabe einer Menge von 100% O<sub>2</sub>, verwenden Vff. jetzt 21% O<sub>2</sub> u. 64% N<sub>2</sub>O, ohne eine Periode der Denitrierung einzuschalten. Die Meth. wurde nach der gleichzeitig vorgenommenen Best. mittels eines „Bubble flowmeter“ geeicht. Zwei Faktoren traten bei den Verss. auf. Eine Vermischung von Coronarvenenblut mit gemischtem Venenblut u. dann das Vorhandensein eines langsameren Blutstroms u./oder einer größeren N<sub>2</sub>O-Kapazität, als dem Herzmuskel entspricht. Das vermischte venöse Blut konnte entweder von dem zurückgehenden Strom in den Coronarsinus oder durch die TEBESIANISCHEN Kanäle von der rechten oder linken Herzkammer herrühren. Dies scheint nicht der Fall zu sein; denn die Verunreinigung („contamination“) betrug an N<sub>2</sub>O durchschnittlich 4,4%. Auch bei Verss., wo das venöse Blut nur aus der großen Herzvene entnommen wurde, wobei jede Möglichkeit des Zurückströmens aus allen Quellen vermieden wurde, waren noch Werte von 3,0% Verunreinigung an N<sub>2</sub>O zu finden. Von Wichtigkeit war die Frage, ob das Myocard mit dem arteriellen N<sub>2</sub>O-Geh. nach 10 Min. ins Gleichgewicht kam. Vff. konnten keine Methoden zur Anwendung

von N<sub>2</sub>O bei Hunden finden u. führten die Analysen mit anaeroben Proben des Myocards durch. Hier trat innerhalb 10 Min. ein Gleichgewichtszustand ein. Die Schwierigkeiten u. Grenzen der Genauigkeit der Meth. wurden eingehend erörtert, wobei festgestellt wurde, daß die N<sub>2</sub>O-Meth. nur dann angewandt werden kann, wenn der zu messende Blutstrom für wenigstens 10 Min. konstant bleibt. (Amer. J. Physiol. 152. 356—64. 1/2. 1948.) 160.4572

**John R. Pappenheimer und Armando Soto-Rivera**, *Über die Wirkung des osmotischen Druckes der Plasmaeiweißkörper und anderer assoziierter Verbindungen auf die Capillarkirkulation in den hinteren Extremitäten von Katzen und Hunden*. Das Eiweiß in den Gewebe-Fl. wird als ein wichtiger Faktor bei der Regulierung des Flüssigkeitsaustausches betrachtet. Es treten in der Tat, wie Vf. durch Verss. bestätigen konnten, Mengen an Eiweiß außerhalb der Gefäße auf, aber nur, wenn relativ große Mengen Gewebe-Fl. absorbiert werden. Bei dem n. Tier wird der wirksame osmot. Druck durch Verdünnung der Plasmaproteine lange vorher verringert, ehe die Konz. an Eiweiß in der Gewebe-Fl. einen bedeutenden Faktor darstellt. Es scheint daher, daß der wirksame osmot. Faktor, der den Flüssigkeitsaustausch normalerweise reguliert, eher Änderungen in der Konz. der Plasmaproteine hervorruft als Veränderungen in der Protein-Konz. der Fl. außerhalb der Gewebe. Eine Stde. nach Zugabe von Albumin (25% mit pH 7,4) war der Wert des osmot. Druckes innerhalb der Capillarmembranen nur 50% des Proteindruckes, ein Wert, der erreicht würde, wenn das Protein in der Gewebe-Fl. in der Lage war, einen osmot. Druck von 20 mm Hg, entsprechend 4,9% Albumin, zu erzeugen. Es scheint, daß also reines oder kryst. Ochsenalbumin, anders als konz. Plasma, nicht durch die Capillarmembranen in den hinteren Extremitäten von Katzen u. Hunden unter den Versuchsbedingungen der Vf. festgehalten werden kann. Der hydrostat. Druck in den Capillaren, in denen keine netzartige Umwandlung der Fl. stattfinden kann (p<sub>C</sub>), ist  $93 \pm 1,5\%$  des n. osmot. Druckes der Plasmaproteine ( $\pi_p$ ). In dem Wertebereich des Plasmaproteindruckes (8—32 mm Hg) herrscht die Beziehung  $p_C = 0,95 \pi_p - 0,56$ . (Amer. J. Physiol. 152. 471—01. 1/3. 1948. Boston, Mass., Harvard Med. School, Dep. of Physiol.) 160.4572

**J. Brooks**, *Die Oxydation von Hämoglobin zu Methämoglobin durch Sauerstoff*. Das Oxydationsverhältnis des Sauerstoffs bei Hämoglobin zu Methämoglobin ist bei niedrigerem O<sub>2</sub>-Druck größer. Es wird angenommen, daß die Konz. des intermediär sich bildenden Hb<sub>4</sub>O<sub>4</sub> bei gleichem Druck ein Maximum erreicht, u. daß der Punkt, der das Oxydationsverhältnis bestimmt, durch den spontanen Zerfall von Hb<sub>4</sub>O<sub>4</sub> festgestellt wird. Es konnte gezeigt werden, daß bei einem O<sub>2</sub>-Druck von ca. 80 mm Hg die Konz. an Hb<sub>4</sub>O<sub>4</sub> viel rascher abfällt als das beobachtete Oxydationsverhältnis. (J. Physiology 107. 332—35. Juni 1948. Cambridge, Univ., Res. of Biochem. and Biophysics.) 160.4572

**J. T. Reid, G. M. Ward und R. L. Salsbury**, *Der Wert des Blutglutathions beim Rind*. Es wurden die Werte für red., oxydiertes u. für Gesamt-Glutathion im Blut zahlreicher Rinderarten sowie neugeborener Kälber bestimmt. Die Nahrung hat innerhalb gewisser Grenzen keinen Einfl. auf den Geh. an Glutathion (I) bei sämtlichen Tieren. Die Werte von red. u. Gesamt-I wachsen bei fortschreitendem Alter von 18 bis 33 Monaten stetig an. Nach der Geburt werden in dem Blut der Rinder zwischen 20 u. 155 Monaten die gleichen Werte gefunden. Ca. 2 Monate vor der Geburt verfüttert, zeigt keinen Einfluß. Das Blut der Kälber jedoch enthält bedeutend mehr red. u. Gesamt-I als das der Muttertiere oder irgendeiner der untersuchten Tierarten. In der 1. Lebensperiode der Kälber findet ein starker Anstieg der Werte für Blut-I statt. Alter, Geschlecht u. Nahrung haben auf die Werte des oxydierten I keinen Einfluß. (Amer. J. Physiol. 152. 633—36. 1/3. 1948. New Jersey, Sussex, Agricult. Exp. Stat.) 160.4572

**James J. Quigley**, *Fällung von Serum mit Methanol und Ultrafiltration*. Vf. verwendete die Bestimmungsmeth. für das Verhältnis Albumin/Globulin nach PILLEMER u. Mitarbeitern (J. biol. Chemistry 158. [1945.] 299) ohne wesentliche Änderung in Verb. mit der Ultrafiltration. Die durchschnittlichen Werte für Kaninchenserum sind für Protein 6,03%, für Globulin 1,23% u. für Albumin 4,81%. Für Jungkaninchen lag der Globulinwert bei 1,42%, für ältere Tiere bei 0,95%. Die Werte stimmen mit denen anderer Autoren gut überein. (J. biol. Chemistry 172. 713—16. Febr. 1948. Albany, New York, State Dep. of Health, Div. of Laborr. and Res.) 160.4572

**Mario Stefanini und Armand J. Quick**, *Quantitative Studien über die vergleichende Wirksamkeit von Calcium und verwandten Verbindungen auf die Koagulation des Blutes*. Bei Unters. der Wrkg. verschied. Konz. an CaCl<sub>2</sub>, das dem Blut nach Decalcifikation mittels Amberlit zugegeben wurde, wurde gefunden, daß die optimale Menge an Ca dieselbe ist, wie sie normalerweise im Blut vorhanden ist. Sr zeigt einen schwachen Gerinnungseffekt u. erfordert höhere Dosen. Während für Ca 0,0015 mol genügen, sind bei Sr 0,006

bis 0,008 mol erforderlich. Mg zeigt keine Wrkg. auf decalcifiziertes Blut. Ba zeigt selbst in Ggw. von Thromboplastin (I) keine Wirkung. Ca, Sr, Mg u. Ba haben eine hemmende Wrkg. auf die Blutgerinnung, die größer wird, wenn die Konz. der Verb. über die optimalen Werte hinausgehen. Bei Zugabe einer bestimmten optimalen Konz. an Ca u. verschied. Mengen an Sr, Mg u. Ba zu decalcifiziertem Plasma haben die beiden ersten Elemente eine gleichartige Hemmungswrkg., während Ba einen viel größeren Antikoagulationseffekt zeigt. Bei Ggw. von I ist Sr weniger wirksam als Ca. Mg wirkt schwach, aber nachweisbar. Die mol. Konz., die für die kürzeste Prothrombinzeit notwendig sind, sind bei Sr u. Mg höher als bei Ca. Bei einer festgelegten optimalen Konz. an Ca wurde für den Hemmungsfaktor bei Sr u. Mg der gleiche Wert gefunden. Zur Best. wurden die Nadeln u. Spritzen mit Chlormethylsilan überstrichen u. das entnommene Blut durch *Amberlit IR-100* gegeben. Um Spuren von Ca aus I zu entfernen, wurde Na-Oxalat (0,1 cm<sup>3</sup> einer 0,1 mol-Lsg. pro Kaninchenhirn) zugesetzt. Die Lsgg. von CaCl<sub>2</sub>, SrCl<sub>2</sub>, MgCl<sub>2</sub> u. BaCl<sub>2</sub> wurden isoton. gegen Blut gemacht u. für die gewünschte Konz. mit physiol. NaCl-Lsg. verdünnt. Die Gerinnungszeit wurde durch Zugabe von 0,1 cm<sup>3</sup> der Halogenverb. zu 0,4 cm<sup>3</sup> Blut oder Plasma nach Behandlung mit *Amberlit* bestimmt. (Amer. J. Physiol. 152. 389—96. 1/2. 1948. Milwaukee, Wis., Marquette Univ., Dep. of Biochem.) 160.4572

**Richard E. Rosenfield und Harold S. Tuft, Vorläufige Mitteilungen über die Adsorption von Prothrombin durch Bariumsulfat.** Bei Zugabe von ca. 10% gepulvertem BaSO<sub>4</sub> (I) (U. S. P.) zu Oxalatplasma u. darauffolgende Behandlung bei 37° für eine Dauer von 10 Min. erreicht man eine vollständige Entfernung des Prothrombins (II) aus dem Plasma durch die Adsorption an I. Die Mischung wird dann zentrifugiert bei 1500—3000 Umdrehungen während 10—30 Min. Das klare II-freie Plasma wird von I getrennt. Dieses II-freie Plasma gerinnt nicht mehr bei Zugabe von Ca-Ionen u. Thromboplastin in optimaler Menge bei 37°. Dagegen bei Zugabe von Ochsen-II trat innerhalb 3 Sek. Gerinnung ein. Normales Blut enthielt nach Schütteln mit I 13,4—19,4% N, d. h. bei Verwendung von 6,25 als Proteinfaktor, ca. 84—121 mg/% Protein. Dieser Wert unterscheidet sich von dem von SEEGERS mitgeteilten von 20 mg/% als wahrscheinlichem Prothrombinwert (III) des menschl. Blutes; I adsorbiert aber sehr leicht auch andere N-haltige Substanzen. Es scheint, daß die von I adsorbierte N-Substanz in umgekehrtem Verhältnis zur Prothrombin-Konz. steht, wenn auch diese Beziehung nicht linear ist, stehen doch die höchsten N-Werte den niedrigsten III-Werten gegenüber. (Arch. Biochemistry 16. 329—32. März 1948. Pittsburgh, Pa., Montefiore Hosp., Dep. of Pathol. and Med.) 160.4572

**W. Grunke, Klinische und experimentelle Untersuchungen über den Nachweis von Heparin im Blut bei Krankheiten der Leber und der Gallenwege.** Vf. erörtert die Bedeutung des Heparins (I) für die Blutgerinnung u. schildert die auf der Bindung von I durch Toluidinblau aufgebaute Meth. zum Nachw. von I im Blut. Aus den klin. Unters. geht hervor, daß die Zahl der Leber- u. Gallenkranken mit einem vermehrten Blut-I etwa 50% beträgt. Eine gewisse Parallelität besteht zwischen der I-Vermehrung u. der Blutgerinnungsdauer, dagegen nicht mit dem Serumbilirubinspiegel u. der TAKATA-Reaktion. Auch bei einigen anderen Krankheiten (Sublimatephrose, Myeloblastenleukämie, perniziöse Anämie u. Venenthrombose) konnte eine Vermehrung von I im Blut festgestellt werden. Verss. an Kaninchen mit chron. P-Vergiftung oder Cholelithiasis haben regelmäßig eine Vermehrung von I im Blut ergeben. (Z. ges. innere Med. Grenzgebiete 3. 409—15. 1948. Burg b. Magdeburg.) 160.4572

**Kurt Oxenius, Schädigung durch fettreichere Frauenmilch.** Wie zwei Fälle zeigten, wird Frauenmilch durch die Art der Ernährung der Mutter (stark fetthaltige Kost) verändert u. schädigt den Säugling (Erbrechen, acholische Stühle bzw. exsudative Erscheinungen). (Aerztl. Wschr. 3. 185. 30/3. 1948. Chemnitz, Weststraße 46.) 130.4586

**Milton Plotz, Mögliche Todesfälle als Folge fettreicher Diät bei Coronarerkrankungen.** Die Rolle einer fettreichen Diät in der Pathogenese von Coronarerkrankungen wird erörtert. Bei 10 Personen mit Coronarerkrankungen trat einige Monate nach Beginn der fettreichen Diät der Tod ein, ebenso bei 17 Personen mit Coronarerkrankungen u. Ulcus pepticum. Es wurden z. B. in einem Falle 113 g Butter u. 237 cm<sup>3</sup> Sahne täglich 6 Wochen gegeben. Es bestehen keine Anhaltspunkte dafür, daß Menschen mit gesunden Coronararterien durch fettreiche Diät geschädigt werden. — Das anfängliche Atherom besteht wahrscheinlich aus endogenem Cholesterin. — Diskussion des Mechanismus der Cholesterinablagerung innerhalb der Coronararterien. — Bei Personen mit Coronarschäden sollte eine Ulcus-Diät aus häufigen Mahlzeiten mit niedrigem Fettgehalt bestehen. (J. Amer. med. Assoc. 139. 623—26. 5/3. 1949. Brooklyn, Long Island, Coll. of Med.) 149.4586

James S. McLester, *Die Bedeutung des Eiweiß in der Ernährung*. Vortrag. — Gesamtübersicht (mit geschichtlichem Rückblick) über ernährungsphysiol. Probleme unter Betonung der Bedeutung des Eiweißes. — 59 Literaturangaben. (J. Amer. med. Assoc. 139. 897—902. 2/4. 1949. Birmingham, Ala., Univ., Med. Coll.) 149.4586

C. Boyd Shaffer, Frances H. Critchfield und Charles P. Carpenter, *Renale Ausscheidung und Volumenverteilung einiger Polyäthylenglykole beim Hund*. Polyäthylenglykole (I) vom Mol.-Gew. 400, 1000, 1540 u. 6000 werden n. weiblichen Hunden intravenös zugeführt u. der Geh. an I im Plasma u. im Urin bestimmt. Bei I vom Mol.-Gew. 400—4000 ist die Ausscheidungsgeschwindigkeit dieselbe wie beim Kreatinin; bei I mit Mol.-Gew. 6000 ist sie geringer, auch bei Erhöhung des Blutzuckerspiegels. — Alle I verteilen sich in der extracellulären Fl. im Körper. Die I von niederem Mol.-Gew. werden im Körper in beschränktem Umfang abgebaut. (Amer. J. Physiol. 152. 93—99. 1/1. 1948. Pittsburgh, Pa., Mellon-Inst.) 257.4596

George Kalnitzky und E. S. Guzman Barron, *Die Hemmung der durch Nierenhomogenate bewirkten Oxydation von Fettsäure und Glucose durch Fluoracetat und durch Fluorbutyrat*. Im Anschluß an frühere Arbeiten (C. 1948. II. 406. 413) wird gezeigt, daß Fluoracetat (I) in tier. Geweben nicht ebenso spezif. wirkt wie bei Hefe. — Frische Nierenhomogenate oxydieren eine Anzahl von Fettsäuren, u. zwar werden stark oxydiert: Essig-, Butter-,  $\beta$ -Oxybutter-, Croton-, Vinyllessig-,  $\alpha$ -Ketovalerian-, Methyläthyllessig-, Capron- u. Ketocaprinsäure, wogegen nur schwach oxydiert werden: Ameisen-, Propion-,  $\alpha$ -Oxybutter-,  $\alpha$ -Ketobuttersäure. — 5 Stdn. alte Präpp. verlieren diese Fähigkeit fast völlig u. oxydieren nur noch Capron- u. Ketocaprinsäure. Durch I u. Fluorbutyrat wird die Oxydation von Acetat, Butyrat,  $\alpha$ -Ketovalerat, Capronat u.  $\alpha$ -Ketocapronat gehemmt. Ebenso wird die Oxydation von Glucose gehemmt, wogegen die anfängliche Oxydation von Citronen-, Äpfel-,  $\alpha$ -Ketoglutar- u. Oxalessigsäure nicht beeinträchtigt wird. Die Oxydation von Pyruvat wird gehemmt. Die durch I bewirkte Hemmung der Oxydation wird durch A. nicht aufgehoben. — Die Synth. von Citronensäure in Ggw. von Oxalacetat wird durch Zusatz von Mg<sup>++</sup> stark erhöht. Diese Synth. wird durch I verstärkt, obwohl die Ausnutzung von Acetat völlig unterdrückt wurde. (Arch. Biochemistry 19. 75—87. Okt. 1948. Chicago, Ill., Univ. Dep. of Med.) 256.4596

Elsie O. Weast, Mary Groody und Agnes Fay Morgan, *Die Ausnutzung des Stickstoffs von erhitztem Casein durch Hunde*. In Fütterungsverss. an Hunden wurde nachgeprüft, ob die bei Ratten beobachtete Abnahme des biol. Wertes von Casein infolge Erhitzens auch bei der erstgenannten Tierart auftritt. Das verwendete Casein wurde 15 oder 30 Min. auf 130 oder 200° erhitzt. Das Wachstum der Versuchstiere war erheblich vermindert, bes. bei stärker erhitztem Casein, auch wenn die Caseinzufuhr erhöht war. Durch Zugabe von 40 g l-Lysin in 52 Tagen bei einem Tier oder 3 g Lactalbumin in 2 Monaten wurden das Wachstum u. der Serum-Proteinspiegel deutlich gebessert. Der Gesamtprotein- u. Albuminspiegel sank fortschreitend, der Globulinspiegel jedoch nicht. Die Hämoglobin-Konz. nahm in geringerem Maße ab. Die N-Retention verringerte sich u. N-Verlust trat ein, bes. durch Ausscheidung in den Faeces. Die scheinbare Verdaulichkeit des erhitzten Caseins war stark vermindert, ebenso auch die wahre Verdaulichkeit. Bei 2 Tieren mit den Protein-Sonderzulagen traten Anfälle auf, bei einem Tier trat eine Verminderung des Kreatins in Herz u. Muskeln ein, Erscheinungen, die auf einen möglichen Mangel an Methionin hinweisen. Der Hund vermag offenbar veränderte Aminosäuren oder Peptide in erhitztem Casein schlechter zu verwerten als die Ratte. (Amer. J. Physiol. 152. 286—301. 1/2. 1948. Berkeley, Univ., Dep. of Home Economics.) 219.4596

R. J. Minnitt and John Gillies, *Textbook of Anaesthetics*. 7th ed. Baltimore: Williams & Wilkins. 1948. (508 S. m. 229 Abb.) § 8,—.

H. Rein, *Vegetative Physiologie*. Teil II. Wiesbaden: Dieterich'sche Verlagsbuchhandlung. 1948. (235 S.) = Bd. 58 der Reihe „Naturforschung und Medizin in Deutschland 1939—1946“. (Für Deutschland bestimmte Ausgabe der FIAT-Review of German Science) DM 10,—.

Viktor Schilling, *Praktische Blutlehre*. Ein Ausbildungs- u. f. prinzipielle Bluthildungsverwertung in der Praxis (Hämogramm-Methode). Für Ärzte, Studenten u. Laboranten. 14., org. Aufl. Berlin: Arbeitsgemeinschaft med. Verlage; Jena: Fischer. 1949. (VIII + 92 S. m. 43 Textabb., 2 Kurvenbl. u. 1 farb. Taf.) 8<sup>o</sup> DM 4,60.

Wilhelm Ziegelmeier, *Ernährungslehre*. Grundlagen d. Ernährungs- u. Verpflegungswissenschaft. Langensalza: Beltz in Arbeitsgemeinschaft mit Verl. Werden u. Wirken, Welmar. 1948. (VIII + 385 S.) Gr.-8<sup>o</sup>. DM 10,—.

## E<sub>6</sub>. Pharmakologie. Therapie. Toxikologie. Hygiene.

R. P. Stephenson, *Die pharmakologischen Eigenschaften von Conessin, Isoconessin und Neoconessin*. Conessin (I), ein in der Rinde u. den Samen von *Holarrhena antidysenterica* vorkommendes Alkaloid, sowie die durch H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-Behandlung daraus erhaltlichen Isomeren Isoconessin (II) u. Neoconessin (III) besitzen Eig., die denen des Chi-

nins u. *Chinidins* sehr ähnlich sind. I u. seine Isomeren zeigten bei mit *Plasmodium gallinaceum* infizierten Küken in Dosen von 20—80 mg/kg Körpergewicht keine Antimalariawirkung. I, II u. III haben eine beträchtliche lokalanästhet. Wrkg., die im Vgl. mit *Cocain* (IV), *Chinidin* (V) u. *Procain* (VI) bei intracutaner Injektion am Meerschweinchen in der Reihenfolge I—VI die relative Größe von 100 (I), 77, 48, 47, 10, 7 hat. In gleicher Weise sinkt die hemmende Aktivität von I—VI auf die Wrkg. des *Acetylcholin* (VII) am Muskel des Froschrektus. Die relativen Werte sind 100 (I), 73, 60, 30, 20, 10, I, II u. III beeinflussen das Herz ähnlich wie V u. setzen die VII-Wrkg. auf Skelett-, Herz- u. glatten Muskel sowie auf die Blutgefäße herab. Die letale Dosis war für Mäuse bei intravenöser Injektion für I 28,7 mg/kg, II 33,2 u. III 13,1. (Brit. J. Pharmacol. Chemotherap. 3. 237—45. Sept. 1948. Oxford, Dep. of Pharmacol.) 415.4610

A. Ss. Ryshikow, *Über die Pentothalnatriumarkose in der chirurgischen Klinik*. In einem Fall hat die 5 Tage währende Einführung von 1,5 g *Pentothal-Na* (I) täglich keine schädliche Einw. gezeigt. Bei 502 untersuchten Fällen war in 9 Fällen zusätzliche Verwendung von Ae., in 11 Kombination mit Lokalanästhesie nötig. Die gute Verträglichkeit, auch durch geschwächte Kranke, Greise u. Kinder ermöglicht Operationen, die mit anderer Narkose nicht ausführbar sind. Vf. verwendet meist 1%ig. Lsg. u. gibt  $\frac{1}{2}$  Std. vor der Operation 1 cm<sup>3</sup> 1%ig. Morphium, wodurch I gespart u. das Aufregungsstadium beim Erwachen beseitigt wird. Durch zusätzlich 1 cm<sup>3</sup> 1%ig. Atropin wird Kehlkopf- u. Bronchospasmen vorgebeugt u. die Kollapsgefahr vermindert. Die Narkose mit I bewirkt völlige Erschlaffung der Bauchwand u. des Analsphinkters u. Ruhen der Peristaltik. Negativ wird die Länge des Schlafs (bis 8—12 Stdn.) u. die starke Atemdepression bewertet. Merklicher Blutdruckabfall trat nur bei Überdosierung ein. Erhöhte Blutungsbereitschaft während der Operation konnte nicht beobachtet werden. Vf. hält I für das beste bisher bekannte Injektionsnarkoticum. (Хирургия [Chirurgie] 1948. Nr. 1. 24—31. Jan. Kasan, Med. Inst., Propädeut. chirurg. Klinik.) 424.4614

N. P. Mordwinowa, *Der Einfluss der Pentothalnarkose auf die Leberfunktion*. (Vgl. vorst. Ref.) An 80 Patienten mit Operation in *Pentothal* (I)-Narkose (30 davon mit Lokalanästhesie) werden die antitox. Funktion der Leber, der Pigmentstoffwechsel u. die Zuckerkurve untersucht. In 17 Fällen (8 schon vor der Operation) wird Herabminderung der antitox. Funktion festgestellt. Bei 24 Fällen ist Urobilin, bei 7 Bilirubin im Urin vermehrt. Innerhalb von 2 Wochen nach Operation werden wieder n. Werte erreicht. Eine geringe Abweichung von der Norm zeigt die Zuckerkurve häufig. Vf. hält die Unters. des Urobilins im Urin für die empfindlichste Rk., die vielleicht für die Beurteilung der Verträglichkeit der I-Narkose verwendet werden könnte. (Хирургия [Chirurgie] 1948. Nr. 1. 32—34. Jan. Moskau, Ministerium f. Gesundheitswesen, Zentr.-Inst. f. Traumatologie u. Orthop.) 424.4614

A. Ja. Pytel, *Versuch der Heilung von Starrkrampf mit hohen Dosen Antiloxin in Verbindung mit Hexenalnarkose*. Vf. hat 47 Krankheitsfälle der fulminanten Form des Starrkrampfs mit *Antiloxin* + *Hexenal* behandelt. Einspritzung des Serums intramuskulär, da intralumbale oder suboccipitale Einführung sich nicht bewährt hat. Durchschnittlich werden 400000—450000 AE im Einzelfall, erste Dose 200000 AE gegeben u. zum Teil tagelang Hexenalnarkose angewandt. Dadurch werden die Muskelkrämpfe u. die Rigidität gemindert, die reflektor. Reizbarkeit herabgesetzt u. somit auch die Rk. in Geweben zu Ungunsten des Toxins geändert. Bei 19 Fällen wird das Serum schon prophylakt. verwendet. In 16 der 47 Fälle wird mit hohen Dosen Serum + *Hexenal* behandelt, bei den übrigen verschied. Dosen Serum u. andere Narkotica (Chloralhydrat, MgSO<sub>4</sub>, Chlf.). Die besten Ergebnisse werden bei der Hexenalgruppe beobachtet: 14 Heilungsfälle von 16. Von den 14 mit höheren Dosen Serum ohne *Hexenal* behandelten Kranken starben 6, von den 17 mit kleineren Serumdosen ohne *Hexenal* behandelten 12. Bei fulminanten Formen des Starrkrampfs wird Einführung des Serums in die Carotis empfohlen. (Хирургия [Chirurgie] 1948. Nr. 1. 40—44. Jan. Stalingrad, Med. Inst., Chirurg. Klinik.) 424.4614

I. Je. Mosgow, *Die Sulfonamid-Präparate*. Überblick über chem., physikal. u. pharmakol. Eigg. sowie Anwendung der Sulfonamide. Im einzelnen werden behandelt: p-Aminobenzolsulfamid (*Prontalbin*), Sulfamidodiaminoazobenzol (*Prontosil*), p-Aminobenzolsulfamidopyridin (*Eubasin*), p-Aminobenzolsulfamidomethylthiazin (*Ultrasetil*), p-Aminobenzolsulfamidothiazol (*Cibazol*), p-Aminobenzolsulfanilamidopyridin (*Sulfachiasin*), Acetylsulfanilamid (*Abucid*), Sulfanilsulfaguandin (*Sulgin*), ferner *Uliron* u. *Sulfanthrol*. (Ветеринария [Tierheilkunde]. 25. Nr. 7. 41—47. Juli 1948.) 336.4619

René Schubert, *Erfolgreiche Lungenabszßtherapie mit kleinen Penicillin- und großen Sulfonamiddosen*. Bei einem sehr schweren postpneumon. Lungenabszß gelang nach

Versagen jeder anderen Therapie eine völlige Aushelung mit niedrigem *Penicillin* (I)- u. hohen *Sulfonamid*-dosen. Ein Absceß von Walnußgröße mit Pneumo-, Strepto- u. Staphylokokken im rechten Oberfeld sprach im ersten Stadium gut auf *Cibazol* u. hohe intravenöse Alkoholgaben an (30%ig, 3mal 40 cm<sup>3</sup>). Beim Auftreten eines 2. sehr schweren u. lebensbedrohlichen Schubes waren *Cibazol*, *Globucid* (II), *Alkohol*, *Neo-Salvarsan* u. Transfusionen ohne Erfolg. 680000 E. I u. 76 g II brachten in 5 Tagen eine Wendung zum Guten u. Entfieberung in 9 Tagen. Es heilte die pneumon. Oberfeldinfiltration u. die Absceßhöhle, die Senkung klang kontinuierlich ab, die täglichen Sputumengen von 200 cm<sup>3</sup> gingen zurück, Gewichtszunahme. (Aerztl. Wschr. 3, 185—88. 30/3. 1948. Tübingen, Med. Klinik u. Poliklinik.) 130.4619

Karl H. Pfuete und Marjorie M. Pyle, *Streptomycin bei der Behandlung der Tuberkulose*. Überblick über die *Streptomycin*-Therapie der verschied. Tuberkulosearten. — 19 Literaturangaben. (J. Amer. med. Assoc. 139, 634—39. 5/3. 1949. Cannon Falls, Minn., Mineral Springs Sanatorium, und Rochester, Minn., Mayr Foundation.) 149.4619

A. Je. Rabuchin, *Versuch zur Anwendung von Streptomycin bei Tuberkulose*. Vf. konnte bei 125 Lungentuberkulosen eine therapeut. Wrkg. des *Streptomycins* bei frischen infiltrativen disseminierten, teilweise miliaren Formen feststellen. Intoxikation, Husten u. Auswurfsmenge gingen schnell zurück, die perifokale Entzündung wurde aufgesaugt, frische Herde zurückentwickelt. Fibröse kavernöse Formen zeigen Entgiftung des Körpers, Verminderung der katarrhal. Erscheinungen u. Rückgang der Auswurfsmenge, aber ohne Änderung innerhalb der Herde. Bei tuberkulöser Meningitis ist die Wrkg. um so besser, je früher die Behandlung einsetzt. Vf. verwendet bei Lungentuberkulose durchschnittlich 80 g, bei Meningitis 50 g ohne merkbare tox. Wirkung. Suboccipitale Verabreichung ist bes. bei akuten u. schweren Prozessen zu empfehlen. Vf. warnt vor einer schemat. Verwendung des *Streptomycins* bei verschied. Formen der Tuberkulose, die Applikation ist der Lokalisation des Prozesses anzupassen. *Streptomycin*-behandlung ersetzt nicht die bewährten Methoden (Kollapstherapie, sanitär-hygien. Maßnahmen), ist aber deren wertvolle Ergänzung u. macht eine Erweiterung der chirurg. Eingriffe bei Lungentuberkulose möglich. (Проблемы Туберкулеза [Probleme Tuberkulose]. 1948. Nr. 4. 27—37. Juli/Aug. Moskau, Akad. d. med. Wiss., Tuberkulose-Inst.) 424.4619

Edward J. Beattie jr. und Brian Blades, *Die Verwendung von Streptomycin in der Chirurgie*. *Streptomycin* (I) ist ein wertvolles Hilfsmittel bei der chirurg. Behandlung der Lungentuberkulose. Die direkten Komplikationen werden merklich vermindert. — 38 Thoracoplastiken, 14 Resektionen, 9 offene Pneumolysen. Ohne I betrug die Sterblichkeit sonst bis zu 25% bei chirurg. Eingriffen. Bei den genannten 61 Personen kamen keine Todesfälle vor, auch war kein Fortschreiten der Tbc. zu bemerken. Alle Patienten erhielten außer I noch *Penicillin*. Das Optimum der Dosierung war 1,0 g I in 2 Gaben täglich. Man beginnt mit der I-Behandlung 7 Tage vor dem chirurg. Eingriff u. setzt sie 14 Tage danach fort. Eine Resistenz des Tuberkulosebacillus gegen I entwickelt sich schnell (innerhalb 6 Wochen). I ist vor allem bei den schweren chirurg. Fällen der Tbc. anzuwenden. (J. Amer. med. Assoc. 139, 902—06. 2/4. 1949. Washington, D. C., George Washington Univ., Med. School, Dep. of Surgery.) 149.4619

W. Ss. Jerschow, N. W. Demidow und D. I. Panassjuk, *Die Anwendung von Tetrachlorkohlenstoff bei Pferden gegen Parascaridose und Strongilidose*. CCl<sub>4</sub> ist ein hochwirksames Antihelminthicum bei Parascaridose u. Strongilidose der Pferde u. ruft bei sachgemäßer Anwendung in therapeut. Dosen (erwachsene Pferde 40 ml, zweijährige 20 ml, einjährige 10 ml, 3monatige u. ältere Fohlen 5—10 ml) keine tox. Wrkg. hervor, allerdings zeigen manche Pferde Ermattungserscheinungen, erhöhten Durst u. mitunter Futterverweigerung. Komplikationen können auftreten, wenn CCl<sub>4</sub> versehentlich in die Lungen gerät oder mit gleichzeitig verabfolgten anderen Arzneimitteln, z. B. Kalomel, unverträgliche Mischungen bildet. Tragende Stuten dürfen im letzten Stadium der Gravidität bis 2—3 Wochen nach der Geburt nicht dehelminthisiert werden. Bei Tieren, die mit chron. infektiöser Anämie, Encephalomyelitis, Hämosporidiose u. dystroph. Veränderungen der Leber behaftet sind, kann CCl<sub>4</sub> nach 36—48 Std. kurzfristige Temperatursteigerungen bis 40—41° hervorrufen. (Ветеринария [Tierheilkunde]. 25. Nr. 8. 18—22. Aug. 1948. Allunions Skrjabin-Inst. für Helminthologie.) 336.4620

Erik Jacobsen und O. Martensen-Larsen, *Die Behandlung des Alkoholismus mit Tetraäthylthiuramdisulfid (Antabus)*. Verabreichte man A. an Personen, die vorher Tetraäthylthiuramdisulfid (Antabus) (I) eingenommen hatten, so zeigten sich mehrere unangenehme Symptome (Gefäßerweiterung, starkes Hitzegefühl, Pulsbeschleunigung, Übelkeit, Schwindel u. a. m.), die auf einer infolge verzögerter Alkoholyxidation er-

höhten Konz. von Acetaldehyd beruhen, der sich im Organismus bildet. Die Symptome sind so stark, daß sie die Betroffenen meist vom Alkoholgenuß abschrecken. Solange die Patienten die I-Tabletten nehmen, verschmähen sie den Alkohol. — Von 99 Alkoholikern, die 6 Monate u. länger beobachtet wurden, wurden 52 geheilt u. 19 merklich gebessert. Als Durchschnittsgabe wählten Vff. 0,25—0,75 g I täglich. (J. Amer. med. Assoc. 139. 918—22. 2/4. 1949. Rungsted Kyst, Dänemark, Flakvad Sanatorium for Alcoholics, und Medicinalco Ltd.) 149.4628

**Robert S. Schwab und Denis Leigh**, *Parpanit bei der Behandlung der Parkinsonschen Krankheit*. 50 Personen mit PARKINSONscher Krankheit, Behandlungsdauer mindestens 3 Monate. Die Kranken erhielten in Tablettenform oral *Parpanit (I-Phenyleclopentan-1-carbonsäure-Diäthylaminoäthylester-Hydrochlorid)*, die Dosierung betrug 90—600 mg täglich, durchschnittlich 200—400 mg. In 65% der Fälle ist die Parpanitbehandlung anderen Mitteln überlegen. Der Grad der Besserung betrug überwiegend etwa 25%. Wesentlich ist die vorsichtige Anwendung des Parpanits in geteilten Gaben (bis 5 mal täglich) u. die Beachtung etwa auftretender Überdosierungssymptome (bes. Schwindelgefühl u. Übelkeit). Treten diese auf, so sind die Gaben sofort herabzusetzen. (J. Amer. med. Assoc. 139. 629—34. 5/3. 1949. Boston, Massachusetts General Hospital u. Harvard Med. School.) 149.4628

**A. G. Saitzawa**, *Vergiftungen von Haustieren durch Insektfungicide und Prophylaxe dieser Vergiftungen*. Überblick über Beizmittel u. a. in der Landwirtschaft verwendete Gifte, die durch die an Haustieren hervorgerufenen Vergiftungen, sowie deren Therapie u. Prophylaxe. Im einzelnen werden behandelt: *Schweinfurter Grün, Ca-Arsenit, Ca-Arsenat, Na-Arsenit, As<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, NaF, Na<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub>, BaCl<sub>2</sub>, Anabasinulfat, Nicotinsulfat, CuSO<sub>4</sub>, Formalin, „Protars“ u. „AB“*. (Ветеринария [Tierheilkunde]. 25. Nr. 8. 35—39. Aug. 1948. Moskau, Städt. Veterinärabtlg., Prakt.-diagnost. Lehrlabor., Chem. Abt.) 336.4650

**Richard Gutzeit**, *Eine Nahrungsmittelvergiftung durch fluorhaltiges Brot*. Massenvergiftung durch F-haltiges Brot bei 34 Personen, die Brot aus derselben Bäckerei gegessen hatten. Es bleibt ungeklärt, auf welchem Weg F-haltiges Mehl in den Arbeitsgang der Bäckerei gelangt war. Bei 23 der Vergifteten traten epileptiforme Krämpfe auf. Chem. u. biol. Prüfung (Tierverss. u. Selbstverss.) ergaben als Ursache eine F-Vergiftung. (Aerztl. Wschr. 3. 188—89. 30/3. 1948. Zehdenick (Havel), Städt. Krankenhaus.) 130.4650

**Henry I. Russek und Burton L. Zohman**, *Gehirnthrombose nach Injektion eines Quecksilberdiureticums*. Bei 3 älteren Personen (über 70 Jahre) mit kongestiver Herzschwäche trat 8—14 Stdn. nach Injektion eines Hg-Diureticums Gehirnthrombose, verbunden mit Hemiplegia, auf. Die Thrombose folgte einer starken Diurese u. einer Blutdrucksenkung, die sich aus der Überdosierung des Diureticums ergaben. Die übliche Anwendung von 2 cm<sup>3</sup> eines Hg-Diureticums bei der 1. Injektion (i. v. oder i. m.) ist entschieden als zu hoch abzulehnen, bes. bei älteren Personen. (J. Amer. med. Assoc. 139. 922—23. 2/4. 1949. Staten Island, N. J., U. S. Marine Hospital.) 149.4650

**Benjamin Juliar und Thomas L. Harris**, *Tödliche Agranulocytose während propylthiouracil-Therapie*. Bericht über einen Fall (25jährige Frau) von Agranulocytose mit tödlichem Ausgang. Die Agranulocytose ist mit großer Wahrscheinlichkeit auf die Einnahme von *Propylthiouracil (I)* gegen Hyperthyreoidismus zurückzuführen. Die eingenommenen Mengen I ließen sich nicht genau feststellen. Die Agranulocytose sprach auf Behandlung mit *Duracillin* (kryst. *Procain-Penicillin G*), 600 000 Einheiten 4 mal täglich, nicht an. (J. Amer. med. Assoc. 139. 646—47. 5/3. 1949. Detroit, Ill., u. Parkersburg, W. Va.) 149.4650

**L. E. Hamlin**, *Die Pneumonokoniosen*. Vortrag. — Übersichtsbericht über Lungenkrankungen durch gewerbliche Stäube u. ihre Ursachen u. über die Arten der gewerblichen Stäube (Schädlichkeit, Unschädlichkeit). — Literaturangaben. (J. Amer. med. Assoc. 139. 909—12. 2/4. 1949. Chicago.) 149.4671

**Rex H. Wilson**, *Diagnose und Behandlung der gewerblichen Lösungsmittelvergiftung*. Vortrag. — Zusammenfassende Darst. betreffend die Gebiete arom. KW-stoffe, Chlor-KW-stoffe, Ketonë, Ester, Alkohole, Erdöldestillate u. CS<sub>2</sub>. (J. Amer. med. Assoc. 139. 908—09. 2/4. 1949. Akron, O.) 149.4671

**Nelson Paul Anderson**, *Die Behandlung der gewöhnlichen gewerblichen Hauterkrankungen*. Vortrag. — Übersichtsbericht. — 22 Literaturangaben. (J. Amer. med. Assoc. 139. 912—16. 2/4. 1949. Los Angeles.) 149.4671

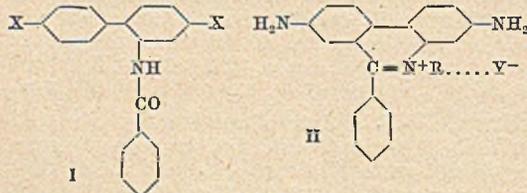
- J. Walter Hough and others, Health of Workers Exposed to Sodium Fluoride at Open Hearth Furnaces. Washington: Supt. of Doc., Government Printing Office. 1948. (64 S. m. 2 Abb.) 25 cents.
- R. T. Johnstone, Occupational Medicine and Industrial Hygiene. St. Louis: C. V. Mosby Co. 1948. (604 S. m. 117 Abb.) \$ 10,—.
- Franz Koelsch, Lehrbuch der Arbeitshygiene. Bd. I. Allgemeine Physiologie und Hygiene der Arbeit. 2., neubearb. Aufl., Stuttgart: Ferdinand Enke. 1947. (367 S.) DM 28,—.
- Selman A. Waksman, The Literature on Streptomycin 1944—1948. New Brunswick, N. J.: Rutgers Univ. Press. 1948. (112 S.).

## F. Pharmazie. Desinfektion.

Seamless Rubber Co., New Haven, übert. von: William J. O. Brien, West Haven, Conn., V. St. A., *Klebmasse für Pflaster*. Auf die eine Seite von Textilstreifen wird ein Gemisch aus folgenden Bestandteilen aufgetragen: 1. *Polyisobutylene* mit dem Mol.-Gew. 80—120000 u. ZnO als Füllmittel, z. B. das Handelsprod. „Vistanex“ oder „Butyl-rubber GR-F-Y-15“; 2. ein gereinigtes pflanzliches Öl, z. B. mit H<sub>2</sub>S gereinigtes Rapsöl, wie das Handelsprod. „Amberex“; 3. ein synthet. oder natürliches Harz, z. B. ein Glyceryl-ester von hydrierten Prodd. wie „Staybelite Estergum 10“ oder „Galex W 100“. Ein erfindungsgemäßes Gemisch enthält z. B. 10 (lbs.) Polyisobutylene vom Mol.-Gew. 100000, 7 Öl, 15 ZnO, 15 Harz, 6 Mineralöl, 3 Petrolatum, 1 Polyisobutylene vom Mol.-Gew. 10000 u. 80 ozs. Bienenwachs. Es ist geruchlos, antisept., verursacht keine Dermatitis u. kann mit Dampf sterilisiert werden, ohne sich zu verflüssigen. (A. P. 2 451 865 vom 31/1. 1941, ausg. 19/10. 1948.) 805.4795

Joseph B. Niederl, Brooklyn, Victor Niederl, Round Top, N. Y., und Martin E. McGreal, Somersworth, N. H., V. St. A., *Verwendung von N-Benzyl-N-myristyl-morpholiniumchlorid als baktericides Mittel*. In gleicher Weise können auch die entsprechenden anderen Halogenide sowie andere *N-Benzyl-N-alkylmorpholiniumhalogenide* verwendet werden. Genannt sind z. B. für die N-Alkylgruppe: die N-Methyl-, N-Äthyl-, N-n-Propyl-, N-n-Butyl-, N-n-Amyl-, N-n-Hexyl-, N-n-Octyl-, N-Lauryl-, N-Myristyl-, N-Cetyl-, N-Octadecyl- u. N-Phenylgruppe. — 283 (g) *N-Myristylmorpholin* u. 126 frisch dest. *Benzylchlorid* werden 12 Stdn. bei 100° erhitzt. Beim Abkühlen scheidet sich das gebildete *N-Benzyl-N-myristylmorpholiniumchlorid* ab. — Mit *Benzylbromid* entsteht das entsprechende *Morpholiniumbromid*. (A. P. 2 437 833 vom 29/6. 1946, ausg. 16/3. 1948.) 808.4806

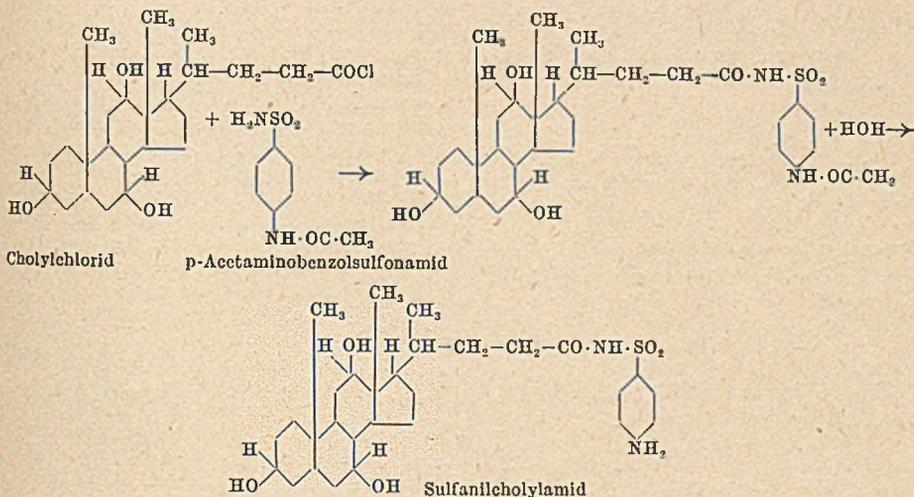
Imperial Trust for the Encouragement of Scientific and Industrial Research, Westminster, übert. von: Leslie Percy Wallis, Teddington, England, *Herstellung von Phenanthridiniumsalzen*, bes. von *2,7-Diamino-9-phenyl-10-methylphenanthridiniumchlorid*. Man geht aus von den entsprechenden *2,7-Dinitro-* oder *2,7-Dicarbalkoxyamidophenanthridin-verb.*, welche an sich durch Ringschluß aus den substituierten Orthoxenylaminen der



allg. nebenst. Formel I, worin X eine Nitrogruppe oder eine Carbalkoxyamidogruppe ist, in Ggw. einer fünfwertigen Phosphorverb. erhältlich sind. Die quaternären Salze haben die allg. nebenst. Formel II, worin R eine Alkyl- oder Aralkylgruppe ist u. Y das Anion einer Säure darstellt. — 10 Gewichtsteile *2-Amino-4,4'-dinitrodiphenyl* werden in 70 Vol.-Teilen sd. Chlorbenzol gelöst u. mit 4 Vol.-Teilen *Benzoylchlorid* gekocht. Beim Abkühlen der Lsg. kryst. das gebildete *2-Benzamido-4,4'-dinitrodiphenyl* in guter Ausbeute aus, F. 234°, aus Eisessig oder Nitrobenzol umkrystallisiert. Davon werden 12 Gewichtsteile mit 15 Volumenteilen POCl<sub>3</sub> u. 30 Volumenteilen Nitrobenzol 20 Stdn. lang auf 170—190° erhitzt. Nach Zusatz von W. erhält man aus dem Reaktionsgemisch *2,7-Dinitro-9-phenylphenanthridin* (F. 268°). Dieses Prod. (10 g) wird mit 80 cm<sup>3</sup> Nitrobenzol u. 6 cm<sup>3</sup> Methylsulfat in die quaternäre Methosulfatverb. u. durch Lösen in verd. HCl in das quaternäre Chlorid übergeführt. Beide Verb. sind kristallisiert. Die wss. Lsg. des quaternären Chlorids wird mit Eisenpulver gekocht, um die Nitrogruppen in die Aminogruppen überzuführen. Die filtrierte Lsg. wird mit NH<sub>3</sub> alkal. gemacht, nochmals filtriert u. mit Säure neutralisiert. Durch Zusatz von KBr wird das *2,7-Diamino-9-phenyl-10-methylphenanthridiniumbromid* in Form von schwarzen Prismen ausgeschieden. In gleicher Weise wird das Chlorid hergestellt. Die erhaltenen Verb. haben trypanot. Eigg. u. finden *therapeut. Verwendung* bei Infektionen durch *Trypanosoma congolense*. (A. P. 2 437 869 vom 2/2. 1945, ausg. 16/3. 1948. E. Prior. 3/1. 1944.) 808.4806

Arpad Berczeller, New York, N. Y., V. St. A., *Gallensäurederivate der Arylsulfonamide*. Man kondensiert z. B. Cholychlorid mit Sulfanilamid oder läßt Cholinsäureamid mit

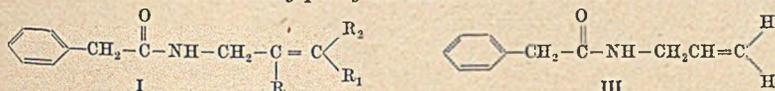
p-Aminobenzolsulfochlorid in Ggw. einer Base, wie Pyridin, welche die freiwerdende HCl bindet, reagieren. An Stelle von Cholychlorid können andere Gallensäurechloride verwendet werden, z. B. das der Desoxycholin-, Chenodesoxycholin-, Lithocholin-, Dehydrocholin- u. a. Cholansäuren. Die Umwandlung zwischen Cholychlorid u. p-Acetaminobenzolsulfamid verläuft z. B. nach der folgenden Gleichung:



Die Prodd. sind *Therapeutica* mit *germiciden* u. *viriciden* Eigenschaften. (A. P. 2 441 129 vom 23/5. 1942, ausg. 11/5. 1948.) 819.4806

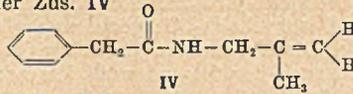
Merek & Co., Inc., Rahway, N. J., übert. von: Robert L. Peck, Plainfield, Stanton A. Harris, Westfield, Ralph Mazingo, Elizabeth, Donald E. Wolf, Rahway, und Karl Folkers, Plainfield, N. J., V. St. A., *dl-N-Cyclohexylacetylserinhezahydrobenzylamid* (I) erhält man dadurch, daß man *dl*-Serin mit Phenylacetylchlorid in *dl*-Phenacetylserin (II), F. 130—131°, überführt, II mit Diazomethan in den *dl*-*N*-Phenacetylserinmethylester, ein viscoses, hellgelbes Öl, umwandelt, den Methylester mit Benzylamin zum *dl*-*N*-Phenacetylserinbenzylamid (III), F. 159—160°, umsetzt u. III mit H<sub>2</sub> in Ggw. eines Katalysators zum I, F. 192—194°, hydriert. I kann auch auf folgende Weise erhalten werden: Eine äther. Lsg. von Penicillin G behandelt man mit überschüssigem Benzylamin. Die durch Lösen des erhaltenen kristallinen Prod. in A. u. sorgfältiges Versetzen mit Ac. erhaltenen Kristalle des Benzylaminsalzes des  $\alpha$ -Benzylamids der Penicillinsäure G, F. 135 bis 136°, behandelt man mit wss. Hg-Chlorid u. hydriert in Ggw. eines Katalysators zum I. (A. P. 2 447 361 vom 20/12. 1945, ausg. 17/8. 1948.) 813.4807

Eli Lilly & Co., übert. von: Otto K. Behrens und Quentin F. Soper, Indianapolis, Ind., V. St. A., *N-Alkenylphenylacetamide* der allg. nebenst. Zus. I, worin R, R<sub>1</sub> u. R<sub>2</sub> H, Methyl oder Äthyl bedeuten, weiße kristalline Verbb., lösl. in den üblichen Lösungsmitteln, wie A., Ac. u. Aceton, schwach lösl. in W. u. unlösl. in PAe., kann man durch Phenylacetylieren eines Alkenylamins oder Alkenylieren eines Phenylacetamids erhalten. Verb. der Zus. I beschleunigen die Herst. von *Penicillin* (II) u. geben erhöhte Ausbeuten an II, wenn man die II-Kulturen mit geringen Mengen I versetzt. — Ein Gemisch von 57 (g) Allylamin u. 150 Phenylelessigsäuremethylester erhitzt man 2½ Tage unter Rückfluß u. entfernt den Methylalkohol bei 50° unter vermindertem Druck. Die beim Abkühlen auf 0° ausfallenden Kristalle werden durch Umkrystallisieren aus verd. A. u. dann aus Bzl. gereinigt. Man erhält *N-Allylphenylacetamid* der Zus. III, F. 53—55°. — Durch



Umsetzen von Crotylamin u. Phenylacetylchlorid kann *N-Crotylphenylacetamid*, Kristalle aus 70%ig. A., F. 57—59°, erhalten werden. — 30 Phenylacetamid löst man in 200 cm<sup>3</sup> Dioxan, gibt 7,8 K u., wenn das gesamte K reagiert hat, 29,8 3.3-Dimethylallylbromid langsam hinzu, läßt ca. 10 Stdn. stehen, erwärmt dann auf ca. 100°, filtriert das entstandene KBr ab u. dampft das Filtrat im Vakuum ein. Durch Umkrystallisieren des Rückstandes aus verd. A. u. dann aus einem Gemisch von Bzl. u. PAe. erhält man *N*-

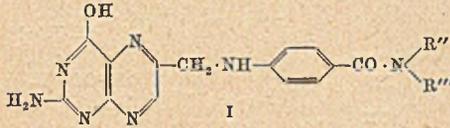
(3,3-Dimethylallyl)-phenylacetamid, F. 66—68°. In ähnlicher Weise erhält man *N*-(2-Methylallyl)-phenylacetamid der Zus. IV



F. 46—48°. (A. P. 2 449 192 vom 24/8. 1945, ausg. 14/9. 1948.)

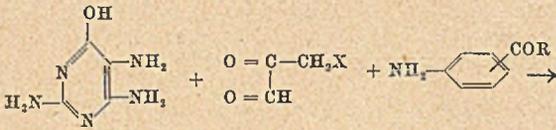
818.4807

American Cyanamid Co., New York, übert von: John H. Mowat, Pearl River, N.Y., V. St. A., Herstellung von substituierten Pteridinverbindungen von der allg. Formel I,

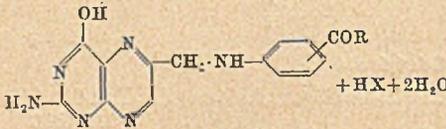


worin R'' u. R''' = H oder ein aliph. oder arom. Rest ist. Man geht aus von einem Gemisch von 2,4,5-Triamino-6-oxypyrimidin, Halogenbrenztraubenaldehyd u. Aminobenzoesäure oder einem Salz oder Ester oder Amid davon. Die Rk. wird

durch die Formelgleichung wiedergegeben. 13 g  $\gamma$ -Diäthoxyacetessigsäureäthylester werden mit 68 cm<sup>3</sup> 1n-KOH ca. 20 Min. lang unter Rückfluß erhitzt. Dabei entsteht das

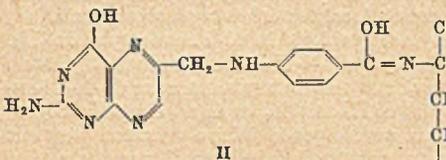


Brenztraubenaldehydacetat (Kp.<sub>25</sub> 67—68°). Davon wird 1 g mit 1 g wasserfreiem Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> u. 10 cm<sup>3</sup> CS<sub>2</sub> verrührt, u. dabei werden 0,352 cm<sup>3</sup> Br, in 4 cm<sup>3</sup> CS<sub>2</sub> gelöst, eingetragen. Wenn die Bromierung beendet ist, wird die Lsg. abgossen



u. im Vakuum zur Trockne gedampft. Der Rückstand wird in trockenem Äther aufgenommen u. mit wenig NaHCO<sub>3</sub>-Lsg. gewaschen. Die getrocknete äther. Lsg. wird im Vakuum eingedampft. Das gebildete

Brombrenztraubenaldehydacetat bleibt als Öl zurück u. wird destilliert. Von diesem Acetal werden 0,5 g in wenig absol. A. gelöst u. in eine heiße Lsg. von 1 g *p*-Aminobenzoylglutaminsäure u. 1 g Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> in 20 cm<sup>3</sup> W. eingetragen.



Nach dem Abkühlen findet eine Umsetzung mit einer Lsg. von I statt. Dabei entsteht ein biol. wirksames Prod. von der Formel II. Es wird bezeichnet mit *N*-[4-[(2-Amino-6-oxypyrimidino[4,5-*b*]pyrazyl)-methyl]-amino]-benzoyl]-glutaminsäure. Das Prod. besitzt eine Stimu-

lationswrg. auf das Wachstum von Streptococcus faecalis R. u. von Lactobacillus casei. (A. P. 2 436 073 vom 29/11. 1945, ausg. 17/2. 1948.)

808.4809

\* N. V. Philips' Gloeilampenfabrieken, 7-Dehydrosterine oder ihre einer Bestrahlung unterworfenen Produkte. Aus einem 7-Halogensterin oder einem Deriv. dieser Verb. wird Halogenwasserstoff abgespalten u. das erhaltene Präp. gegebenenfalls einer Bestrahlung mit ultraviolettem Licht unterworfen. — 5 g Cholesterinacetat werden in Ae. mit 20 Mol.-% CH<sub>3</sub>CONHBr behandelt. Nach Beendigung der Rk. wird Chinolin zugegeben u. die Temp. des Gemisches auf ca. 98° gebracht. Hierbei dest. der Ae. ab u. wird HBr entwickelt. Das Gemisch wird nun mit Ae. verd., das Chinolin durch Waschen mit verd. Säure entfernt u. das Prod. umkristallisiert. Nach dem Verseifen erhält man 2,67 g eines Steringemisches mit 13,8 Gew.-% 7-Dehydrocholesterin. Durch Behandlung mit ultravioletten Strahlen erhält man ein stark antirachit. Präparat. (Holl. P. 61 340, ausg. 15/7. 1948.)

813.4809

Michael Reese Research Foundation, übert. von: Sidney Older Levinson und Franz Oppenheimer, Chicago, Ill., V. St. A., Sterilisieren biologischer Flüssigkeiten, Lösungen oder Suspensionen. Durch Bestrahlen in dünner Schicht, wobei die Dauer zwischen 1 u. 10 Sek. u. die Schicht zwischen 1 u. 3 mm Dicke variiert. Die Energie zwischen 2000 u. 2000 Å soll nicht weniger als 1—10 Milliwatt u. die Energie unter 2000 Å nicht weniger als 0,1 Milliwatt/cm<sup>2</sup> betragen. Eingehende Beschreibung des Apparates. Anwendbar bei Blut, Plasma, Serum, Hormonsuspensionen, Antitoxinen, Enzymlysgg. usw. (A. P. 2 452 201 vom 31/12. 1946, ausg. 26/10. 1948.)

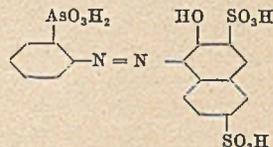
823.4836

Gehe's Codex der pharmazeutischen und organotherapeutischen Spezialpräparate (einschl. der Sera, Impfstoffe, Kosmetica, Reinigungs-, Desinfektions- und Schädlingsbekämpfungsmittel). Mit kurzen Bemerkungen über Zusammensetzung, Indicationen u. Dosierungsweise nebst Angabe der Hersteller. Bearb.: Wiss. Abt. d. V. V. B. Pharma Z. Pharmazut. Werke Gehe, Dresden. 7. Aufl. Nachtr. 3. Berlin: Arbeitsgemeinschaft med. Verlage. 1948. (292 S.) DM 20,—.

## G. Analyse. Laboratorium.

## a) Elemente und anorganische Verbindungen.

**W. I. Kusnetzow, Farbreaktionen auf Lithium.** Vt. untersuchte die Farbrkk. von Li mit organ. Reagentien in stark alkal. Lsg. u. fand die Benzol-2-arsinsäure der (1-azo-1)-2-oxynaphthalin-3,6-disulfosäure am empfindlichsten. Zum Nachw. von Li setzt man zu 3 ml der neutralen oder schwach sauren Untersuchungs-Lsg. 2—3 Tropfen einer 20%ig. Lsg. von KOH oder NaOH zu u. dann 3 Tropfen einer 0,1%ig. wss. Lsg. des Reagens. Bei Ggw. von Li entsteht eine gelbe oder orange Farbe. Bei Abwesenheit von Li ist die Farbe rotorange. Empfindlichkeit der Rk. 1:2000000. Der



Nachw. von Li in Mineralien kann in Ggw. beträchtlicher Mengen von Carbonaten, Fluoriden, Phosphaten, Molybdaten, Wolframaten, Tartraten, Oxalaten, Citraten usw. ausgeführt werden. Bei Ggw. von Ca u. Mg werden diese als Oleat oder Natriumstearat gebunden. In einem Sandkörnchen von  $\text{KLiAl}_2\text{Si}_3\text{O}_8$ ,  $8(\text{OH}, \text{F})_3$  u.  $\text{Li}_2\text{Al}_2\text{Si}_4\text{O}_{12}$  wurde eine positive Rk. erhalten. (Журнал Аналитической Химии [J. analytic. Chem.] 3. 295 bis 302. Sept./Okt. 1948. Moskau, Allunions Inst. für Mineralrohstoffe.) 155.5100

**W. P. Schwedow, Die Trennung des Calciums vom Magnesium.** II. Mitt. Sulfatmethode. (I. vgl. Журнал Аналитической Химии [J. analytic. Chem.] 3. [1948.] 147) Vt. fand nach durchgeführten Verss. mit A., Ac., Chlf., Aceton u. Mischungen daraus, daß die Trennung des Ca vom Mg durch Fällung in aceton-wss. Lsg. am günstigsten ist. Der Nd. des  $\text{CaSO}_4$  wird nach 1 Std. Stehen abfiltriert u. mit einem Gemisch von Aceton u. A. ausgewaschen. Im Filtrat wird das Mg als  $\text{MgNH}_4\text{PO}_4$  gefällt, das  $\text{CaSO}_4$  wird in HCl gelöst u. als Oxalat bestimmt. — Die Meth. erlaubt die Durchführung der Trennung u. Best. des Ca bei nicht unbeträchtlichen Mengen von Mg. (Журнал Аналитической Химии [J. analytic. Chem.] 3. 290—94. Sept./Okt. 1948. Leningrad, Staatl. Univ., Lehrstuhl für analyt. Chem.) 155.5100

**Ss. I. Gussew und W. I. Kumow, Zur quantitativen Bestimmung des Wolframs.** 0,5 g von fein zerriebenem Ferrowolfram bringt man in ein geräumiges Glas von 150 ml u. setzt 40—50 ml einer gesätt. Lsg. Oxalsäure zu. Die Lsg. wird auf dem Wasserbad auf 80° erwärmt u. allmählich einer 30%ig.  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Lsg. zugesetzt. Nach Lsg. der W-Verb. (ca. 30—35 Min., 8 ml) setzt man 100 Teile HCl (1:4) zu. Das W wird mit 7—8 ml einer Cinchoninlsg. (125 g Cinchonin in 500 ml HCl, 1,19) ausgefällt. Der entstehende Nd. wird abfiltriert, mit W. gewaschen, getrocknet, geglüht u. als  $\text{WO}_3$  bestimmt. — Bei Verwendung von Pyramidon an Stelle von Cinchonin verfährt man bei einem Geh. von 0,001 g  $\text{WO}_3$  in 1 ml wie folgt: Zu 10 ml der Lsg. setzt man 130 ml W., 10 ml HCl (1,19) u. 1,0 g Pyramidon zu. Die Lsg. bringt man zum Sieden, den gebildeten Nd. läßt man 12 Stdn. stehen, filtriert durch ein aschefreies Filter, wäscht mit 0,5%ig. Pyramidonlsg. in 2%ig. HCl, trocknet, glüht u. bestimmt als  $\text{WO}_3$ . Die beschriebene Meth. schließt das Arbeiten mit HF u. Pt-Geräten aus. (Журнал Аналитической Химии [J. analytic. Chem.] 3. 373—76. Nov./Dez. 1948. Molotow, Staatl. med. Inst., Lehrstuhl für allg. Chem.) 155.5100

**A. K. Babko, Über die Reaktion von Nickelionen mit Dimethylglyoxim in Gegenwart von Oxydationsmitteln.** Es wurde vom Vt. gefunden, daß die Empfindlichkeit der Rk. des Ni mit Dimethylglyoxim in Ggw. von Oxydationsmitteln ( $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ ,  $\text{MnO}_4^-$ ,  $\text{Br}^-$  u.  $\text{J}^-$ ) sich um das dreifache erhöht. Die einzelnen reagierenden Stoffe müssen den Bedingungen entsprechen:  $(\text{Ox}) > (\text{H}_2\text{Dm}) > 3(\text{Ni}^{2+})$ . (Журнал Аналитической Химии [J. analytic. Chem.] 3. 284—89. Sept./Okt. 1948. Akad. der Wiss. der UkrSSR, Inst. für allg. u. anorg. Chem.) 155.5100

**W. M. Peschkowa, M. I. Wedernikowa und N. I. Gontajewa, Bedingung zur Bildung von Nickeldioximcyclohexandion und Eigenschaften dieser Verbindung.** Zu 70—80 ml einer wss., Ni enthaltenden Lsg. setzt man Methylrot als Indicator zu, erwärmt die Lsg. bis zum Sieden, fügt 12—15 ml einer 0,5%ig. wss. Lsg. von Dioximcyclohexandion u.  $\text{NH}_3$  bis zur Gelbfärbung der Lsg. zu. Der entstandene Nd. wird nach 1—1½ Stde. durch einen Glasfiltriertiegel filtriert, mit W. gewaschen u. bei 110—120° getrocknet. Bei der Best. kleiner Mengen Ni in Ggw. großer Mengen Zn setzt man zu der wss. Untersuchungs-Lsg. 2 g  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , 25%ig.  $\text{NH}_3$ -Lsg. bis Erhalt einer klaren Lsg. u. versetzt mit 5 ml einer 0,5%ig. wss. Dioximcyclohexandionlösung. Der Nd. der Nickelverb. scheidet sich beim Erwärmen ab. (Журнал Аналитической Химии [J. analytic. Chem.] 3. 366—72. Nov./Dez. 1948. Moskau, Staatl. Univ., Lehrstuhl für analyt. Chem.) 155.5100

## b) Organische Verbindungen.

**André Petit und Suzanne Tallard, Die Reagentien nach Girard und Sandulesco.** Herst., allg. Anwendungsmeth., Fraktionierung von Carbonylverb. u. Anwendungsweise der Reagentien T u. P nach GIRARD u. SANDULESCO (C. 1937. I. 575) in der Parfümerie

u. auf dem Gebiete der Hormone. Grenzen der Verwendungsmöglichkeit. (Ind. Parfümerie 3. 75—80. März 1948. Etablissements Roussel.) 259.5430

**Louis Sattler und F. W. Zerban**, *Eine Nebenreaktion von Säurehydraziden bei ihrer Verwendung in der qualitativen organischen Analyse*. Die zur Identifizierung von Carbonylverb. verwendeten Hydrazide, *p*-Nitrobenzhydrazid u. Diphenylacetylhydrazid, werden während der Nachweis-Rk., z. T. umgewandelt in *symm.-Bis-(p-nitrobenzoyl)-hydrazin*,  $C_{14}H_{10}O_6N_4$ , gelbe Nadeln aus Nitrobenzol, F. 288°, bzw. *symm.-Bis-(diphenylacetyl)-hydrazin*,  $C_{28}H_{24}O_2N_2$ , aus Dioxan-Isopropylalkohol, F. 307°. (J. Amer. chem. Soc. 70. 873. Febr. 1948. New York, N. Y., Sugar Trade Labor. u. Brooklyn Coll.) 218.5430

**M. O. Korschun und Je. W. Lawrowskaja**, *Mikroanalytische Bestimmung von Quecksilber in organischen Verbindungen*. Vff. schlagen eine Meth. zur Mikrobest. von Hg in organ. Stoffen auf Grund der therm. Zers. der Verb. im Stickstoffstrom vor. Die Zersetzungssprod. durchströmen eine bei 750° rotglühende Universalschicht, die die sauren Gase vollkommen zurückhält. Der Hg-Dampf kondensiert sich am Ende des Verbrennungsrohres u. dest. in ein Absorptionsrohr, das eine 3—4 mm starke Schicht von metall. Gold in Form von Folie, Wolle oder Drahtnetz enthält. Die Genauigkeit der Meth. schwankt zwischen  $\pm 0,01$  u.  $\pm 0,3\%$ . Die Dauer der Best. beträgt  $1\frac{1}{2}$ —2 Stunden. (Abb. im Original.) (Журнал Аналитической Химии [J. analytic. Chem.] 3. 322—28. Sept./Okt. 1948. Moskau, Staatl. Univ., Selinski-Labor. für organ. Chem.) 155.5352

**A. K. Rushenzewa und M. Je. Winogradowa**, *Quantitative Bestimmung des Mesochlors in der Acridinreihe*. Zur Best. des Cl in 9-Stellung des Acridinkerns, eines sehr labilen Mesochlors, werden 0,3—0,4 g der sorgfältig gepulverten Einwaage in einen birnenförmigen 300-cm<sup>3</sup>-Kolben gebracht, 30 cm<sup>3</sup> 20%ig. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> zugefügt u. 2 Stdn. bis zum Kochen auf dem Drahtnetz mit Rückflußkühler erhitzt; nach dem Abkühlen wird durch ein Schottfilter filtriert, nachgewaschen u. HCl nach VOLHARD bestimmt. Eine Verunreinigung des Präp. durch Cl ist vorher durch Zerreiben im Mörser u. Auswaschen zu entfernen. Cl in anderer als 9-Stellung wird nicht mitbestimmt. Die bei der Rk. entstehenden Acridone konnten durch N-Best. u. Schmelzpunkt identifiziert werden. (Журнал Аналитической Химии [J. analytic. Chem.] 3. 113—17. März/April 1948. Moskau, Allunions wiss.-chem. pharmazeut. Ordshonikidse-Forschungsinst.) 261.5610

### c) Bestandteile von Pflanzen und Tieren.

**Arunachala Sreenivasan und R. M. Vaidya**, *Bestimmung von Carotin in pflanzlichen Materialien*. An zahlreichen pflanzlichen Materialien, bes. der sehr carotinreichen *Moringa oleifera* u. *Medicago sativa* erprobten Vff. eine Serienmeth. zur Best. von Carotin (I). Das frische grüne Gewebe wurde zunächst mit Kalk u. Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> verrieben, um Chlorophyll u. a. nichtcarotinoide Farbstoffe zu zerstören oder zu adsorbieren. I ließ sich aus dem Brei leicht durch PAe. oder Bzl. extrahieren; es wurde dann als Gesamt-I oder nach dem Chromatographieren in Form der Isomeren bestimmt. Die Resultate stimmten mit den bisher anerkannten Verf. gut überein u. waren für alle Arten pflanzlichen Materials reproduzierbar. (Analytic. Chem. 20. 720—22. Aug. 1948. Bombay, India, Univ., Dep. of Chem. Technol.) 273.5676

**Joseph H. Roe und Eugene W. Rice**, *Eine photometrische Methode zur Bestimmung freier Pentosen in tierischen Geweben*. Die Meth. beruht auf der Umwandlung der Pentosen in Furfurol mit 83%ig. Essigsäure u. Kondensation derselben mit *p*-Bromanilin zu einem roten Farbstoff. Anilin liefert infolge Oxydation durch Gewebsbestandteile eine störende Braunfärbung, während *p*-Bromanilin weniger leicht verändert wird. Durch Zusatz von Thioharnstoff als Antioxydant läßt sich diese Störung ganz ausschalten. In dieser Ausführungsform geben nur Rohrzucker, Glucose, Galaktose u. Gummi arabicum einen positiven Ausfall, wenn die Zuckerkonz. < 0,1 mg/cm<sup>3</sup> gehalten wird. Zus. des Reagens: Man löst 2 g *p*-Bromanilin in 100 cm<sup>3</sup> Essigsäure (mit Thioharnstoff gesätt.; ca 4 g/100 cm<sup>3</sup>) in brauner Flasche 8 Tage haltbar. Die zum Vgl. dienende Standardlg. soll 0,1 mg Pentose/cm<sup>3</sup> enthalten. Enteiweißung der Extrakte nach SOMOGYI mit ZnSO<sub>4</sub> u. Ba(OH)<sub>2</sub>. 1 cm<sup>3</sup> des passend verd. Filtrats wird mit 5 cm<sup>3</sup> Bromanilinreagens gemischt, 10 Min. auf 70° erhitzt, gekühlt u. nach 70 Min. Aufbewahren im Dunkeln im photoelektr. Colorimeter mit Filter 520 m $\mu$  gemessen. Die Färbung gehorcht dem BEERSchen Gesetz u. bleibt bei 20—25° ca. 30 Min. konstant. Am Licht bleicht sie langsam aus. Zu Gewebsextrakten zugesetzte Pentosen wurden nach dieser Meth. mit einem maximalen Fehler von  $\pm 6,5\%$  wiedergefunden. Unter den obigen Bedingungen entstehen nur 9% der möglichen Furfurolmenge; längere Erhitzungsdauer oder höhere Temp. sind indessen unzumutbar, weil dadurch die Spezifität der Rk. stark beeinträchtigt wird. (J. biol. Chemistry 173. 507—12. April 1948. Washington, Univ.) 167.5666

## d) Medizinische und toxikologische Analyse.

Arthur H. Whiteley, *Ein mikrovolumetrischer Blut-Gas-Apparat nach Van Slyke*. Das Prinzip der Meth. ist dem der Makrometh. nach VAN SLYKE gleich. Mit der Meth. (Abb. vgl. Original) können Unterschiede im Gasvol. von 0,0027 Mikroliter oder  $1,20 \cdot 10^{-10}$  Mol gemessen werden. Man kann  $N_2$ , der in  $0,100 \text{ cm}^3$  Fl. gelöst ist, bei einer Fehlerquelle von 0,0008 Vol.-% bestimmen. (J. biol. Chemistry 174. 947—60. Juli 1948. Princeton, Univ., Physiol. Labor.) 160.5727

F. C. Courtney und W. J. Simmonds, *Die Wirkung kleiner Mengen von CO-Hämoglobin auf die Sauerstoffbestimmung des Blutes nach Haldane und Van Slyke*. Es konnte früher durch die Vff. gezeigt werden, daß bei Verwendung von Boratpuffer ( $p_H$  10) an Stelle von  $Na_2CO_3$ -Lsg. bei der Meth. nach HALDANE die gleichen Werte wie bei der Meth. nach VAN SLYKE gefunden werden. Auch wenn der Geh. von CO bis zu 2 Vol.-% beträgt, gibt die Meth. nach HALDANE bei Best. des Gesamt-Hb. die gleichen Werte wie die Meth. nach VAN SLYKE. Der CO-Geh. im Blut von Rauchern kann bis zu 1,8 Vol.-%, je nach der Art des Rauchens oder der Zahl der gerauchten Zigaretten, betragen. Das Blut von Nichtrauchern in Oxford enthält nur Mengen bis zu 0,2 Vol.-% CO. (J. Physiology 107. 300—05. Juni 1948. Oxford, Univ., Dep. of Physiol.) 160.5727

Julius H. Comroe jr. und Patricia Walker, *Die Sättigung normalen menschlichen Blutes im Gleichgewicht mit 100% Sauerstoff in vivo und Bestimmung mittels des Oximeters*. Der n. Wert für die Sättigung des arteriellen Blutes mit  $O_2$  wurde zu 93—97% gefunden. Vff. bestimmten an 20 n. männlichen Personen den Wert nach einer in-vivo-Methode. Während einer Ruhepause von 15—20 Min. (die Versuchspersonen lagen im Bett) wurde ein Oximeter an die Ohren gelegt u. genügend Zeit für eine vollständige Vasodilatation der Ohrgefäße gelassen. Das Oximeter zeigte bis 95% Sättigung an. Die Personen atmeten durch die Klappen, u. das Min.-Vol. der Atmung wurde in einem Atmungsmesser (*Spirometer*) bestimmt. Die Gegend um die Arm- u. Schenkelarterie wurde mit  $1 \text{ cm}^3$  Procain infiltriert. Zur Füllung des toten Raumes in der Spitze einer  $10\text{-cm}^3$ -Spritze wurde diese mit einer kleinen Menge Heparin durchspült u. dann mit dem antikoagulierenden Mittel gefüllt. Bei der nachfolgenden arteriellen Punktion trat weder Hypo- noch Hyperventilation ein, die Spritze wurde unmittelbar mit einer VAN-SLYKE-App. zusammengebracht u. der  $CO_2$ - u.  $O_2$ -Geh. bestimmt. Die ersten Proben ergaben Werte von 100%  $O_2$ . Bei einer zweiten Probe nach 10—15 Min. wurden Werte von 93—96% gefunden. Die Fehlerquellen lagen vor allem darin, daß die absol.  $O_2$ -Werte von der Best. des gelösten  $O_2$  abhängen, diese wieder von dem arteriellen  $pO_2$  u. dem  $\alpha O_2$  bei 38°. Der arterielle  $pO_2$  wurde nicht bestimmt, sondern nur geschätzt; er wird zu 100 mm Hg angenommen. Aus den Bestimmungen geht als durchschnittlicher Wert 97,5% für den n. Sauerstoff-Sättigungswert hervor. Die Werte nach der Meth. der Gleichgewichtsbest. in vitro lagen bei 97,4% u. die Oximeterwerte bei 96,2%. (Amer. J. Physiol. 152. 365—71. 1/2. 1948. Philadelphia, Pa., Univ., Dep. of Physiol. and Pharmacol.) 160.5727

Helen B. Burch, Oliver H. Lowry, Otto A. Bessey und Bella Z. Berson, *Die Bestimmung des Eisens in kleinen Volumina von Blutserum*. Bei Durchführung der Best., wobei das Blut der Fingerbeere entnommen wird, muß sorgfältig auf die Entfernung von Staub u. Schmutz geachtet werden. Die ersten Tropfen aus der Fingerbeere werden verworfen u. dann ca.  $20 \text{ mm}^3$  gesammelt. Zu diesen werden  $60 \text{ mm}^3$  eines Gemisches gleicher Teile 27%ig.  $NH_4SCN$  u. 1,35 n HCl (diese Mischung hält sich nicht länger als 2 Stdn.) gegeben. Die Probe wird gut geschüttelt, wobei man bes. auf eine fein verteilte Fällung achten muß, aus der dann das Fe extrahiert werden kann. Dann werden  $90 \text{ mm}^3$  Isoamylalkohol, der etwas  $H_2O_2$  enthält, hinzugefügt. Das Gefäß wird dann 10 Min. bei 3000 U/min zentrifugiert;  $80 \text{ mm}^3$  der überstehenden Fl. werden sorgfältig in die BECKMANN-Zelle gegeben. Die opt. D. wird bei einer Wellenlänge von  $520 \text{ m}\mu$  ( $R_1$ ) abgelesen. Dann wird die Probe aus dem Gefäß entfernt u. mit  $2 \text{ mm}^3$  einer 30%igen Lsg. von Ascorbinsäure in Athylenglykol (diese Lsg. muß immer frisch hergestellt werden) versetzt u. nach 10 bis

60 Min. erneut colorimetriert ( $R_2$ ).  $R_1 - R_2 = R_x$ ;  $\frac{(R_x - R_{\text{blind}}) \cdot 200}{R_{\text{standard}} - R_{\text{blind}}} \cdot \frac{100}{90} = \gamma\% \text{ Fe.}$

Der Standardfehler beträgt 3—5  $\gamma\%$ . Stündliche Änderungen im Serum-Fe innerhalb 20  $\gamma\%$  wurden während 3 Stdn. bei 3 gut ernährten Personen gefunden. Unter 60  $\gamma\%$  liegt der Serum-Fe-Wert kaum bei gut ernährten Personen. Im Durchschnitt schwankt er zwischen 60 u. 155  $\gamma\%$ . (J. biol. Chemistry 174. 791—802. Juli 1948. New York, Inst. of the City, Publ. Health Res.) 160.5727

H. E. Archer, L. Chapman, Eva Rhoden und F. L. Warren, *Die Bestimmung von Urethan (Carbaminsäureäthylester) im Blut*. Die einfache Struktur des Urethans (I) u. seine nahe Verwandtschaft mit Harnstoff ergibt, daß die Best. der  $NH_2$ -Gruppe ungeeignet ist. Durch Kochen mit NaOH-Lsg. läßt sich I quantitativ in A.,  $NH_3$  u. Carbonat spalten.

Der gebildete A. kann in bekannter Weise durch Überdest. in  $K_2Cr_2O_7$  u. folgender Titration des Überschusses an Bichromat mit Thiosulfat nach Zugabe von KJ bestimmt werden. Der Geh. an I im Blut kann lange Zeit relativ hoch bei täglich oraler Verabreichung von 1—3 g I an junge Personen gehalten werden. (Biochemic. J. 42. 58—59. 1948. London, Chester Beatty Res. Inst. u. Royal Cancer Hospital.) 160.5727

—, Über das Verhältnis der Aneurin-Pyrophosphatmengen in Erythrocyten und Leukozyten im Zusammenhang mit der Feststellungsmöglichkeit von Aneurinmängeln durch Aneurin-Pyrophosphatbestimmung im Blut. Das als Co-Enzym der den Kohlenhydratstoffwechsel beeinflussenden Enzyme im Körper vorkommende Aneurinpyrophosphat (I) ist die wirksame Form des Vitamins  $B_1$  (II). Um den Versorgungszustand mit II zu bestimmen, wird eine Best. von I im Blut vorgenommen. Die Resultate streuen aber beträchtlich, wodurch sich vielfach ein unbefriedigendes Bild ergibt. Da I ausschließlich in den Leukozyten (III) u. Erythrocyten (IV) vorkommt, wird empfohlen, das Blut durch Zentrifugieren in einem in der Mitte verengten Rohr in Plasma u. III + IV aufzuteilen, das Plasma abzupipettieren u. das Rohr an der Trennungslinie von III u. IV zu zerschneiden u. so III von IV zu trennen, die dann getrennt mit Plasma angepasst werden. Im unbehandelten Blut u. in den Fraktionen wird eine Zählung von III u. IV u. eine Best. von I vorgenommen. Man erhält, wenn  $x$  der Geh. an I in  $\gamma/10^{11}$  IV,  $y$  der  $\gamma/10^8$  III,  $a$  die Anzahl der  $IV \cdot 10^6/mm^3$ ,  $b$  die der  $III \cdot 10^3/mm^3$  u.  $c$  der Geh. an I in  $\gamma/100 cm^3$  ist, die 3 Gleichungen:  $a_1x + b_1y = c_1$ ;  $a_2x + b_2y = c_2$ ;  $a_3x + b_3y = c_3$ , mit denen die Ergebnisse von Unterss. an 3 Gruppen von Ratten ausgewertet werden. Die 1. war n. gefüttert, die 2. über 5 Tage II-frei, die 3. über 14 Tage II-frei. Es werden die Gehh. an I in III, IV, Leber, Niere, Muskel u. Hirn ermittelt, wobei sich zeigt, daß bei der 2. u. 3. Gruppe der I-Geh. von IV ca. im gleichen Verhältnis steht wie der von Leber, Niere u. Muskel, während der von III ca. mit dem des Hirns parallel geht. (Chem. Weekbl. 44. 50—51. 24/1. 1948.) 407.5727

David Lester und Leon A. Greenberg, Die Bestimmung von Aceton und Ketonkörpern. Bei der Durchführung ist es von Wichtigkeit, daß hinsichtlich der Verteilung des 2,4-Dinitrophenylhydrazonderiv. von Aceton zwischen der Säurelabg. u. dem  $CCl_4$  ein Gleichgewicht herrscht, anderenfalls die Werte nicht reproduzierbar sind. Die Bldg. einer Emulsion der beiden Lösungsmittel muß eintreten. Das Maximum der Absorption der Hydrazonverb. in  $CCl_4$  liegt bei 350  $m\mu$ . (J. biol. Chemistry 174. 903. Juli 1948. New Haven, Yale Univ., Labor. of appl. Physiol.) 160.5727

Gustav Kortüm, Colorimetrie und Spektralphotometrie, eine Anleitung zur Ausführung von Absorptions-, Fluoreszenz- und Trübungsmessungen an Lösungen. 2. Aufl. (Anleitungen für die chemische Laboratoriumspraxis, Bd. II.) Berlin, Göttingen, Heidelberg: Springer. 1948. (IV + 236 S.) DM 10,50.

Ludwig Medicus, Kurze Anleitung zur technisch-chemischen Analyse. Mit Übungsbörs. zum Gebr. beim Unterricht in chem. Laboratorien. Begr. 4. vollst. umgearb. Aufl., bearb. v. Hellmut Reuther, Berlin: Arbeitsgemeinschaft med. Verlage; Dresden, Leipzig: Th. Steinkopff. 1949. (XII + 216 S. m. 50 Abb. im Text) 8° = Medicus: Einleitung in die chemische Analyse. Bd. 4. DM 9,—.

Bourdon F. Seribaer und William F. Meggers, Index to the Literature on the Spectrochemical Analysis. Part II, 1940—1945. Philadelphia: American Society for Testing Materials. 1947. (180 S.) \$ 3,—.

## H. Angewandte Chemie.

### I. Allgemeine chemische Technologie.

B. Stuke, Berechnung des Wärmeaustausches in Regeneratoren mit zylindrischem und kugelförmigem Füllmaterial. Mathemat. Behandlung von Wärmeaustauschproblemen. (Angew. Chem., Ausg. B 20. 262—68. Okt. 1948. München.) 212.5810

Emil Kirschbaum, Wirkung von Rektifizierböden. Entw. einer Theorie, wonach die Abhängigkeit der Bodenwrkg. eines Rektifizierbodens von der Zus. des Gemisches sich durch Größen erklären läßt, die den Wärmeübergang zwischen Fl. u. Dampf auf dem Rektifizierboden bestimmen. Die Theorie wird zahlenmäßig ausgewertet u. mit Versuchsergebnissen verglichen. (Angew. Chem., Ausg. B 20. 333—35. Dez. 1948. Karlsruhe/Baden.) 212.5864

William E. Heller Yeadorn, Pa., V. St. A., Schutzüberzüge gegen Korrosion durch Schlacke für die Wände von Heizkammern, z. B. die Oberflächen kohlenstaubgefeuerter Dampfkessel bestehen aus 80—95(%) Cr-Erz, 0—10 plast. feuerfestem Ton u. 2—5 Ca-Aluminatzement, z. B. 88 Cr-Erz, 10 Ton u. 2 Zement. Diese Überzüge sind dicht u. homogen u. haften fest auf der Unterlage. (A. P. 2 460 347 vom 23/6. 1945, ausg. 1/2. 1949.) 802.5835

British Oxygen Co., Ltd., übert. von: Robert Covell Godfrey, London, Kühlen von Flüssigkeiten. Durch die Fl. wird in einer Serie von Behältern ein Gas geleitet, dessen Temp. in jedem Behälter niedriger als in dem vorhergehenden ist. Die Hauptmenge der

Wärme wird der Fl. bei einer Temp. entzogen, bei der die Menge der Dämpfe, die das Kühlgas aufnehmen kann, möglichst hoch ist, u. der Rest der Wärme bei einer Temp., bei der die Menge der vom Kühlgas aufgenommenen Dämpfe möglichst niedrig ist. (A. P. 2 437 851 vom 18/11. 1944, ausg. 16/3. 1948. E. Prior. 21/1. 1944.) 805.5851

Standard Oil Development Co., übert. von: Donald L. Campbell, Rosselle Park, Homer Z. Martin, Elizabeth, and Charles W. Tyson, Summit, N. J., V. St. A., *Reaktionen zwischen festen Stoffen und Gasen*. Feinverteilte feste Stoffe werden in einem aufsteigenden Gasstrom suspendiert u. das Gemisch in eine Reaktionszone übergeführt. Um auf der ganzen Länge des Gasstroms eine gleichmäßige Verteilung der festen Stoffe zu erreichen u. die unvermeidliche Sedimentierung auszugleichen, werden im Gasstrom an verschied. Stellen zusätzliche Gasmengen eingeleitet. — 2 Abb. der Apparatur. (A. P. 2 451 803 vom 5/10. 1940, ausg. 19/10. 1948.) 805.5873

Joseph H. Keenan and Joseph Kaye, *Gas Tables, Thermodynamic Properties of Air Products of Combustion and Component Gases*. New York: John Wiley & Sons. 1948. (238 S.) § 5,—.

William H. Severns and Howard E. Degler, *Steam, Air, and Gas Power*. 4th ed. New York: John Wiley & Sons; London: Chapman & Hall. 1948. (509 S. m. Abb.) § 4,75.

#### IV. Wasser. Abwasser.

P. N. Andrejew, *Anwendung der Phosphatimpfung des Kühlwassers auf den Anlagen von DES Iskin*. Die Phosphatimpfung des Kühlwassers zur Herabdrückung des Siedens hat sich bei genauer Dosierung (ca. 2,5 g/m<sup>3</sup> Kühlwasser) u. Kontrolle bewährt. (Энергетический Бюллетень [Energet. Bull.] 1948. Nr. 7. 7—14. Juli.) 295.6020

H.-J. Bandt, *Ein Fischsterben durch Säureeinwirkung*. Die Einleitung der zur Entsteinung von Zuckerfabrikverdampfern verwendeten Reinigungssäure in den zur Zeit wasserarmen Vorfluter rief pH-Erniedrigung u. Fischsterben hervor; derartige Abwässer sind durch Versickerung in den Schwemmwasserteichen unschädlich zu machen. (Beitr. Wasser-, Abwasser- u. Fischereicheim. Flußwasser-Untersuchungsamt Magdeburg, Heft 3. 48. 1948.) 230.6042

B. A. Southgate, *Neue Entwicklungen in der Behandlung gewerblicher Abwässer*. Für die Voll- u. Teilreinigung gewerblicher Abwässer hat die Behandlung auf Tropfkörpern, bes. auf alternierend betriebenen Doppelfiltern bei nicht zu stark alkal. Abwässern des NaOH-Aufschlusses von Stroh, bei Abwässern aus Molkereien, Konserven-, Marmeladenfabriken, ferner bei den zum Ausgleich des N-Mangels mit Abwasser oder Ammonsalzen vermischten Abwässern der Apfelweinbereitung, erfolgreiche Anwendung gefunden. Auf Tropfkörpern können auch relativ hohe Konz. an Na<sub>2</sub>S in Abwässern der Viscoseherst. u. mäßige Mengen von Phenol u. CH<sub>2</sub>O in Abwässern von der Herst. synthet. Harze abgebaut werden, wobei die Verwendung von Doppelfiltern bei ungünstigen Vorfluter-Verhältnissen meist eine weitergehende Ausreinigung als das in Amerika bevorzugte Umläßverf. ermöglicht. Phenole in abgetriebenem Gaswasser werden auch bei stoßweise stark erhöhter Konz. leicht abgebaut. Um den Geh. des Gaswassers an schwer oxydablen, schaubildenden höheren Teersäuren u. an Rhodanat herunterzusetzen, sollen die Gase noch heiß in elektrost. Teerabscheidern behandelt u. mit Luft erst vor den Reinigern vermischt werden; teilgereinigte Abläufe sollen möglichst gleichmäßig in städt. Entwässerungsnetze abgeleitet werden. Kupferbeizlaugen werden durch Elektrolyse mit Pb-Anoden u. Cu-Blechkathoden aufgearbeitet, aus den Waschwässern wird Cu durch Schrott bis zu 97% niedergeschlagen. (Civil Engng. publ. Works Rev. 43. 636—40. Dez. 1948. 44. 46 bis 50. Jan. 1949.) 230.6044

—, *Verfahren zur Behandlung gewerblicher Abwässer*. Auszug der vorst. referierten Arbeit. (Chem. Age 59. 686—87. 20/11. 1948.) 230.6044

#### V. Anorganische Industrie.

Ja. D. Selwenski, *Zur Frage des rationellen technologischen Schemas der Reinigung des Konvertergases von CO<sub>2</sub>*. Das von LOPATIN (C. 1948. I. 1148) empfohlene Zweiphasenverf. zur Reinigung des Gases von CO<sub>2</sub> unter Druck ist nicht zu empfehlen, da u. a. zwar der Absorptionskoeff. vergrößert, die bewegende Absorptionskraft jedoch vermindert ist u. der Wasserverbrauch gesteigert wird. (Журнал Прикладной Химии [J. Chim. appl.] 21. 437—40. Mai 1948.) 261.6070

Franz Perktold, *Berechnung des Oxydationsgrades und Bestimmung der Oxydationszahl nitroser Gase in Schwefel- und Salpetersäurefabriken*. Vf. gibt eine mathemat. Definition des Begriffes „Oxydationsgrad nitroser Gase“ u. gibt Gleichungen zu seiner reaktionskinet. Berechnung an. Es wird eine Schnellmeth. zur Best. des Oxydationsgrades an-

gegeben, die eine Abwandlung der üblichen, mit  $\text{KMnO}_4$  arbeitenden Meth. ist. Ferner werden Berechnungen zur analyt. Erfassung von  $\text{SO}_2$  mitgeteilt u. an einigen Beispielen aus der Praxis erläutert. (Angew. Chem., Ausg. B 20. 331—32. Dez. 1948. Duisburg, Chem. Fabrik Curtius A. G.) 212.6096

**Standard Oil Development Co.**, übert. von: Roger W. Richardson und Jerry A. Pierce, Baton Rouge, La., V. St. A., *Chlorgewinnung aus HCl*. Bei Anwendung von  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  auf  $\text{TiO}_2$ -Gel als Katalysator entsteht in einer  $\text{O}_2$ -freien Atmosphäre bei  $650\text{--}850^\circ\text{F}$   $\text{Cl}_2$  ohne Bildg. von Chloriden als Zwischenprodukte. Der Katalysator wird hergestellt, indem man  $\text{TiO}_2$  mit so viel Chromnitrat tränkt, daß bei dessen therm. Zers. 5%  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  auf dem  $\text{TiO}_2$  zurückbleiben. Hierzu erhitzt man das Gemisch 16 Stdn. auf  $500\text{--}850^\circ\text{F}$ . Dann werden über 1 Vol. Katalysator stündlich 20—60 Voll., vorzugsweise 35—40 Voll. trockenes  $\text{HCl}$ -Gas geleitet, bis infolge Inaktivierung des Katalysators kein  $\text{Cl}_2$  mehr entsteht. Anschließend leitet man die gleiche Zeit u. mit gleicher Geschwindigkeit Luft von  $800$  bis  $900^\circ\text{F}$  darüber, wodurch eine Reaktivierung eintritt. Weiterhin wird unter den gleichen Bedingungen wieder abwechselnd  $\text{HCl}$ -Gas u. Luft darübergelitet. (A. P. 2 451 870 vom 4/9. 1944, ausg. 19/10. 1948.) 805.6095

**Mathieson Chemical Corp.**, übert. von John F. Haller, Niagara Falls, N. Y., V. St. A., *Gewinnung von Chlordioxyd aus Chloraten*.  $\text{ClO}_2$  mit höchstens 2%  $\text{Cl}_2$  als Verunreinigung wird durch Einw. von trockenem  $\text{NO}_2$  auf die Lsg. von Alkali- oder Erdalkalichloraten in  $\text{HNO}_3$  von 35—40% erhalten, wobei wahrscheinlich die Rk.  $\text{ClO}_3 + \text{NO}_2 \rightarrow \text{ClO}_2 + \text{NO}_2$  eintritt. Bei niedrigerer Konz. von  $\text{HNO}_3$  erfolgt daneben eine Hydrolyse von  $\text{NO}_2$ , bei höherer Konz. ist die Löslichkeit der Chlorate zu gering. Bes. vorteilhaft ist die Verwendung von  $\text{LiClO}_3$ , da  $\text{LiNO}_3$  das am wenigsten lösliche Nitrat ist. Das entstandene  $\text{ClO}_2$  wird aus dem Reaktionsgemisch durch ein inertes Gas verdrängt, das man ihm zweckmäßig zugleich mit dem  $\text{NO}_2$  zuführt. Das letztere erzeugt man aus  $\text{SO}_2$  u.  $40\text{--}72\%$ ig.  $\text{HNO}_3$  von  $20\text{--}35^\circ$ , indem man z. B. stündlich 40 Liter Luft + 2 Liter  $\text{SO}_2$  in  $72\%$ ig.  $\text{HNO}_3$  einleitet, wobei 40 Liter Luft + 4 Liter  $\text{NO}_2$  entstehen. Dieses Gemisch wird in einem Reaktionsturm im Gegenstrom zu einer bei  $25^\circ$  gesätt. Lsg. von  $\text{NaClO}_3 + \text{NaNO}_3$  in  $72\%$ ig.  $\text{HNO}_3$  eingeleitet. Nach 2 Stdn. sind 95,3% des Chlorats in  $\text{ClO}_2$  umgesetzt, das prakt. frei von  $\text{Cl}_2$  u.  $\text{NO}_2$  ist. (A. P. 2 451 826 vom 17/3. 1948, ausg. 19/10. 1948.) 805.6095

**Phillips Petroleum Co.**, übert. von: Kenneth C. Bottenberg und James A. Richardson, Bartlesville, Oklah., V. St. A., *Herstellung von wasserfreiem HCl-Gas*. In einem Reaktionsturm läßt man eine  $\text{HCl}$ -Lsg. von konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  in Ggw. von fl. oder gasförmigem n-Butan absorbieren, wobei das letztere nur zur Temperaturregelung in der Reaktionszone dient. Aus dem Gemisch wird  $\text{HCl}$ -Gas durch Einw. eines wasserfreien Gases im Gegenstrom verdrängt, wozu man vorzugsweise Paraffine mit 3—4 C-Atomen benutzt. Das  $\text{HCl}$ -Gas ist dann prakt. wasserfrei, kann aber noch mit konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  nachgetrocknet werden. Die Rk. wird in einem dreigeteilten Reaktionsturm ausgeführt. (A. P. 2 437 290 vom 9/8. 1943, ausg. 9/3. 1948.) 805.6095

## VI. Silicatchemie. Baustoffe.

**Walter M. Fenton**, *Verwendung neuer Lithium-Verbindungen in Emailen*. Li-Manganit in Mengen von 1,5—2% erhöht Fluidität u. Haftfestigkeit sowie Schlagfestigkeit, ermöglicht niedrigere Einbrenntemp. u. geringere Schichtdicke. Li-Silicat (0,50—1,5%) erhöht Fluidität, Reflektanz u. erniedrigt Einbrenntemperatur. Li-Zirkonat zeigt ähnliche Wirkung. Diese Li-Verbb. sind starke Flußmittel u. schon in geringen Prozentsätzen sehr wirksam. (Better Enamel. 19. 10—11. Mai 1948. Metalloy Corp., Minneapolis, Minn.) 253.6174

**H. N. Bose**, *Bemerkungen zur rosaroten Chromoxyd-Zinnoxidfarbe*. Sehr fein verteiltes Chromoxyd hat eine intensive rote Farbe u. bei Ausfällung auf  $\text{SnO}_2$  oder  $\text{Al}_2\text{O}_3$  einen rosaroten Ton, dessen Nuance durch Zusätze von  $\text{CaO}$  u.  $\text{SiO}_2$  weitgehend variiert werden kann. Zu Gemischen von  $\text{CaO}$ ,  $\text{SiO}_2$  u.  $\text{SnO}_2$  in verschied. Verhältnissen wurden 3%  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  in Form einer 10%ig. Lsg. zugesetzt u. das Ganze bei  $1200^\circ$  gebrannt. Eine Tabelle über die Ausgangsmaterialien u. die entstandenen Farbtöne bei 21 Vers. läßt u. a. erkennen, daß bei Abwesenheit von  $\text{SnO}_2$  keine rosaroten, nur grüne Töne entstehen, ebenso beim Brennen in einer Atmosphäre, die  $\text{SnO}_2$  reduziert. Geringe Mengen von  $\text{SiO}_2$  geben leuchtende Farbtöne, Anteile über 40%  $\text{SiO}_2$  dagegen blasse Farben, ebenso höhere Mengen als 40%  $\text{CaO}$ . Das Optimum liegt für  $\text{CaO}$  bei 20%, geringere Anteile verschieben die Nuance nach Purpur bis Blau. (Ceram. Age 53. 17. 29. Jan. 1949. Benares, Ind., Hindu Univ., Dep. of Industrial Chem.) 121.6174

**Kuan-Han Sun**, *Aluminatgläser*. Als Aluminatgläser werden vom Vf. solche bezeichnet, die als einzigen oder Hauptbestandteil  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ohne Zusätze von  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{B}_2\text{O}_3$ ,

$P_2O_5$  oder  $GeO_2$  enthalten. Das Al ist darin nur in der Koordinationsform mit 4 O-Atomen vorhanden im Gegensatz zu seiner Koordination mit 6 O-Atomen in den Spinellen. Es wurde eine Anzahl Li-, K-, Mg-, Ca-, Ba-, Sr-, Zn-, Cd-, La- u. Be-Aluminatgläser hergestellt (Tabelle der Zuss. u. FF.) u. mit den bekannten opt. Gläsern u. denen von MOREY in dem üblichen Diagramm verglichen, das Brechungsindex (I) u. ABBÉ-Wert (II) angibt. Dadurch wird die vom Vi. schon für Boratgläser aufgestellte Theorie bestätigt, daß Erhöhung der Koordinationszahl der Elemente B, Al, Ti, Co, Ni u. K durch entsprechende Zusätze im Glas sowohl I als auch II erhöht. Durch Anwendung dieser Regel konnte durch Erniedrigung von Koordinationszahl von Ti von 6 auf 4 ein „Superflintglas“ mit sehr niedrigem I gewonnen werden. (Glass Ind. 30. 199—200. 232. April 1949.)

121.6210

W. F. Rochow, *Feuerfestes Material für Glasöfen*. Einige allgemein gehaltene Angaben über die Eigg. feuerfester Stoffe, die für den Bau von Glasschmelzöfen geeignet sind: „Superduty“-Aluminiumoxyd mit 60, 85 u. 90%  $Al_2O_3$ , hergestellt aus Diaspor, Cyanit oder Sillimanit, „Superduty“- $SiO_2$ , Magnsitchromsteine, in denen entweder der Cr- oder der Mg-Geh. stark überwiegt, Mg-Silicat, Forsterit u. Magnesit, ferner Angaben darüber, für welche Teile des Glasofens jede Art von Material bes. geeignet ist. (Glass Ind. 30. 205—08. 234. 237. April 1949. Pittsburgh, Pa., V. St. A., Harbison-Walker Refractories.)

121.6222

W. N. Jung, A. Ss. Pantelejew, Ju. M. Butt und I. G. Bubenin, *Über den Einfluß kleiner Zusätze an Kalkstein auf die Eigenschaften des Portlandzements*. (Vgl. Цемент [Zement] 1947. Nr. 8.) Die Festigkeit des Betons ist eine Funktion der gesamten Oberfläche der Zementteilchen u. der Zuschlagstoffe, unter der Bedingung, daß die Menge an hydratisiertem Portlandzement zur Umhüllung der Zuschlagstoffe ausreicht. Man kann deshalb bei sonst gleichen Bedingungen die Menge an Portlandzement auf Kosten einer Erhöhung der Zuschlagstoffe mit einem höheren Dispersionsgrad als beim ersetzten Zement erniedrigen, wobei eine erhöhte Festigkeit resultiert. Zum Beweis der Richtigkeit obiger Vorstellungen wurden Verss. an Zementen mit 1—10% ihres Gewichtes an Kalkstein vorgenommen, wobei das Wasser-Zementverhältnis 0,45 u. das Mischungsverhältnis mit Sand 1:3 bei plast. Konsistenz betrug. Die Versuchsreihen zeigen in ihren Ergebnissen erhebliche Unterschiede u. kein klares Bild, sowohl untereinander als auch bei den Zementen der einzelnen Werke. Im Ganzen betrachtet, ergibt der Kalksteinzusatz von 1—3% die besten Werte u. eine Steigerung der Festigkeit, namentlich der Anfangsfestigkeit, während eine Streckung des Zementes mit 10% Kalkstein etwa die gleichen Festigkeiten wie der reine Zement zeigt. Verss. mit Kalksteinzusätzen über 10% sind in Aussicht genommen. (Цемент [Zement] 14. Nr. 3. 11—15. Mai/Juni 1948.)

411.6230

L. Ss. Kogan, W. A. Olewski und A. F. Ssemendjajew, *Die Rationalisierung des Prozesses der Bereitung des Dickschlammes aus Kreide und Lehm*. Auf Grund durchgeführter Unterss. über die Siebfähigkeit des Dickschlammes (I) des Brjansker Zementwerkes wird die Anwendung von schnell laufenden Siebtrommeln mit 1 mm Maschenweite an Stelle von Rohstoffmühlen für die Homogenisierung des aus der Wässerungsanlage kommenden I vorgeschlagen. Bei einem Feuchtigkeitsgeh. des I von 41—42% geht der Siebvorgang reibungslos vor sich. Nur die auf dem Sieb verbleibenden Teile gelangen selbsttätig in eine Mühle u. nach ihrer Zerkleinerung wieder in den Zyklus zurück. Der nach dem alten u. neuen Verf. hergestellte I ergab Klinker von gleicher Güte. Beim neuen Siebverf. fällt jedoch die Arbeit der Mühlen fast ganz weg, u. die Wässerungsanlage kann verkleinert werden. (Цемент [Zement] 14. Nr. 4. 6—12. Aug. 1948.)

411.6230

Gustav Mußnug, *Die Verwertung von gekörnten Haldenschlacken bei der Herstellung hydraulischer Bindemittel*. Nach einem allg. Überblick über hydraul. Bindemittel aus Hochofenschlacke für Zement oder ähnliche Mörtelbildner wird berichtet über Untersuchungsergebnisse von Haldenschlacken hinsichtlich der chem. Zus., des physikal. Formzustandes, der Festigkeitseigg. mit gebräuchlichen Erregerstoffen, des Hydratwassergeh. u. der Mahlbarkeit. Die Ergebnisse zeigen, daß auch durch langes Lagern die Erhärtungsfähigkeit gekörnter Hochofenschlacke nicht nachteilig beeinflußt wird; meist wird sie sogar verbessert. Die Ursache hierfür wird in der Aktivierung eines Teiles der  $SiO_2$  gesehen; bei Mn-haltigen Schlacken spielen auch die hydratbildenden höheren Oxydationsstufen des Mn eine Rolle. In chem. Hinsicht sind Haldenschlacken durch hohen Glühverlust u. im Verhältnis zu den Frischschlacken durch hohen  $SO_3$ -Geh. gekennzeichnet. Das bei den Haldenschlacken vorhandene Hydratwasser ist unter den üblichen betrieblichen Bedingungen beim Trocknen nicht ganz zu entfernen. Empfohlen wird daher, die Haldenschlacken im Gegenstrom zu trocknen u. für die Feinmahlung eine Windsichtermühle zu verwenden. Haldenschlacken sind schwer mahlbar. (Stahl u. Eisen 69. 301—06. 28/4. 1949. Oberhausen.)

112.6230

**Herbert F. Fairfield**, *Die Ausdehnung von Quarzsand und ihre Messung*. Im Bereich von 50—1000° F (10—540° C) dehnt sich Quarz um 0,0014%<sup>0</sup> F aus, im Bereich von 1000—1200° F (540—650° C) ist der Koeff. wegen des Übergangs in eine andere Modifikation siebenmal größer. Oberhalb 1200° F wurde keine Ausdehnung beobachtet. Durch Zusätze von Getreidemehl, Kohlenstaub, Pech, Holzmehl usw., also Stoffen, die verhindern, daß die Sandkörner zu dicht gepackt sind, u. weiches Stampfen kann der Ausdehnungseffekt beim Gießen ausgeglichen werden, weil diese Stoffe bei der Erhitzung an Vol. verlieren. Es wird eine Vorr. zur Messung der Ausdehnung von Sandhohlproben beschrieben. (Foundry 76. Nr. 5. 128—29. Mai 1948. Detroit, Harry W. Dietert Co.) 466.6254

H. N. Bose, Introduction to Silicate Industries. Bhalgalpur, India: Ceramic Publishing House. 1947. (VIII + 84 S.) Rs. 7—8—0.

## VII. Agrikulturrechemie. Schädlingsbekämpfung.

**L. A. Sujew und Je. N. Gapon**, *Adsorption von Wasserdampf durch den Boden*. Vf. untersuchen mit der Quarzwaage von MACBEN die Wasserdampfadsorption von mit Mg<sup>++</sup>, Ca<sup>++</sup>, Na<sup>+</sup> u. H<sup>+</sup>-Kationen gesätt. Schwarzerde- u. Podsolböden, stellen die Adsorptionskurven auf u. besprechen den Einfl. verschiedener Faktoren. Zur Klärung des Fragencomplexes sind weitere Unterss. notwendig. (Почвоведение [Pedology] 1948. 113—20. Febr. Allunion's Gedroitz-Inst. für Düngung, landw. Technik u. landw. Bodenkunde, Labor. für Physik u. Chemie der Böden, u. Moskau, Landw. Timirjasew-Akad., Labor. für physikal. Chem.) 195.6300

**H. Baumann**, *Zur Kenntnis des Wasserhaushalts eines lehmigen Sandbodens bei künstlicher und natürlicher Beregnung*. II. Mitt. (I. vgl. C. 1948. I. 266.) Die Best. der Bodenfeuchtigkeit, bes. der oberen Schichten, muß während der Hauptwachstumszeit häufiger vorgenommen werden. Die Ferrss. müssen möglichst überall unter derselben Frucht durchgeführt werden. — Die Feststellungen 1946 über die unterschiedliche Wrkg. von langsam niedergehendem Naturregen u. Kunstregen mit bedeutend höherer Wasserdichte wurden weitgehend bestätigt. Das akt. Einsickern erhält im ausgetrockneten Untergrund, bes. 1947, größeres Gewicht gegenüber dem passiven Einsickern, das bei starken u. natürlichen Ndd. in den obersten Schichten offenbar den Vorrang hat. Nur nach Kunstregen steigt der Wassergeh. in den obersten Schichten auf rund 15 Gew.-% an, bei natürlichen Ndd. höchstens bis 10 Gew.-%. Das wird, wie bei den Kartoffeln 1946, bei beiden 1947 angebauten Früchten wieder erneut bestätigt. — Das Trockenjahr 1947 bot bes. Gelegenheit festzustellen, wieweit die einzelnen Früchte in der Lage sind, lehmigen Sandboden auszuschöpfen. — Sommerweizen vermag den Boden in der Tiefe von 25—30 cm bis zu rund 2 Gew.-%, Kartoffeln hingegen nur zu 4 Gew.-% auszuschöpfen. In früheren, weniger trockenen Jahren waren größere Unterschiede zwischen beiden Früchten festzustellen. — Die Beziehung zur Wurzelmenge der einzelnen Schichten, der Einfl. der mit abnehmendem Wassergeh. immer träger werdenden Nachbelieferung von feuchten zu trockenen Stellen u. die Wrkg. von Benetzungswiderständen sind so stark, daß eine Beziehung zur Hygroskopizität nicht nachweisbar ist. — Die nutzbare Kapazität des Dahlemer Bodens, als Differenz zwischen Frühjahrsbestand u. Verarmungsgrenze, beträgt auf 1,50 m Bodenhorizont berechnet, ca. 200 mm. — Die Verteilung des W. im Boden wurde untersucht u. in m-% gemessen. Die diesbzgl. Werte stiegen im Gegensatz zur Wurzelentw. nach unten zu an. Der Wert m-% ist am Übergang von Krume zum humusarmen Untergrund rund doppelt so hoch wie in der Krume. — Neben der physikal. Beschaffenheit des Bodens scheint vornehmlich die D. des Wurzelnetzes in den einzelnen Schichten von Einfl. auf die Verteilung des W. im Boden zu sein, was sich aus einem Vgl. der gefundenen Werte bei Weizen u. Kartoffeln ergab. (Z. Pflanzenernähr., Düng. Bodenkunde 43. (88.) 28—36. 1949. Berlin, Univ., Inst. für Kulturtechnik.) 438.6300

**Otto Lemmermann und E. Rauterberg**, *Über die Ausnutzung schwerlöslicher Phosphorsäureverbindungen durch sogenannte Tiefwurzler und Flachwurzler nebst einigen anderen Fragen der Stoffaufnahme*. Verss. über die Aufnahme schwerlös. Phosphate durch verschied. Pflanzen ergaben, daß Leguminosen (Buchweizen u. Senf) die Rohphosphat-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> relativ stärker aufnehmen u. verwerten als Gramineen (Hafer u. Gerste). Die Erhöhung des P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-Geh. bei Düngung mit Rohphosphat betrug bei Hafer u. Gerste 13 u. 24% gegenüber 68 u. 81% bei Buchweizen u. Senf. Unter den untersuchten Leguminosen vermochten Lupinen u. Seradella etwa die drei- u. Klee die zweifache Menge P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> aus Rohphosphat in der oberird. Pflanzensubstanz aufzuspeichern wie Bohnen u. Erbsen, woraus ersichtlich ist, daß auch die Leguminosen ein unterschiedliches Aufnahmevermögen für Rohphosphat-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> haben. — Vf. glauben, daß dieses verschied. Aufnahmevermögen der

$P_2O_5$  nicht mehr durch ein verschied. großes Wurzelsyst. erklärt werden kann u. daß die alte Bezeichnung der Leguminosen als Tiefwurzler u. der Gramineen als Flachwurzler nicht mehr berechtigt erscheint. Vielmehr stehen die Verschiedenheiten in der Ausnutzung von Rohphosphat durch die verschiedenen Kulturpflanzen in einem direkten Zusammenhang mit ihrer ungleichen Wrkg. auf die Rk. des Wurzelmediums (bei Anwesenheit von Nitraten als N-Quelle) u. vielleicht auch mit ihrer ungleichen Absorptionskraft gegenüber den Ca-Salzen. Ferner hängt die Wirkungsgröße einer  $P_2O_5$ -Düngung von ihrem Verh. im Boden u. der Art ihrer Anwendung ab. — Man muß bei der Feststellung der Nährstoffaufnahme durch die Pflanzen nicht nur den oberird. Ernteertrag, sondern auch die in den Wurzeln aufgespeicherten Nährstoffmengen berücksichtigen. Aber selbst deren Berücksichtigung erlaubt keine absol. Feststellung der von der Pflanze während ihrer Vegetationszeit erzeugten Gesamtmenge an organ. Substanz, da von der durch den Assimilationsprozeß produzierten Pflanzenmasse ein Teil ständig durch den Dissimilationsprozeß verbraucht wird u. dieser in keinem festen Verhältnis zu dem ersteren steht u. sich daher der genauen Berechnung entzieht. (Z. Pflanzenernähr., Düng. Bodenkunde 43. (88.) 1—18. 1949. Berlin, Univ., Inst. für Pflanzenernährung, Bodenchemie u. Bodenbiol.)

438.6300

**S. Goy**, Zur Auswertung der durch Laboratoriumsmethoden erhaltenen Werte für Phosphorsäure und Kali für die landwirtschaftliche Praxis. Labor.-Methoden geben zwar bestimmte Zahlen für die Beurteilung des Geh. der Böden an  $P_2O_5$  u. Kali an, geben aber dem Landwirt keine brauchbaren Zahlen, um seinen Böden die zweckmäßigsten Mengen an den betr. Düngemitteln zuzuführen. Vf. hat Normen ausgearbeitet, die dem Landwirt die Möglichkeit geben, die für die jeweiligen Böden richtigen Mengen an Dünger anzuwenden. Er geht hierbei von dem MITSCHERLICHschen Ertragsgesetz aus u. setzt bei seinen Berechnungen die von MITSCHERLICH aufgestellten Werte als Höchstertagszahlen als obere Grenze u. die gefundenen EGNÉR-Werte als untere Grenze ein. Zwischen beiden Werten liegt der tatsächliche Bedarf an  $P_2O_5$  u. Kali. Die MITSCHERLICH-Zahlen gelten in gleicher Höhe für jede Boden- u. Pflanzenart (Gesetz der Wachstumsfaktoren). — Angabe des Nährstoffzuges einer mittleren Ernte in kg pro ha (Tabelle). Ganz allg. liegt der Nährstoffzug der Kulturpflanzen für  $P_2O_5$  zwischen 25 u. 75 kg, für Kali zwischen 50 u. 250 kg pro ha. Dieser Unterschied muß bei der nächstjährigen Ernte berücksichtigt werden. Führt man die Höchstzahlen von MITSCHERLICH in die Berechnung ein, so ergibt sich die Möglichkeit einer genaueren Präzisierung der dem Landwirt anzugebenden Düngermengen. Das Neue hierbei ist, daß man den zu erwartenden bzw. beabsichtigten Ernteertrag einsetzen u. daraus den am Höchstertag fehlenden Nährstoffbetrag berechnen kann. — Mehrere Beispiele erläutern die neue Methodik zur Berechnung der notwendigen  $P_2O_5$ - u. Kaligaben. Bes. wird hierbei auf die große Bedeutung hingewiesen, die der Versorgung der sehr armen Böden zukommt. (Z. Pflanzenernähr., Düng. Bodenkunde 43. (88.) 18—27. 1949. Leipzig-Möckern, Staatl. landw. Vers.- u. Kontrollstation u. Forschungsanstalt für Pflanzenbau, Tierernährung u. Bodenkunde.)

438.6300

**Thomas Swarbrick**, Petroleum-Produkte in der Landwirtschaft. Ihre wachsende Anwendung im Pflanzenschutz. Überblick über Leuchtpetroleum als Sommerinsektizid, Entfernung der schädlichen Fraktion daraus u. die Vorteile der Petroleumprodd. in der Unkrautvernichtung (bes. das Zerstäubungsverfahren.) (Chem. Trade J. chem. Engr. 124. 147—49. 11/2. 1949. Royal Dutch Shell, Biol. Section.)

434.6312

**Hanns von Lengerken**, Schadet DDT den Singvögeln und Bienen? Vf. faßt die Ergebnisse amerikan. Arbeiten aus dem Jahre 1948 über die Giftwrkg. von DDT dahingehend zusammen, daß der Vogelwelt selbst während der Brutperiode kein Schaden zugefügt wurde, sofern auf 1 acre Fläche nicht mehr als 1 lb. DDT Verwendung fand. Die gleiche Konz. erwies sich auch bei den Honigbienen als unschädlich, während eine Menge anderer Insekten, darunter auch Nützlinge, getötet wurde. Dasselbe Ergebnis fand man bei der Fischerei. Erst bei 5 lbs. DDT/acre wurde eine geringe Sterblichkeit der Vögel beobachtet. Trotz dieser günstigen Zahlen ist bei der Anwendung von DDT in der Umgebung von Bienenhaltungen Vorsicht geboten. (Anz. Schädlingskunde 22. 10—11. Jan. 1949. Berlin.)

434.6312

—, Neues Insektizid. Das von der Firma ALBRIGHT & WILSON, LTD., hergestellte „TEPP“ (Tetra-Äthyl-Pyro-Phosphat) ist ein hochwirksames Insektizid gegen Blattläuse, Milben u. Blasenfüße; seine wesentlichen Vorteile auch gegenüber Nicotin werden betont. Es ist doppelt so wirksam wie das schon bekannte „HETP“ (Hexa-Äthyl-Tetra-Phosphat), das ungefähr die Hälfte an TEPP enthält. TEPP ist eine bewegliche, nicht gerierende Fl. von D. = 1,21, mischbar mit W., A. u. a. organ. Lösungsmitteln, außer Paraffin-KW-stoffen. Seine Hygroskopizität macht es zersetzungsempfindlich gegen

Feuchtigkeit. Es ist verträglich mit allen anderen Pflanzenschutzmitteln, sofern diese nicht alkal. reagieren. Bei trockener Lagerung ist es haltbar. Bereits 48 Stdn. nach dem Verspritzen von TEPP kann das behandelte Erntegut ohne Schaden verzehrt werden. Beim Verspritzen u. als Aerosol ist eine Konz. von 0,025% zu empfehlen. Pflanzenschädigungen durch TEPP sind nicht bekannt geworden. Da TEPP für Warmblüter giftig ist, wird die Benutzung von Gummihandschuhen u. Schutzbrillen angeraten. (Chem. Trade J. chem. Engr. 124. 44. 14/1. 1949.) 434.6312

**Friedrich Wilhelm Kunstmann**, *Über die Bestimmung kleiner Ammoniakmengen in kleinen Mengen Pflanzennährlösung mit Hilfe des Pulfrich-Photometers*. Die ausgearbeitete Meth. gestattet, kleine Mengen  $\text{NH}_3$  bei Ggw. von Mg zu bestimmen, wie sie bei Stoffwechslverss. mit Pflanzen in Nährlsgg. häufiger erforderlich sind. Hierbei wird als Indicator NESSLER-Reagens nach SCHERING u. eine  $\text{NH}_4\text{Cl}$ -Lsg. als Standardlsg. verwendet. Der Farbvgl. wird mittels PULFRICH-Photometer durchgeführt. Nach Festlegung einer Eichkurve wurden die gleichen Verss. mit Pflanzennährlsgg. durchgeführt, die jeweils mit der entsprechenden Menge  $\text{NH}_4\text{Cl}$  versetzt wurden. Hierbei findet ein Einfl. anderer Ionen nicht statt, nur das in der Lsg. vorhandene Mg fällt bei Zusatz des Reagens als  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  aus, kann jedoch leicht entfernt werden. — Die Meth. gestattet eine Best. von Mengenänderungen in der Lsg. um  $0,03 \gamma \text{ N/cm}^3$ . Die geringste nachweisbare Menge ist  $0,17 \text{ N/cm}^3$ -Lösung,  $0,05 \gamma \text{ N/cm}^3$  sind wohl noch qualitativ, aber nicht quantitativ zu erfassen. (Z. Pflanzenernähr., Düng. Bodenkunde 43. (88.) 67—69. 1949. Neudietendorf/Thür., Leguminin-Inst.) 438.6322

S. Goy, Bodenfruchtbarkeit und Düngung. Erfurt: Verl. Kartelkurzberichte. 1948. (56 S.) DM 2,—.

E. A. Mitscherlich, Die Ertragsgesetze. Vorträge und Schriften der Deutschen Akademie der Wissenschaften zu Berlin, Heft 31. Berlin: Akademie-Verlag. 1948. (42 S.) DM 2,75.

E. R. De Ong, Chemistry and Uses of Insecticides. New York: Reinhold Pub. Corp. 1948. (345 S. m. Abb.) 3 0,—.

### VIII. Metallurgie. Metallographie. Metallverarbeitung.

**Günter Dorstewitz**, *Bergmännische und betriebswirtschaftliche Fragen des Siegerländer Bergbaues*. Nach einem geschichtlichen Überblick über den Siegerländer Eisenerzbergbau werden die Abbau- u. Aufbereitungsverf. erörtert. (Z. Erzbergbau Metallhüttenwes. 2. 33—43. Febr. 86—88. März 1949. Neunkirchen, Krs. Siegen.) 118.6360

**Walter Luyken**, *Die betriebsmäßige Erprobung der magnetisierenden Röstung von Eisensandstein und Eisenerzen*. Auszug aus einem unveröffentlichten Bericht über eine betriebsmäßige Versuchsanlage, in der 2 Verf. der magnetisierenden Röstung mit nachfolgender Magnetscheidung auf die Verarbeitung von Eisensandstein, Brauneisenerzen u. Haldenschlämmen aus der Aufbereitung von Spateisenerzen angewandt wurden. Nach kurzer Kennzeichnung der beiden Verf. u. Beschreibung der maschinentechn. Ausrüstung der Anlage werden die bei der Erprobung der verschied. Rohstoffe angewandten Röstungen sowie die erzielten Anreicherungsresultate mitgeteilt, u. es wird der Anreicherungs Erfolg beurteilt. Die erreichten günstigen Durchsatzleistungen des Ofens u. der Magnetscheider sowie der Gas- u. Brennstoffverbrauch u. die Frage der Staubbildg. werden besprochen. (Arch. Eisenhüttenwes. 19. 105—10. 1948. Kaiser-Wilhelm-Inst. für Eisenforschung.) 112.6360

**Günther Flüge**, *Untersuchungen über die günstigste Wichte von Mahltrüben*. In Labor. u. Betrieb durchgeführte Mahlverss. mit Schwefel- u. Kupferkies haben ergeben, daß für die beste Mahlleistung von Kugelmöhlen nicht eine bestimmte Trübewichte oder ein gewisses Gewichtsverhältnis von Erz:Wasser allgemeingültige Anhaltspunkte liefern, sondern daß es nur auf die Raumgleichheit von Erz u. W. in der Trübe ankommt. Die Art der Kugelmühle oder die Körnung des Aufgabegutes sind ohne Einfl. auf die günstigste Wichte. Die gegenüber den bisher gebräuchlichen wesentlich dickeren Trüben ermöglichen nicht nur eine Senkung des Kraftbedarfs für den Mahlprozeß, sondern auch einen feineren Aufschluß oder gesteigerten Durchsatz. Zur Best. der günstigsten Trübewichte für jedes Erz wurden Formeln abgeleitet. (Z. Erzbergbau Metallhüttenwes. 2. 43—47. Febr. 1949. Aachen.) 394.6360

**Hans Fritzsche**, *Aufschluß- und Aufbauarbeiten der Grube Maubacher Bleiberg*. Es wird ein Überblick gegeben über Lage, Geologie u. Erzführung der Lagerstätte Maubacher Bleiberg, die als ein Massenvork. armer Erze mit 2,5% Pb u. 1,5% Zn angesprochen werden kann. Das aufgestellte Versuchsprogramm zur Vorbereitung der späteren Großanlage zum Abbau der Erze wird erläutert. (Z. Erzbergbau Metallhüttenwes. 2. 70—78. März 1949. Gey über Düren.) 118.6360

**I. N. Plakssin, G. N. Chashinskaja und T. F. Browkina**, *Zur Frage der Flotierbarkeit der Zinkblende*. Vff. untersuchen die Bedingungen für ein günstiges Flotieren des sehr

schwer flotierbaren *Sphalerits*, u. zwar: Dosierung des  $\text{CuSO}_4$  nach dem Durchblasen von  $\text{O}_2$  durch die Pulpe, Einfl. der Oxydation durch Luft u.  $\text{O}_2$  auf die Qualität der Zn-Konzentrate, Einfl. des Zerkleinerungsgrades auf die Flotierbarkeit in Kalklösungen. Die Flotierbarkeit steigt durch Einblasen von Luft oder  $\text{O}_2$  sowohl bei nichtaktivierten wie nachträglich mit  $\text{CuSO}_4$  aktivierten Proben. Geringe Cu-Konz. (1 kg Cu-Vitriol/t) in der Pulpe steigert, größere (bis 5 kg/t) senkt die Flotierbarkeit. Kurze  $\text{O}_2$ -Einw. auf ZnS verbessert die Eig. der Konzentrate; Lüftung der Pulpe wirkt ungünstiger. Kurzes Einblasen von Luft steigert den Zn-Geh. im Schaumprodukt. Zerkleinerung: feineres Material (300 Maschen) wird schlechter extrahiert (um 20% im Verhältnis zum Präp. 100 Maschen). Steigerung der Kalkkonz. (0,028  $\rightarrow$  0,112%) zeigt in den verschied. Fraktionen verschied. Wirkung. Alles dieses, einschließlich der Wrkg. der *Xanthate* wird theoret. begründet. (Известия Академии Наук СССР. Отделение Технических Наук [Bull. Acad. Sci. URSS, Cl. Sci. techn.] 1948. 681—90. Mai. Bergbau-Inst. der Akad. der Wiss. der UdSSR.) 261.6362

M. W. Thring, *Beziehungen zwischen Wärmeübergang und Bauart und Betrieb von Herdöfen*. Nach Erörterung der Gesichtspunkte, die für den Übergang der Wärme von der Flamme auf das Schmelzgut maßgebend sind, wird auf die Instrumente zur Messung der Strahlung u. Leuchtkraft der Flamme u. ihren Einbau im Ofen eingegangen. Die weiteren Ausführungen befassen sich mit Verss., die an Ofenmodellen zur Feststellung der günstigsten Mischungsverhältnisse der Heizgase, zum Studium der Leuchtkraft u. der Stahlungs- u. Verbrennungsverhältnisse durchgeführt wurden. Als bes. wichtig wird die Benutzung von Pyrometern zur Überwachung der Gewölbetemp. angesehen, ferner von Instrumenten zur Messung des Gasdrucks im Ofen, um den Falschlufteintritt zu vermindern, u. des  $\text{CO}_2$ -Geh. der Abgase. Für die Beurteilung des Ofenganges sind unmittelbare Messungen der Flammenstrahlung wertvoll. Im allg. muß eine Verkürzung der Flamme erstrebt werden, da in den meisten Fällen die Temp. am Gasaustrittsende des Ofens zu hoch sind. (Iron Coal Trades Rev. 157. 1063—71. 12/11. 1948.) 271.6370

Kurt Guthmann, *Carburierung von Siemens-Martin-Öfen durch Gas*. Eingehende Unters. zeigten, daß die Carburierung mit gasförmigen Carburierungsmitteln wie Treibgas (Ruhrgasol), Acetylen u. bas. Generatorgas sich erfolgreich durchführen läßt. Durch Kleingaserzeuger unmittelbar an den Ofenköpfen konnte auf einfache Weise eine Carburierung der schwach leuchtenden Koksofengasflamme mit Generatorgas erreicht werden. Die durch Zusatz von Gas carburierten Kaltgasschmelzen konnten um etwa 15—25° heißer abgestochen werden als die nicht carburierten Schmelzen bei gleichen Schmelzbedingungen. Der Gesamtwärmeverbrauch bleibt dabei unvermindert. Jedoch wird durch Verkürzung der Schmelzdauer eine Leistungssteigerung u. durch die höhere Temp. der Schmelze eine bessere Schlackenausscheidung u. damit eine größere Reinheit (Gütesteigerung) erreicht. (Stahl u. Eisen 69. 223—27. 31/3. 1949. Düsseldorf.) 112.6372

Hans Stein und Karl Roesch, *Die Schmelzöfen in deutschen Stahlgießereien*. Nach einem Überblick über die Entw. der verschied. Ofenarten werden die üblichen Öfen u. ihre Eignung für den Stahlgießer beschrieben. Behandelt werden die Siemens-Martin-Öfen (sauer u. bas.), Kleinkonverter, Lichtbogenöfen (sauer u. bas.), Hochfrequenzöfen, Kohlestaböfen (sauer u. neutral) u. Drehöfen (ölgefeuert). Der in Deutschland neue Kohle- oder Graphitstabofen hat ein Fassungsvermögen von bis zu 1 t u. ist für das Erschmelzen aller hochlegierten Gußarten geeignet; infolge der stark red. Atmosphäre über dem Bad ist der Abbrand an Legierungsbestandteilen sehr gering; ein Futter aus geschmolzenem Korund hat sich gut bewährt. (Neue Giesserei 36. ([N. F.] 2) 106—10. April 1949. Neuscheidt a. d. Saar bzw. Remscheid.) 112.6382

W. Gilde, *Über die Beziehung zwischen Sättigungsgrad und Haltbarkeit von Stahlwerkskokillen*. Der Sättigungsgrad, d. h. das Verhältnis Gesamtkohlenstoff zu Kohlenstoff im Eutektikum, liefert einen brauchbaren Maßstab für die beste Zus. der Kokillen. Sättigungsgrade von 0,9—1,05 geben die besten Haltbarkeitswerte. Ein höherer P-Geh. bis zu 0,25% ist unschädlich, wenn der Sättigungsgrad über 0,90 liegt. Die günstigsten Blockformzuss. sind einem C-Li-Diagramm zu entnehmen. (Technik 4. 169—70. April 1949. Unterwellenborn.) 394.6382

L. Northcott, *Schleudergußverfahren*. Überblick über die verschiedenen in USA üblichen Verff., wobei auch die Unterschiede zwischen Stand- u. Schleuderguß sowie der Zentrifugal-Spritzguß (*centrifugally die casting*) erörtert werden. (Foundry Trade J. 81. 151—55. 13/2. 1947; Neue Giesserei 33/35. ([N. F.] 1.) 127—28. Okt. 1948.) 112.6382

Karl Roesch, *Über die Verdichtbarkeit von Formsand*. Die Verdichtbarkeit eines Formsandes ist gleichbedeutend mit der Verringerung des Porenraumes u. ist daher

durch Prüfung auf Gasdurchlässigkeit am besten zu messen. Die Gasdurchlässigkeit ist von der Korngröße, von feinsten Bestandteilen sowie von der Feuchtigkeit abhängig. Die Abnahme der Gasdurchlässigkeit bei steigender Verdichtungsarbeit ist durch die „Porenstabilität“ bedingt, die ihrerseits durch die Klebkraft der Körner untereinander beeinflusst wird. Vergleichsverss. an Formen zeigen, daß die genormten 3 Rammschläge den prakt. Verhältnissen nicht entsprechen. Es wird daher vorgeschlagen, zur Feststellung der Verdichtbarkeit eines Formsandes die Gasdurchlässigkeit nach dem Rammen mit 3, 6 u. 12 Schlägen zu messen. (Neue Giesserei 33/35. ([N. F.] 1.) 11—13. Juli 1948. Remscheid-Hasten.) 112.6382

**Maurice Beam, Aluminothermische Kerne.** Berichtet wird über ein Verf. der INDUCTION ELECTRIC FOUNDRY, Los Angeles. Bei der Hers. von dünnwandigen Gußstücken aus hitze- u. korrosionsbeständigen Stählen wird der Stahl an bestimmten Stellen dadurch-lange fl. gehalten, daß dort wärmeentwickelnde Kerne eingebettet werden, die nach dem Guß Temp. von 1950—2000° erzeugen. Es werden nähere Angaben gemacht über die Behandlung u. Verwendung der Kerne, jedoch nicht über ihre Zusammensetzung. Zum Warmhalten der Steiger wird ein Thermitpulver auf diese gestreut. (Foundry 75. Nr. 11. 14—42. Nov. 1947; Neue Giesserei 33/35. ([N. F.] 1.) 124—25. Okt. 1948.) 112.6382

**Wilhelm Werner Magers, Kernbinder, ihre Natur, Anwendung und Überwachung.** Nach einem Überblick über die gebräuchlichen Kernöle, Kernemulsionen, Trockenbinder u. Naßbinder werden neuere Binderstoffe behandelt. Von den Kieselsäureestern des Äthylalkohols hat sich bes. bewährt das „Äthylsilicat 40“ mit 38—40% SiO<sub>2</sub> u. höchstens 0,10% HCl. Für das „Lost-Wax“-Verf. besteht die Formmasse aus einem dicken wss. Brei aus Quarzsand, Magnesiumoxyd u. Quarzmehl mit Äthylsilicat, Äthylalkohol u. Salzsäure. Bei den Kunstharzbindern werden Harnstoffharze, Phenolharze u. Cellulosederiv. (Celluloseäther) verwendet. Für das CRONING-Verf. besteht die Sand-Kunstharz-Mischung aus 92—94% Silbersand u. 8—6% Kunstharz, das aus 90% Phenolharz u. 10% Hexamethylentetramin hergestellt wird. (Neue Giesserei 36. ([N. F.] 2.) 10—13. Jan. 1949. Remscheid.) 112.6382

**Jacques Happich, Kernbinder und Formsande.** Vf. empfiehlt einen Kernsand aus 100 (Teilen) Quarzsand, 1,5—2 Leinöl, 0,75—1,25 Dextrin, 1—2 Wasser. Der trockene Quarzsand wird mit dem Trockenbinder ca. 1 Min. gemischt, dann wird das W. zugegeben, nach weiteren 2 Min. wird Leinöl oder ein Ersatzstoff zugefügt u. dann je nach Art des Quarzsandes ca. 10 Min. fertiggemischt. Der Kern wird bei 220° getrocknet (Ofentemp. 240°, Trockenzeit 1—2½ Stdn.). Für Formsand wird (unterteilt nach Größe der Stücke) Körnung u. Binderanteil für Trocken- u. Naßguß angegeben. (Fonderie 1948. 1101. März.) 466.6382

**Josef Küpper, Die Kerntrocknung.** Beschrieben wird das Verhalten der Kerne beim Trocknen; bei Wasserkernen wird nur die Feuchtigkeit entzogen; bei Ölkernen tritt neben der Wasserverdunstung noch eine Oxydation u. wahrscheinlich auch eine Polymerisation des Öles ein. Es wird ferner auf das Trocknen durch Infrarotstrahlen u. durch Hochfrequenz sowie auf die Bauart der Trockner eingegangen. (Neue Giesserei 36 ([N. F.] 2.) 78—85. März 1949. Krefeld-Uerdingen.) 112.6382

**Franz Roll, Prüfung der Abriebfestigkeit von Kernen.** Angabe eines Verf. u. Gerätes zur Prüfung der Oberflächenbeschaffenheit von Gußkernen durch Beriesselung eines zylindr. Kernes mit Stahlschrott u. Messung des Abriebverlustes. Die Kerngüte wird nach Abriebwerten eingeteilt. (Technik 4. 150. April 1949. Brackwede-Kracks.) 304.6382

**A. Jackson, Deutsche Eisenhüttenpraxis.** Der Bericht enthält einleitend Ausführungen über die magnet. Aufbereitung armer, SiO<sub>2</sub>-reicher Salzgittererze auf den Reichswerken nach dem LURGI-Verf., die als „the finest in the world“ bezeichnet wird, er umfaßt ferner die Verwendung von C für die Auskleidung von Herd u. Gestell der Hochöfen, die Konstruktion der Roheisenmischer mit u. ohne Frischen des Roheisens, das THOMAS-Verf. mit verschied. Methoden zur Verringerung des N-Geh. in Stahl, den THOMAS-Herdofen-Duplexbetrieb, den Bau u. Betrieb der Herdöfen (bes. Gewölbe, Brennstoffverbrauch u. Meßapparate). (Iron Coal Trades Rev. 158. 675—81. 1/4. 1949.) 156.6390

**H. Reininger, Stahlschrott-Verhüttung zu Gießereieisen im Kupolofen.** Bericht über Verf. u. prakt. Hinweise zur Verhüttung von Trümmer- u. sonstigem Stahlschrott in Kupolöfen auf hochwertiges Gießereiroheisen. (Technik 4. 143—49. April 1949. Bad Schandau.) 394.6402

**Henry M. Laplanche, Der Erstarrungsmechanismus untereutektischer Graugußschmelzen.** Der Vf. zieht aus dem Vgl. reiner synthet. Legierungen (ohne Eisenbegleiter) mit Gra-

guß folgende Schlüsse: Das Eutektikum in Grauguß hat die Zellenanordnung, es wächst radial von eutekt. Krystallisationszentren aus. Legierungen, die S-frei sind u. keine Keime enthalten, erstarrten mit Unterkühlung u. zeigen eutekt. Graphit u. Ferrit. Wenn die Unterkühlung noch weiter getrieben werden kann, erhält man Grauguß mit hohem Zementitanteil, als nächstes melierten Guß u. als letztes weißen Guß. Wenn keine Unterkühlung stattfindet, erhält man Perlitguß oder perlit.-ferrit. Gefüge mit lamellarem Graphit. Man kann die Unterkühlung steigern oder auch ihr Auftreten durch Impfen verhindern. Wenn der Graphit lamellar kryst., mit oder ohne Impfung, ist seine mittlere Größe von der Abkühlungsgeschwindigkeit u. dem Sättigungsgrad  $S_c$  abhängig. Krystallisationskeime, d. h. ihre An- oder Abwesenheit, ihre Anzahl, ihre Art usw. wie auch der Geh. an gelösten Gasen u. deren Art spielen eine große Rolle u. scheinen eine Vielzahl von Erscheinungen zu erklären, die man bisher unter der Bezeichnung „Vererbung“ zusammengefaßt hat. (Fonderie 1948. 1253—70. Aug. 1299—1315. Sept.) 466.6402

**Carl F. Adey, Das veredelte Graphiteutektikum mit kugeligem, sphärolithischem Graphit.** Es wird nachgewiesen, daß eine Veredelung des Graphiteutektikums möglich ist, die zwar nicht über die n. Form, die streifige Anordnung, sondern durch eine anomale eutekt. Krystallisation erzielt wird. Der in geringerer Menge vorhandene Graphit wird prim. ausgeschieden u. durch ihn setzt die Krystallisation der in größerer Menge vorhandenen Mischkrystalle ein, wie die Bldg. von Ferrit- oder Perlitthöfen zeigt. Wenn auch eine gewisse Koppelung der Krystallisation vorliegt, so bildet sich dabei doch nicht eine gemeinsame Krystallisationsfront aus. Jeder Sphärolith stellt sozusagen mit seinem Hof ein gesondertes „eutekt. Korn“ dar. Es tritt jedoch häufig eine Zusammenfassung von einzelnen Kornbereichen auf, die ähnlich den üblichen eutekt. Körnern aus feingraupeligem Graphit von Phosphideutektikum oder restlichen Ledeburitseln umgeben sind. Die Sphärolithe werden durch Unterkühlung erzielt, wobei eine rasche Krystallisation gewährleistet werden muß. (Neue Giesserei 33/35. ([N. F.] 1.) 67—74. Sept. 1948. Bur-seheid.) 112.6402

**L. H. Rudesill, Gehärtete gußeiserne Waggonräder.** Beschrieben wird das Verf. der GRIFFIN WHEEL CO., Chicago. In einem mit Heißwind (etwa 260°) betriebenen Kupolofen wird ein Gußeisen mit niedrigerem C-Geh. u. sehr guten physikal. Eigg. erschmolzen; in der Gießpfanne wird dieses Eisen mit Te-Graphit geimpft. Das gegossene Rad wird bis auf eine Temp., die noch über 800° liegt, n. abgekühlt u. dann im Ofen mit etwa 4°/Std. weiter abgekühlt, bis seine Temp. unter 500° gesunken ist; hierdurch werden Spannungsfreiheit u. ein grobes lamellar-perlit. bis feines perlit.-ferrit. Gefüge erreicht. (Foundry 75. Nr. 2. 84—87, 170, 172, 175. Febr. 1947; Neue Giesserei 33/35. ([N. F.] 1.) 29—30. Juli 1943.) 112.6402

**Gabriel Joly, Gußeisentiegel für Zinkschmelzen.** Das Gußeisen enthält 3,1—3,5(%) C, 2,4—2,5 Si, 0,8—1,0 Mn, möglichst wenig S, bis 0,3 P u. 0,6—0,8 Cr. Die Zus. trägt der Tatsache Rechnung, daß ca. 550° in dem Boden u. der Wand des Tiegels erreicht werden, das Gefüge feinkörnig sein muß, um Eindringen von Zn zu verhindern u. Zn den Tiegelerkstoff langsam löst. Das Betriebsverh. des Tiegels ist weitgehend davon abhängig, daß er spannungsfrei geglüht bzw. bei den ersten Aufheizungen langsam erwärmt wird. (Fonderie 1948. 1244. Juli.) 466.6404

**A. G. Robiette, Glühfrischen mit Gas.** Für das Tempern im Gasstrom, bes. einem CO-CO<sub>2</sub>- oder einem H<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O-Gemisch, sind dieselben Grundbedingungen einzuhalten wie für das Tempern mit Eisenerz. Nach beiden Verff. kann auch ein gleich großer Entkohlungsgrad erzielt werden. Das Gas-Tempern hat jedoch die Vorteile erhöhter Schnelligkeit u. größerer Gleichmäßigkeit. Zur Durchführung des Verf. sind elektr. Widerstandsöfen oder gasgefeuerte Radiatorenöfen bes. geeignet. Der Betrieb eines elektr. Ofens wird eingehend erörtert. Diskussion. (Foundry Trade J. 76. 255—60. 28/7. 275—85. 2/8. 1945. 305—10. 9/8. 77. 181—88. 1/11. 1945. Neue Giesserei 33/35. ([N. F.] 1.) 92—93. Sept. 1948.) 112.6406

**F. W. Jacobs, Das Glühen von Temperguß im Elektroofen.** Neben eingehender Behandlung der Ofenkonstruktion geht der Vf. auf den Glühverlauf für Schwarzkerntemperguß mit 2,4% C ein. Größter Vorteil ist die schnelle Regelbarkeit der Temperatur. Eine Sandabdichtung zwischen Ofen u. Wagen führt zur selbständigen Bldg. einer CO/CO<sub>2</sub>-Schutzatmosphäre; die Entkohlung bleibt dadurch im Bereich von 0,15—0,20%, eine Verzunderung tritt nicht auf. Während des Glühprozesses kann, wenn die Primärgraphitisation u. das Halten bei der betreffenden Temp. abgeschlossen ist, durch Absenken des Wagens eine Abschreckbehandlung in Luft eingeschaltet u. dann das Glühen nach Heben des Wagens fortgesetzt werden. (Foundry 76. Nr. 9. 68—73. 129. 130. Sept.) 466.6406

Friedrich Bischof, *Über Schalenbildung bei Weißkerntemperguss*. Besprochen werden die Ursachen der Schalenbildung, Durch- u. Umströmungsverss. mit CO, CO<sub>2</sub> u. auch SO<sub>2</sub> enthaltenden Gemischen, der Einfl. hoher S-Gehh. sowie die C- u. S-Diffusion. Schriftumsangaben. (Neue Giesserei 36. [N. F.] 2.) 10—22. Jan. 1949. Dortmund.)

112.6406

Tom Bishop und K. G. Lewis, *Untersuchungsmethoden und Entwicklungen in der Stahlgußherstellung*. Es wird ein Überblick gegeben über die in England gebräuchlichen Schmelz- u. Gießverf. u. die Prüfmethoden für Gußteile, Formsand u. feuerfeste Stoffe. Bes. hervorgehoben werden die Entschwefelung u. Entphosphorung des Roheisens, die Verwendung von mit O<sub>2</sub> angereicherter Luft bei mit seitlicher Windzuführung betriebenen Konvertern, die Vorgänge bei der Erstarrung, Seigererscheinungen, Verwendung von Abschreckplatten, Messung des Flüssigkeitsgrades der Metallschmelze, Vermeidung des Einbrennens von Sand, Prüfung mit Röntgenstrahlen u. Heißzerreißproben. (Iron Coal Trades Rev. 157. 1349—57. 17./12. 1403—05. 24/12. 1948.)

271.6408

I. V. Simpkinson, *Hochwertiger Stahl aus basischen Elektroöfen*. Vf. befaßt sich mit der Herst. von vollständig beruhigtem Stahl, wobei das Bad nach der Oxydations- u. Kochperiode unter einer reduzierenden Schlackendecke desoxydiert wird. Eingehend wird die Beschickung der Öfen, das Verhältnis C : O<sub>2</sub>, das Kochen, die Oxydation des Si, Mn, P, Cr u. S beschrieben. Es folgt die Beschreibung der Desoxydationsperiode, die nicht unbedingt einen Schlackenwechsel erforderlich macht. Es werden Schlacken vom Carbid- u. Si-Typ unterschieden. Abschließend wird die Endbehandlung, die Verringerung des S-Geh. u. der H<sub>2</sub>-Aufnahme, sowie der Zusatz von Legierungselementen geschildert. (Blast Furnace Steel Plant 37. 212—16. Febr. 335—37. März 1949.)

156.6408

James M. Mowat, *Verhalten des Schwefels im basischen Lichtbogenofen*. Ausgehend von der SCHENCKschen Theorie u. neueren Unterss., bes. von GRANT u. CHIPMAN, werden die allg. Bedingungen der Entschwefelung in besonderen Elektroöfen dargelegt. Das Verhältnis des S in der Schlacke zum S im Metall (S)/[S] wird bei Temp. nicht viel unter 1600° während des Frischens durch die mol. Basizität der Schlacke bestimmt, die möglichst hoch sein soll. Gute Entschwefelung durch Endschlacke wird bei hoher Basizität u. möglichst wenig FeO, jedenfalls unter 3%, erzielt. Bei der Erzeugung unberuhigter Stähle wird 50—60% des S durch die oxydierende, bei der Erzeugung beruhigter u. legierter Stähle 35—40% des S durch die reduzierende Schlacke entfernt, somit durch die oxydierende Schlacke etwa die dreifache Menge. (Iron Coal Trades Rev. 158. 623—30. 25/3. 1949.)

156.6408

Werner Geller und Herbert Kuntze, *Die Rückbildung der Aushärtung von Eisen-Kohlenstoff-Legierungen*. Die Eigenschaftsänderungen bei der Aushärtung von Eisen-Kohlenstoff-Legierungen entsprechen auch bei Raumtemp. weitgehend denen der Warm-aushärtung von Al-Legierungen. Eingehende Rückbildungsverss. in Wärmebädern von 100—400° mit 2 Sek.—30 Min. Eintauchdauer haben bei einem Werkstoff aus unberuhigtem S.—M.-Stahl nach 7- bzw. 14 tägiger Raumtemp.-Aushärtung ab ca. 150° vollständige Rückbildung ergeben. Ein prakt. chem. gleicher zweiter, jedoch bei Raumtemp. schneller aushärtender Werkstoff zeigte sich schwerer rückbildbar. Die Rückbildung ist mehrfach wiederholbar. Nach 7—8 Monaten Raumtemp.-Aushärtung ist der Aushärtungszustand beständiger u. verlangt höhere Anlaßtemp. zur Rückbildung. Das gleiche gilt nach einer Warmlagerung. Es wird angenommen, daß bei Raumtemp. zunächst ein Kaltaushärtungsvorgang stattfindet, der dann aber als Vorstufe der Keimbildg. für die Ausscheidung des Fe<sub>3</sub>C kontinuierlich in eine Warmaushärtung übergeht. (Z. Metallkunde 40. 16—24. Jan. 1949. Aachen.)

394.6408

W. I. Pumphrey und F. W. Jones, *Beziehung zwischen der Härbarkeit und den Daten der isothermischen Umwandlung*. Infolge der weitgehenden Verwendung des isotherm. Umwandlungsverf. zum Studium des Austenitzerfalls wird die Beziehung solcher Angaben zur Härbarkeit des Stahls betrachtet. Es ist von früheren Bearbeitern angenommen worden, daß während der kontinuierlichen Abkühlung die fraktionierten Keimbildungszeiten in jedem Umwandlungsgebiet additiv sind, u. daß die Umwandlung beginnt, wenn die Summe solcher fraktionierter Keimbildungszeiten einen bestimmten Wert erreicht. Bei Erweiterung dieser Vorstellung wurden die kontinuierlichen Abkühlungswerte vom isotherm. Umwandlungsdiagramm berechnet. Für einen übereutektoiden Cr-Mo-Stahl u. zwei untereutektoiden Ni-Stähle wurden die Härbarkeitskurven auf diesem Wege berechnet u. es wurde gefunden, daß sie in guter Übereinstimmung mit den prakt. ermittelten Werten standen. Schriftumsangaben. (J. Iron Steel Inst. 159. 137—44. Juni 1948. Birmingham, Univ., Metallurgy Dep., Sheffield, Brown-Firth Res. Labor.)

310.6408

**Franz Bollenrath und Heinz Kiessler**, *Auswirkung der Härtung aus der Walzhitze bei Vergütungsstählen*. Nach einem Überblick über die verschied. Verff. zur Vergütung aus der Warmformgebungshitze werden die Vor- u. Nachteile der Verff. aufgeführt. Verss. über den Einfl. des Härtens aus der Walzhitze gegenüber üblicher Härtung auf Streckgrenze, Zugfestigkeit, Bruchdehnung, Einschnürung, Kerbschlagzähigkeit, Anlaßsprödigkeit u. Ausbrüngen bei unlegierten u. niedriglegierten Vergütungsstählen ließen keine grundsätzliche Verbesserung der Festigkeitseigg. erkennen. Die übrigen Vorteile des Vergütens aus der Warmformgebungshitze sind aber groß. Der Anwendungsbereich u. die Entwicklungsaussichten dieses Vergütens werden erörtert. Umfangreiche Diskussion, in der u. a. darauf hingewiesen wird, daß nicht nur gewalztes Gut, sondern auch Preß-, Zieh- u. Gesenkschmiedestücke u. auch hochlegierte Stähle, wie austenit. Stähle mit 18 (%) Cr, 8 Ni oder mit 20 Cr u. 10 Ni oder Mn-Hartstahl mit 14 Mn aus der Warmformhitze vergütbar sind. (Stahl u. Eisen 69. 287—301. 28/4. 1949. Aachen bzw. Krefeld.) 112.6408

**E. G. Price**, *Röhren aus Bessemerstahl*. Während für die Herst. stumpf- oder überlappt geschweißter Röhren nicht vollständig desoxydierter Stahl verwendet wird, können nahtlos gewalzte oder gezogene Röhren nur aus vollständig desoxydiertem Stahl hergestellt werden, der dem Herdofenstahl gleichwertig oder überlegen ist. Das Desoxydieren mit C, Mn, Si u. Al zur Erzielung eines derartigen Stahls wird eingehend beschrieben. Ferner werden Angaben gemacht über die Eigg. u. Verwendung der Rohre. (Blast Furnace Steel Plant 36. 1337—42. Nov. 1948. National Tube Co.) 156.6408

—, *Nichtmetallische Einschlüsse in Gußbarren aus beruhigtem legierten Stahl*. Es wird über eine der AMERICAN SOCIETY OF METALS vorgelegte Arbeit von **K. L. Fetters, M. M. Helzel u. J. W. Spretnak** berichtet, die sich mit der Art u. Verteilung von Einschlüssen in 9 Stahlbarren beschäftigt, welche zu dickwandigen Rohren weiter verarbeitet werden sollten. Die von verschied. Herstellern gelieferten Barren, von denen 7 aus S.A.E.-Stählen mit 0,38—4,3 (%) C, 0,6—0,8 Mn, 0,2—0,35 Si, 1,65—2 Ni, 0,7—0,9 Cr, 0,2—0,3 Mo bestanden, während ein Stahl 0,32 Mo u. 0,12 V, ein anderer 0,6 Cr, 1,55 Ni u. 0,24 Mo enthielt, wurden in der Längsrichtung aufgeschnitten u. die eine Hälfte für Sichtproben grob geätzt, während die andere metallograph. untersucht wurde. Außerdem wurden die Einschlüsse nach Säurebehandlung petrograph. geprüft. An Einschlüssen wurde festgestellt: körnige u. komplexe Silicate, körnige Oxyde, eutekt., scharfkantige u. körnige Sulfide, die im allg. gleichmäßig verteilt u. von gleicher Größe waren. In einzelnen Barren hatten sich die größeren Sulfide am Kopf, die feineren Oxyde u. Silicate am Boden angesammelt. Petrograph. wurden folgende Bestandteile ermittelt: Zusammenballungen u. Körner aus Tonerde, oxyd. u. klares Glas, Fe-Aluminate, Mullit, Quarz u. Zusammenballungen aus Quarz u. Tonerde. Die Einschlufmenge betrug 0,0055—0,0285%. Die beim Bohren der Rohre auftretenden Störungen (Oberflächenfehler) ließen sich mit dem Vorhandensein von Einschlüssen allein nicht erklären. (Iron Coal Trades Rev. 157. 1368. 17/12. 1948.) 271.6410

**Willy Oelsen und Franz Wever**, *Über den Einfluß der Elemente auf den Polymorphismus des Eisens*. Vgl. die gleichnamige Arbeit von F. WEVER (C. 1931. II. 3145). Behandelt werden die formale Anwendung thermodynam. Beziehungen auf die Umwandlungsgleichgewichte in Fe-reichen Legierungen, die Umwandlungswärmen des Fe, die Wärmelösung des Überganges des Legierungselementes aus der  $\alpha$ - in die  $\gamma$ -Phase als Kennwert für die Art u. Lage der Umwandlungsgleichgewichte der Fe-reichen Legierungen, die period. Änderung dieses Kennwertes mit den Ordnungszahlen der Legierungselemente u. der Vgl. mit den Atomradien. (Arch. Eisenhüttenwes. 19. 97—104. 1948. Kaiser-Wilhelm-Inst. für Eisenforschung.) 112.6410

**Rudolf Vogel und Götz-Werner Kasten**, *Das Zustandsschaubild Eisen-Schwefel-Titan*. Das Teilgebiet Fe-FeS-TiS-Fe<sub>2</sub>Ti des Dreistoff-Syst. Fe-S-Ti wurde therm. u. mkr. untersucht u. das Zustandsschaubild aufgestellt. Es ergab sich eine vom Randsyst. Fe<sub>2</sub>Ti-FeS ausgehende Mischungslücke im fl. Zustand, welche sich bis tief in die Fe-Ecke des Konz.-Viereckes hinein erstreckt u. sich dem Randsyst. bis auf weniger als 1% Ti nähert. Das Ti gehört also zu den Elementen, die schon in geringer Menge den Schmelzen von Fe u. FeS zugesetzt, eine Entmischung hervorrufen. Die Gleichgewichtslinie verläuft vom Fe zum TiS. Durch Ti wird also FeS in TiS umgesetzt u. kommt in Proben, deren Ti-Gehh. unter der Gleichgewichtslinie liegen, als Gefügebestandteil nicht vor. An seine Stelle tritt TiS oder ein Mischkrystall desselben mit FeS. (Arch. Eisenhüttenwes. 19. 65—71. 1948. Göttingen.) 112.6410

**R. L. Adams**, *Stahllegierungen in Oelfeld-Anlagen*. Allg. Überblick. (Metal Progr. 54. 468—70. Okt. 1948. Toledo, O., National Supply Co.) 112.6410

**E. Henglein und H. Nowotny**, *Über die Grundlage des Parkes-Prozesses*. Unters. über das Dreistoffsystem *Pb-Ag-Zn* (u. *Pb-Au-Zn*), das der Entsilberung von Werkblei nach PARKES mit Hilfe von Zn zugrunde liegt. Auf dieses Seigerverf. werden Erkenntnisse, die beim Studium des Syst. *Pb-As-Fe* erhalten wurden, übertragen. Es wird gezeigt, daß der PARKES-Prozeß, wirtschaftlich gesehen, bereits optimal arbeitet, obwohl mit anderen Hilfsmetallen (Al, Si, Ge) eine noch bessere Entsilberung in kürzerer Zeit als es bei Zn der Fall ist, zu erreichen wäre. Beschreibung des Verf., das den Ag-Geh. des Werkbleis von ca. 1 kg/t auf 8 g/t erniedrigt u. Cu u. Au vollständig entfernt, unter Mitberücksichtigung der Auftriebsverhältnisse in der Schmelze. (Mh. Chem. 79. 629—37. Dez. 1948. Wien, Univ., I. Chem. Labor.) 407.6430

**Jürgen Feiser**, *Über die Aufarbeitung von bleischen Zwischenerzeugnissen im Kurztrommelofen*. Nach ausführlicher Beschreibung von Bauart u. Betrieb eines Kurztrommelofens wird im einzelnen auf die Verarbeitung Cu-reicher Zwischenerzeugnisse (Cu-Schlicker, Cu-Abzüge) mit Gehh. an Nebenmetallen, ferner Sb-reicher Zwischenerzeugnisse (Abstriche, Reduktionsrückstände von der Abstricharbeit im Kurztrommelofen, Cu-Abzug von der Entkupferung des Rohhartbleis mit S) sowie edelmetallreicher Zwischenprodd. (Treibglätte, edelmetallreiche Treibherdreste, Dest.-Rückstände vom FABER-DU-FAURE-Ofen, Anodenschlamm von der Cu-Elektrolyse) eingegangen. Als Hauptvorteil des Ofens haben sich kleinstmögliche Kreisläufe für den Umlauf, bes. von Sb u. Edelmetallen, ergeben. Es besteht ein sehr geringer Rücklauf an Cu, Sb u. Edelmetallen zum Schachtlofen, der an Stelle einer Anzahl von reichen Zwischenprodd. nur noch Kurztrommelofenschlacken aufzunehmen braucht. (Z. Erzbergbau Metallhüttenwes. 1. 21—28. April 1948. Ocker.) 271.6430

**K. Jushnyi**, *Stereotypen-Legierungen mit geringerem Zinn- und Antimongehalt*. Statt der üblichen Legierung mit 7(%) Sn, 16 Sb, Rest Pb wird eine solche mit 2,5—3 Sn u. 13—14 Sb empfohlen, die zwar eine etwas geringere Härte aufweist, aber dieselbe Anzahl Abzüge ermöglicht (25—30000). Die Gießtemp. liegt nicht über 275—285°. Die Qualität der Druckformen ist besser als bei den früheren. (Полиграфическое Производство [Polygraph. Betrieb] 1948. Nr. 4. 25—26. April.) 185.6430

**Edmund R. Thews**, *Neuere Erfahrungen mit der schmelztechnischen Entfernung von Wismut aus Kupfer*. Nach Überblick über die Arbeiten, die sich mit dem Einfl. des Bi allein oder in Verb. mit anderen Verunreinigungen (O, Sb) auf die Verformbarkeit des Cu befassen, wird über Erfahrungen berichtet, die mit der Entfernung des Bi im Laufe des Verhüttungsverf., bes. beim Verblasen des Cu-Steines im Konverter, auf einer Hütte in Nord-Rhodesien gemacht wurden. Bes. wichtig ist die Einhaltung sehr hoher Temp. (über 1315°) während der 1. Blaseperiode, die allerdings eine schnellere Abnutzung der Konverterauskleidung bedingt. (Metall 1948. 364—65. Nov. Berlin.) 271.6432

**W. Nordin**, *Petsamo-Nickel*. Überblick über die Ni-Vorkk. u. ihre Ausbeutung im Petsamo-Distrikt von Finnland. (Metal Ind. [London] 73. 183—85. 3/9. 1948.) 112.6434

**William T. Griffiths**, *Hitzebeständige Legierungen für Gasturbinen*. Es werden die Dauerstandfestigkeit u. ihr Wert für die Auswahl von Werkstoffen für Gasturbinen behandelt. In Weiterentw. bekannter hitzebeständiger Legierungen ist „Nimonic 80“ mit maximal 0,10(%) C, maximal 1 Si, maximal 1 Mn, 0,5—1,5 Al, 19—22 Cr, 1,5—3,0 Ti, 5 Fe u. Rest Ni entstanden. Die Wärmebehandlung besteht in einem Erhitzen auf 1080°, Abkühlen an Luft u. nochmaligem Erhitzen auf 700° u. Abkühlen. Die mitgeteilten Werkstoffwerte lassen erkennen, daß „Nimonic 80“ hohen Anforderungen gerecht wird. (Rev. du Nickel 14. 25—30. April, Mai, Juni 1948.) 479.6434

**H. Weber**, *Nickel für Radioröhren*. Erörtert wird das Einschmelzen des Kathodennickels, die Desoxydation mit Mg u. Li u. das Vergießen der Schmelze sowie die spanlose Verformung der Gußblöcke. (Arch. Metallkunde 2. 198. 1948, ausg. 15/11.) 271.6434

**Hans Wolf**, *Über „Seigerdörner“ aus der Dreischichten-Schmelzfluß-Elektrolyse des Reinst-Aluminiums und ihre Verwendung*. Bei den aus Schwermetallaluminiden u. intermediären Kristallarten bestehenden Seigerdörnern kann man mit einem Anfall von 15—20 kg auf 100 kg Reinstaluminium rechnen. Die Zus. ist im allg. etwa 10—20(%) Cu, 5—10 Zn, 1 Pb, 10—15 Si, 10—15 Fe, 1—2 Ni, 2—3 Mn, 50—60 Al als Rest. Es werden Anregungen gegeben, wie man die aus nadelförmigen Kristallen locker aufgebauten Abfälle verwerten kann. Aufgeführt werden: die Herst. von Katalysatoren, bes. für die Hochdruckhydrierung u. Fetthärtung, das Auslaugen zur Erzeugung hochwertiger Al- u. Schwermetallsalze, die Trennung auf elektro-physikal. Wege in Anlehnung an die Verss. von P. RÖNTGEN, die Herst. von Pulver für Farben, Schaumbeton, Filtermassen

u. metallkeram. Zwecke. (Metall 3, 116—18. April 1949. Frankfurt/Main; Leichtmetall [Singen] 2, 19—21. Febr./April 1949.) 271.6442

**T. R. Gauthier** und **H. J. Rowe**, *Technik des Aluminiumgusses*. Nach Überblick über die Entw. der Al-Gußlegierungen (die mechan. Eigg. u. Zus. der heute gebräuchlichsten Legierungen werden tabellar. mitgeteilt) werden die Gesichtspunkte erörtert, die bei der Konstruktion, der Form- u. Gießtechnik der Legierungen maßgebend sind. Die weiteren Ausführungen befassen sich mit den einzelnen Gießarten (Sand-, Dauerform- u. Spritzguß, Gipsformguß mit u. ohne Verwendung von Wachsmoellen, Schleuderguß). (Mechan. Engng. 70. 505—15. Juni 1948.) 271.6442

—, *Schnelluntersuchung des Gasgehalts von Aluminiumschmelzen*. Es wird eine von der CO. GÉNÉRALE DE RADIOLOGIE entwickelte fahrbare App. beschrieben, die sowohl im Labor. als auch in der Schmelzhalle zur Schnellbest. des Gasgeh. von Al-Chargen durch Vakuumbehandlung kleiner Proben benutzt werden kann. Nach der Vakuumbehandlung werden die Blöcke in der Länge aufgeschnitten. Die Anzahl der entstandenen Hohlräume u. ihre Abmessungen geben ein Maß für den Geh. der Schmelze an gelösten Gasen. (Revue Aluminium 25. 374. Dez. 1948.) 271.6442

**W. I. Pumphrey** und **D. C. Moore**, *Rißbildung während und nach der Erstarrung in einigen Aluminium-Kupfer-Magnesium-Legierungen von hoher Reinheit*. Untersucht wurden gegossene Ringe u. Schweißproben aus Al-Cu-Mg-Legierungen hoher Reinheit mit bis 12% Cu u. 12% Mg zur Best. der Neigung zur Rißbildg. bei Temp. oberhalb u. unterhalb der Soliduslinie während der Abkühlung auf Raumtemperatur. Rißbildg. bei niedrigen Temp. ist abhängig von der Zus., der Mikrostruktur u. dem Grade der Abkühlungsbeschränkung der Schweißung. Ausgesprochene Neigung zur Rißbildg. bei Temp. oberhalb der Soliduslinie ist bei einer Legierungsreihe vorhanden, die bis 6% Cu u. 6% Mg enthält, mit einem Maximum der Neigung zur Rißbildg. bei tern. Legierungen, welche ca. 1,5—2,5% Cu u. 1—2% Mg enthalten. Wie bei anderen Systemen, so scheint auch hier eine enge Verwandtschaft zu bestehen zwischen dem tern. Zustandsdiagramm u. dem Diagramm, welches die Neigung zur Rißbildg. bei Temp. oberhalb der Soliduslinie u. der Zus. der Legierung darstellt. Vom prakt. Standpunkt aus haben Legierungen, welche nach ihrer Zus. geringe Neigung zur Rißbildg. bei Temp. oberhalb der Soliduslinie aufweisen, große Neigung zur Rißbildg. bei Temp. unterhalb der Soliduslinie, wenn sie starken Spannungen ausgesetzt werden. (J. Inst. Metals 74. 425—38. 1948. Birmingham, Univ.) 469.6442

**W. I. Pumphrey** und **J. V. Lyons**, *Rißbildung während des Gießens und Schweißens der gebräuchlichen binären Aluminium-Legierungen*. Untersucht wurden gegossene Ringe u. Schweißungen aus gebräuchlichen bin. Al-Legierungen hoher Reinheit mit Si, Cu, Mg, Fe, Mn u. Zn. Der Einfl. der Kristallgröße auf die Neigung zur Rißbildg. bei mit Überhitzungen von 100°, 60° u. 20° über der Liquidus-Temp. gegossenen Ringen wurde untersucht. Die Auswertung der Makro- u. Mikro-Gefüge der gegossenen Ringe ergab Wechselbeziehungen zwischen den Gefügen u. den Rißcharakteristiken der Legierungen. In allen untersuchten Systemen tritt bei Zugabe kleiner Mengen des Zusatzelementes zu Al von hohem Reinheitsgrad zunächst eine Zunahme in der Rißbildg. auf; mit steigenden Mengen des Legierungselementes sinkt die Rißneigung bis zum Verschwinden. Die Gieß- u. die Schweiß-Charakteristiken stimmen in dieser Hinsicht überein, mit Ausnahme der Mn- u. der Zn-haltigen Legierungen, welche keine völlige Abnahme der Rißbildg. bei den Schweißverss. aufwiesen, wie hoch auch immer der Zn-Geh. war. Wenn auch die augenblickliche Theorie für die Rißbildg. bei Temp. oberhalb der Soliduslinie eine hinreichende Erklärung für Al-Legierungen des bin. Syst. von einfacher eutekt. Zustandsform gibt, so bedarf jedoch die Theorie einer Verbesserung, wenn es sich um komplizierter aufgebaute Legierungen handelt. (J. Inst. Metals 74. 430—55. 1948. Birmingham, Univ.) 469.6442

**E. D. Iliff**, *Kann Aluminium beim Stahlgpaß helfen?* An Beispielen werden die Verwendungsmöglichkeiten von Al statt Stahl aufgezeigt; bes. wird die Verwendung von Al beim Bau von Brücken, Kränen, Hallen (Dachkonstruktionen u. Toren), Schiffen u. Schienenfahrzeugen erörtert. (Metal Ind. [London] 73. 423—26. 26/11. 1948. Northern Aluminium Co., Ltd.) 112.6442

**Reinhard Kleinert**, *Gegenwärtiger Stand der Gewinnung von Indium aus Rammelsberger Erz*. Das In, das in dem Erz in einer Menge von 0,0008—0,0018% enthalten ist, reichert sich in dem bei der Raffination des Zn erhaltenen Seigerblei (mit etwa 1% In) an. Eine aus dem Pb hergestellte Glätte mit 4% In wird mit verd. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> gelaugt. Aus der Lauge fällt man mittels Zn ein Rohmetall mit ca. 95% In, aus dem man in einem mehrstufigen Raffinationsverf. ein Metall mit >99,99% In erhält. (Z. Erzbergbau Metallhüttenwes. 2. 14—18. Jan. 1949. Ocker a. H.) 271.6448

**Reinhard Kleinert und Hermann Dreyer, Versuche zur Herstellung von Feindium 99,99% aus Rohindium.** Die in der Literatur beschriebene Meth., das In von seinen Verunreinigungen durch seine Ausfällung als saures Sulfat zu trennen, erwies sich als unbrauchbar, weil es nicht möglich war, eine quantitative Abtrennung des In von Th, Cd u. Zn zu erreichen. Durch Abscheidung der Verunreinigungen aus der schwefelsauren Lsg. des Rohindiums mit ca. 95% Zn bzw. Ausfällung des In durch ein dreistufiges Zementationverf. mit Rohindium, Zn u. Al gelang es in einfacher Weise Feindium mit > 99,99% In herzustellen. (Z. Erzbergbau Metallhüttenwes. 1. 79—83. Juni 1948. Ocker a. H., Bleikupferhütte Ocker der Unterharzer Berg- u. Hüttenwerke GmbH.) 211.6448

**Josef Leuser, Über die Besonderheiten der Edelmetallegierungen im Schmuckgewerbe.** An Hand von Dreiecks- u. Raumdigrammen wird der Einfl. der Zus. von Au-Ag-Cu-Legierungen auf die Farbe u. auf die Härte im unvergüteten bzw. maximal ausgehärteten Zustand untersucht. Die weiteren Ausführungen befassen sich mit der Spannungskorrosion von Edelmetallegierungen u. die Mittel zu ihrer Vermeidung. (Metall 3. 105—10. April 1949. Pforzheim.) 271.6458

**Herbert Buchholz, Die heutigen Verfahren zur Herstellung von Eisenpulver, ihre Rohstoffgrundlagen und Wirtschaftlichkeit.** Überblick. Die wichtigsten Verf. beruhen auf der mechan. Zerkleinerung von festem Eisen, der Red. von Eisenoxyden, dem Zerstäuben von fl. Eisen u. physikal.-chem. Arbeitsweisen. Diskussion. (Stahl u. Eisen 69. 247—56. 14/4. 1949. Düsseldorf.) 112.6474

**H. Silbereisen, Ausdehnungsmessungen zur Erfassung der Sintervorgänge an metallischen Sinterwerkstoffen.** Die Anwendungsmöglichkeiten der Dilatometermessung zur Ermittlung der günstigsten Voraussetzungen u. Bedingungen für den Sinterprozeß (Pulvergestalt, Pulverkorngroße, Schutzgas, Sinterzeit, Sintertemp.) werden erörtert. (Arch. Metallkunde 2. 305—08. 1948. ausg. 15/1. 1949.) 393.6474

**Hermann Franssen, Ungleiche Formänderungen von Metallpulver-Preßlingen beim Sintern.** Die ungleichförmige Schrumpfung von Metallpulver-Preßlingen beim Sintern ist verursacht durch ungleiche Werkstoffverteilung beim Preßvorgang, verschied. Temp. über den Querschnitt beim Erhitzen u. durch Auswrkkg. der Schwerkraft. Zu den hierdurch hervorgerufenen Maßabweichungen treten die durch eigentliche Formgebungsfehler hinzu. Die Maßabweichungen erreichen in einer bestimmten Abmessung einen Tiefstwert. (Arch. Eisenhüttenwes. 19. 91—92. 1948. Oberhausen.) 112.6474

—, *Von der Festigkeit und Härte der Werkstoffe.* Erläutert werden die Begriffe u. Eigentümlichkeiten der einzelnen Festigkeitsarten, wie Zug-, Druck-, Biege-, Verdrehungs- u. Schwingungsfestigkeit, Dehnung, Elastizitätsmodul, Elastizitäts- u. Fließgrenze, sowie die verschied. Meth. der Härtebest. (BRINELL, ROCKWELL, VICKERS, Fallhärte nach STÖRE oder Skleroskophärte, Ritzhärte nach MARTENS). (Metalloberfläche 2. 252—53. Nov. 1948.) 118.6480

**E. A. W. Müller, Zerstörungsfreie Werkstoffprüfung nach dem Magnetpulver-Verfahren.** I. Mitt. Grundlagen. Überblick über das Prinzip des Verf. zum Nachw. von Werkstofftrennungen (Risse, Bindefehler, Schmiedefalten, Schlackeneinschlüsse) an magnetisierbaren Werkstücken, die Magnetisierungsverf. (Pol- oder Jochmagnetisierung, Stromdurchflutung, kombinierte Magnetisierung), die Verwendung der Magnetpulver (trockenes oder nasses Verf. mit Pulver aus reinem Fe oder Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) u. die Fehlererkennbarkeit. (Arch. techn. Mess. 1948. V 91191-1. August. Erlangen.) 118.6480

**E. A. W. Müller, Zerstörungsfreie Werkstoffprüfung nach dem Magnetpulververfahren.** II. Mitt. Anwendung in Maschinen- und Motorenbau. (I. vgl. vorst. Ref.) Behandelt werden die Magnetpulverbilder u. ihre Deutung bei den hauptsächlichsten zur Beobachtung gelangenden Fehlern (Schleif- u. Härterisse, Schlackenfäden, Ermüdungsrisse, Zieh-, Walz- u. Schmiedefehler), die Prüfgeräte, bes. für Serienprüfungen, u. die Entmagnetisierung der Werkstücke nach der Prüfung. (Arch. techn. Mess. 1949. V 91191-2. Januar. Erlangen.) 118.6480

**Walter Strohfeld, Bedeutung der Werkstoffprüfung bei der Herstellung von Schnellstahlwerkzeugen.** Es werden die im prakt. Betrieb wichtigen Richtlinien u. Verf. zur Prüfung des Schnellstahls vor u. während der Warmbehandlung bzw. -formgebung erörtert. (Industrie-Rdsch. 3. 2—7. Aug. 1948.) 394.6480

**Arthur Linz jr. und V. E. Scherrer, Methode zur Messung der Geschwindigkeit eines Dauerbruchs bei Stahl.** Es wurde experimentell gefunden, daß sich der Widerstand zwischen zwei eng benachbarten Punkten eines elektr. Leiters von dünnem rechteckigem Querschnitt linear mit der Länge eines Einschnittes zwischen den Punkten ändert. Die

elektr. Spannung an einem solchen Widerstand eignet sich daher gut, um die Geschwindigkeit eines Dauerbruchs an Stahlproben von dünner Plattenform zu untersuchen. Ergebnisse solcher Messungen werden beschrieben. (Physic. Rev. [2] 74. 121. 1/7. 1948. Univ. of North Carolina.) 417.6480

**D. McLean und L. Northcott, Mikroprüfung und Elektroden-Potentialmessungen von anlaßspröden Stählen.** Unters. des Mikrogefüges u. der Schlagfestigkeit von fünf legierten Stählen nach verschied. Anlaßbehandlungen unter Benutzung von Pikrinsäure mit u. ohne oberflächenakt. Verb. als Ätzmittel, von denen eins in der Lage war, die Korngrenzen von anlaßspröden Stählen deutlich sichtbar zu machen. In den Proben, die entweder durch langsame Abkühlung von Anlaßtemp. oder durch wiederholte Anlaßbehandlung bei einer Zwischenstufentemp. spröde geworden waren, konnten die Korngrenzen viel deutlicher sichtbar gemacht werden als in zähen Proben von der gleichen Zus.; der Bruch folgte den Korngrenzen. Besondere mkr. Gefügeunters. gaben einigen Aufschluß über den Charakter des Korngrenzenmaterials. Bruchproben, die bei der Temp. der fl. Luft zwecks Erzeugung von intergranularem Bruch gebrochen wurden, wurden bei hoher Belastung geprüft, jedoch konnte kein Unterschied zwischen zähen u. spröden Proben hinsichtlich einer intergranularen Ausscheidung in den letzteren festgestellt werden. Elektroden-Potential-Messungen an ähnlichen Proben zeigten hinsichtlich der Korngrenzenzus. Unterschiede. Die Unters. ergaben, daß eine Korngrenzenausscheidung bei der Anlaßsprödigkeit nicht aufzutreten braucht; als Ursache wird eine Gleichgewichts-Absonderung vermutet. (J. Iron Steel Inst. 158. 169—77. Febr. 1948. Woolwich, Arma-ment Res. Dep.) 310.6480

**Albert Kochendörfer, Berechnung der Verformungsarbeit von Metallen bei gewöhnlicher und schlagartiger Zugbeanspruchung.** (Z. Metallkunde 39. 376—84. Dez. 1948. Stuttgart, T.H. u. K.W.I. f. Metallforsch.) 393.6480

**Doris Kuhlmann und Georg Masing, Untersuchungen zur plastischen Deformation an Kupferdraht.** Nach einer Literaturübersicht über die Theorien der plast. Deformation werden Vers. über das isotherme Torsionsfließen von Spiralen aus techn. reinem Cu-Draht verschied. Vorbehandlung beschrieben. (Z. Metallkunde 39. 361—75. Dez. 1948. Göttingen, Inst. für allg. Metallkunde.) 393.6480

**M. G. Fontana und J. L. Zambrow, Kerbzähigkeit und Härte von Legierungen für den Flugzeugbau bei Temperaturen bis zu  $-253^{\circ}$ .** Das Verh. verschied. Al-Legierungen, einer Mg-Legierung, einer Al-Bronze u. einiger rostfreier Stähle in verschied. Vergütungs-zuständen bei  $+20$ ,  $-78$ ,  $-127$ ,  $-192$  u.  $-253^{\circ}$  wird untersucht. Einzelheiten über die Versuchsanordnungen werden mitgeteilt. (Metal Progr. 53. 97—101. Jan. 1948. Columbus, O., Ohio State Univ.) 271.6480

**Eugen Obwald, Der Einfluß einer tiefenabhängigen Spannungsverteilung auf die röntgenographische Spannungsmessung.** Die Bestimmungsgleichungen für die röntgenograph. Messung an einem Spannungsfeld mit konstanter bezogener Spannungsänderung nach der Tiefe werden angegeben u. die wirksamen Eindringtiefen der unter verschied. Winkeln zur Oberfläche messenden Röntgenstrahlen abgeleitet. Die Beziehungen zwischen den Spannungswerten, die bei einer inhomogenen Spannungsverteilung nach verschied. Meßarten gewonnen werden, werden abgeleitet. Die Bedeutung von Spannungswerten für diesen inhomogenen Spannungszustand, die nach dem üblichen Verf. für den homogenen Spannungszustand erhalten werden, wird untersucht u. ein Weg für die Umrechnung aufgezeigt. Die Auswrkg. einer tiefenabhängigen Spannungsverteilung auf die Röntgenmessung wird an Duralumin, Hydronalium u. Eisen untersucht. (Z. Metallkunde 39. 279—88. Sept. 1948.) 393.6484

**W. Betteridge und R. S. Sharpe, Untersuchung von Ausscheidungen und Einschlüssen in Stahl durch Mikroradiographie.** Die Technik der Mikroradiographie einschließlich einer einfachen mechan. Meth. zur Herst. der notwendigen dünnen Proben wird genau beschrieben. Tabellen der linearen Absorptionskoeffizienten für verschied. charakterist. Strahlungen werden mitgeteilt, um die Identifizierung der verschied. Ausscheidungen u. Einschlüsse zu erleichtern. Beispiele der Anwendung der Mikroradiographie zur Stahlunters. werden beschrieben. Es wird gezeigt, daß eine Überhitzung der Stähle keine Ausscheidung von metall. Legierungselementen zu den Korngrenzen des austenit. Gefüges hin oder von ihnen weg erzeugt. Scharf ausgeprägte, an Mn reiche Ausscheidungen werden als eine sehr allg. Erscheinung in vielen Stählen nachgewiesen, u. es wird vermutet, daß diese Erscheinung noch einer eingehenden Prüfung im einzelnen wert ist. (J. Iron Steel Inst. 158. 185—91. Februar 1948. Bristol Aeroplane Co., Ltd.) 310.6484

**Ju. Ss. Terminassow, Röntgenographische Untersuchung von Restspannungen der II. und III. Art bei der Ermüdung von Stahl.** Die Feststellung eines röntgenograph. Kriteriums

für die Ermüdung von Stahl (0,34 (%) C, 1,1 Mn, 0,14 Si, 0,12 P, 0,032 S nach 1stdg. Glühen im Vakuumofen bei 600° mit nachfolgender Abkühlung des Stahls im Ofen) auf Grund einer Unters. von Restspannungen II. Art ist nicht möglich, weil ein Wachsen dieser Spannungen auch bei Spannungen des Belastungszyklus nahe der Ermüdungsgrenze stattfindet. Restspannungen II. Art erreichen einen Grenzwert bei einer kleinen Zahl (einige Tausend) von Belastungszyklen. Die aufgewendete Energie nach Erreichung eines maximalen Wertes von Restspannungen II. Art wird verausgabt für die Bldg. von Restspannungen III. Art. Letztere entstehen nicht bei Spannungen des Zyklus unter der Ermüdungsgrenze. Eine scharfe Veränderung der Intensität der Interferenzlinien, die einem Wachsen von Restspannungen III. Art entspricht, wird nur bei Erreichung der Ermüdungsgrenze beobachtet u. kann als Röntgenograph. Kriterium für die Ermüdungsgrenze dienen. (Журнал Технической Физики [J. techn. Physics] 18. 517—23. April 1948. Leningrad, Polytechn. Kalinin-Inst.) 310.6484

**Fritz Boehm**, *Wissenschaft und Praxis im Stabziehereibetrieb.* (Stahl u. Eisen 69. 105—17. 17./2. 1949 Sigmaringen.) 112.6490

**Wilhelm Püngel**, *Druckluft als Kühlmittel beim Patentieren von Stahldraht.* Durch Verwendung von Druckluft ist es möglich, Stahldrähte mit üblichen physikal. u. technolog. Eigg. herzustellen. Gegenüber dem gewöhnlichen Luftpatentieren zeichnen sich druckluftpatentierete Drähte durch höhere Zugfestigkeit im patentierten u. im gezogenen Zustand aus. Zur Vermeidung örtlich spröder Stellen durch Martensit-Bldg. ist es erforderlich, einen Stillstand der Drähte in der Abköhlvorr. zu verhindern. (Stahl u. Eisen 69. 262—65. 14/4. 1949. Dortmund.) 112.6492

**Theodor Meissl**, *Über das Aufkohlen von Einsatzstählen in Salzschnmelzbädern.* Kurzer Überblick über den Stand der Technik. (Technik 4. 170—71. April 1949. Berlin-Ober-schöneweide.) 394.6402

**Walter H. Holleroff** und **Harold J. Hammond**, *Abschrecken unter der kritischen Temperatur.* Durch eine Einsatzbehandlung in einer Glühatmosfera aus Generatorgas, KW-stoff-Gas u. Ammoniak wird die krit. Abschrecktemp. der carbonisierten Oberflächenschicht um mehrere hundert Grad gegenüber der des unbeeinflussten gebliebenen Kerns herabgesetzt. Nach der Einsatzbehandlung wird das Stück auf eine Temp. abgekühlt, die unterhalb der Härtungstemp. des Kerns, aber oberhalb der Härtungstemp. der Oberflächenschicht liegt, u. dann abgeschreckt. Hierdurch bleibt der Kern weich u. zäh, so daß eine Anlaßbehandlung unnötig ist, während die Oberfläche je nach der Gaszus. ein martensit. oder austenit. Gefüge erhält. Die weiteren Vorzüge dieses Verf. u. seine prakt. Durchführung werden erörtert. (Steel 123. Nr. 12. 106—08. 20/9. 1948. Detroit, Holleroff & Co.) 112.6402

**H. Kalpers**, *Über das maschinelle Brennschneiden.* Die chem. u. physikal. Vorgänge beim Brennschneiden (Verbrennen u. Herausblasen des Metalls an der Schneidstelle) lassen die Anwendung dieses Verf. nur bei bestimmten Metallen zu. Cu, Al, Ni u. Messing schneiden aus, während Gußeisen, Chrom, rostbeständige Stähle, Cr-Ni-Stähle u. plattierete Stahlbleche nur bedingt schneidbar sind. Im wesentlichen wird die autogene Schneidtechnik angewendet bei den Kohlenstoffstählen, den meisten legierten Stählen u. bei Stahlguß. Die zulässigen Höchstgehh. in den zum Brennschneiden benutzten Stählen sind: 2,5 (%) C; 4 Si bei 0,2 C; 13 Mn; 1,5 Cr; 34 Ni bei 0,5 C; 0,7 Cu; 10 W bei 5 Cr, 0,2 Ni u. 0,8 C. Die Schneidbarkeit von Stahl wird durch Mo- u. Al-Gehh. sowie durch Walz-zunder, Rost, Schlackeneinschlüsse, Seigerungen u. dgl. beeinträchtigt. Die zulässigen Blechdicken betragen etwa 3—300 mm. Der Schneidsauerstoff soll möglichst rein sein. Als Heizgase eignen sich C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, H<sub>2</sub> oder Leuchtgas. Das Brennschneiden mit tragbaren oder ortsfesten Brennschneidmaschinen wird erläutert. (Industrie-Rdsch. 3. Nr. 9. 6—7. Sept. 1948.) 118.6502

—, *Löten im Elektroofen.* Beschreibung der Cu-Lötung von kleinen Druckflaschen in einem elektr. geheizten Ofen in Schutzgas. (Chem. Age 59. 623—24. 6/11. 1948.) 393.6504

—, *Kabelmäntel aus Aluminium für Hochspannungsleitungen.* Berichtet wird über die von der JOHNSON & PHILLIPS, LTD., London, angewendete Löttechnik bei der Verb. von Al-Kabelmänteln. Danach werden die aus techn. reinem Al stranggepreßten Rohre an den Enden zunächst mit einem Lot aus 90% Sn, Rest Zn überzogen, worauf man eine Pb-Manschette mit einem Pb-Sn-Lot „Grade D solder“ mit 70% Pb, Rest Sn auflötet. (Iron Coal Trades Rev. 158. 238. 4/2. 1949.) 271.6504

**T. Malcolm** und **S. Low**, *Die Schweißbarkeit von niedrig legiertem Stahlguß.* Für mehrere Gütegruppen von mit Mo, Cr + Mo, Cr + Mo + Ni, Cr + Mo + Ti + V u. Mo + V niedrig legierten Stahlgußsorten werden Richt- u. Einzelanalysen, Festigkeitswerte bei Raumtemp., Dilatometerkurven mit Wärmebehandlungangaben, Härbar-

keit, Biegewerte u. Ergebnisse von Schweißproben angegeben. Um rißfreie Schweißungen zu erhalten, muß bei etwa 600° F (315° C) vorgewärmt, bei 1325° F (720° C) spannungsfrei geglüht u. mit der Elektrode AWS E 7020 (0,5 Cr, 0,5 Mo) mit 26 Volt Wechselstrom, 480 Ampere (für 1/4 in. Ø) geschweißt werden. (Weld. J. 27. 1029—33. Dez. 1948. Indian Onhard, Mass., Chapman Valve Mfg. Co.) 393.6506

K. W. Ljubawski, *Schwefelreaktion und Wärmerisse bei automatischer Schweißung von niedriggekohtem Stahl unter einem Flußmittel*. Bei einer Schmelzschweißung im Licht bogen wird der im Martinstahl 2—3 u. Elektrodendraht vorwiegend in Form von MnS vorliegende Mn- u. S-Geh. in FeS umgewandelt. Auf die Umwandlungsrk. haben auch oxydierende Bedingungen Einfluß. Die vollständigste Umwandlung von MnS in FeS wird beim Schweißen unter Mn-freien Flußmitteln in Verb. mit niedriggekohtem Elektrodendraht beobachtet. Die geringste Menge an FeS wird bei Verwendung von hochmanganhaltigen Flußmitteln erhalten. Die FeS-Bldg. beim Schweißen unter Flußmitteln bestimmt zu einem wesentlichen Grad die Neigung der Schweißnaht zu Warmrissen: Die geringste Empfindlichkeit wird bei Verwendung von hochmanganhaltigen Flußmitteln (Mn:S = 10,3—11,5), die höchste bei Verwendung Mn-armer Flußmittel (Mn:S = 16,2—19,1) beobachtet. (Автогенное Дело [Autogene Ind.] 1948. Nr. 1. 22—26. Jan. Zentralinst. f. Maschinenbau.) 310.6506

W. M. Rybakow, *Die Verformung von Platten aus unlegierten und legierten Stählen bei automatischer Schweißung unter einem Flußmittel*. Vf. stellt experimentell den Einfl. der Arbeitsweise, Stahlzus., Stromstärke, Aufschmelzgeschwindigkeit, der Lichtbogen-spannung, Flußmittelzus., Elektrodenneigung, der Elektrodendrahtzus. u. der Schichtenanzahl von automat. Schweißungen unter einem Flußmittel auf die Größe der Verformung von Stahlplatten fest zwecks Ermittlung von Verff. zur Regulierung u. Verringerung der Verformungen. (Автогенное Дело [Autogene Ind.] 1948. Nr. 2. 15—20. Febr.) 310.6506

H. Hose, *Das Verschweißen von Flußeisen und Silicium-Bronze*. Verbindungsschweißungen von Cu-Si-Legierungen mit Flußeisen lassen sich gut mit Elektroden aus Al-Bronze ohne Vorwärmung der Si-Bronze ausführen. Die Schweißung eines großen Kondensators wird beschrieben. (Weld. Engr. 33. 51. Mai 1948. Ampeo Metal Inc.) 393.6506

O. R. Carpenter, *Herstellung und Verwendung von Verbund-Blechen*. Beschrieben werden das Widerstand-Nachtschweißen zur Herst. von mit rosticherem Stahl plattierten Blechen, die erforderlichen Apparate, die physikal. u. metallurg. Eigg. u. einige Verwendungszwecke der Bleche. (Weld. J. 27. 279—87. April 1948. Barberton, O., Babcock & Wilcox Co.) 112.6506

R. F. Tylecote, *Preßstampschweißung von Leichtmetallstangen*. Proben aus Leichtmetalllegierungen der Gattungen Al-Cu-Mg-Mn, Al-Zn-Mg-Cu, Al-Mg-Si-Cu, Al-Mn, Al-Mg, Mg-Al-Zn u. Mg-Mn wurden unter Druck u. Erwärmen mit einem Acetylen-Sauerstoff-Ringbrenner nach 2 Methoden (1. mit konstanter Temp. u. 2. mit konstantem Preßdruck) zusammengeschweißt. Dicke Proben lassen sich nur schweißen, wenn sie nicht von außen, sondern z. B. induktiv erhitzt werden. Am besten ließen sich die Al-Mn u. die Al-7% Mg-Legierung, am schlechtesten die Mg-Legierungen verschweißen. Die optimalen Schweißtempp. werden angegeben. Die „konstante Temperatur“-Meth. ist der „konstanten Druck“-Meth. vorzuziehen, da nur bei jener die für eine gute Schweißung unbedingt nötige optimale Temp., die für die Zerstörung der Oxyde notwendig ist, sicher eingehalten werden kann. (Trans. Inst. Weld. 12. 2r—16r. Febr. 1949. British Non-Ferrous Metals Res. Assoc.) 393.6506

Friedrich Erdmann-Jesnitzer, *Der Einfluß der Schweißzeit beim Punktschweißen von Aluminiumlegierungen*. Bei verschied. Al-Mg-Legierungen mit 2,51—5,16(%) Mg, 0,11 bis 1,19 Mn, 0,18—0,80 Si, geringen Cu- u. Fe-Gehh., Rest Al wurden die Schweißblinsen einschrittiger Punktschweißverb. mit verschied. Schweißzeiten u. Schweißstromstärken bezüglich Festigkeit u. Gefügeausldg. untersucht. Große Schweißzeiten (über 1/3 Sek.) ergeben mit balligen Elektrodenflächen u. hohen Elektrodendrücken völlig riß- u. porenfreie Schweißblinsen. Bei techn. Al-Mg-Legierungen ist die Zunahme des Si-Geh. hinsichtlich Riß- u. Porenbldg. günstig, die Erhöhung des Mg- u. Mn-Geh. dagegen ebenso wie eine zu hohe Stromstärke ungünstig. Es wird vorgeschlagen, den Grundkörper der wassergekühlten Elektrode aus Hartkupfer u. den Druckstift aus der Legierung „Durana“, einen spezial-Cd-legierten Elektrodenwerkstoff, herzustellen. Ein Anlegieren der Elektrode am Blech findet deutlich mehr bei gittergesteuerten Maschinen mit rechteckiger Hüllkurve als bei der kakadengesteuerten Maschine mit sinusförmiger Hüllkurve des Strom-Zeit-Verlaufs statt. — Diskussionsbeitrag von Otto Kaufmann u. Otto Mohr. Schrifttum. (Z. Metallkunde 39. 303—13. Okt. 1948. Berlin, Techn. Hochschule, Inst. für Metallkunde.) 393.6506

**Friedrich Erdmann-Jesnitzer**, *Beitrag zur Kreuzschweißprüfung von Leichtmetallblechen geringer Dicken*. Für die Prüfung der Rißanfälligkeit bei Schweißungen versagt bei Leichtmetallen die für Stahlbleche bewährte FOCKE-WULF-Probe; dagegen hat sich die Kreuzschweißprobe nach MÄDER bewährt, bei der 2 Blechstreifen gleicher Dicke u. Abmessungen rechtwinklig über Kreuz gelegt u. mit vorher festgelegter Reihenfolge so verschweißt werden, daß ein Quadrat in der Mitte entsteht. Bei Rißanfälligkeit reißt das Blech in oder neben der Naht in Nahrichtung ein. Die Summe aller Rißlängen dividiert durch die Gesamtlänge  $\times 100$  ergibt den Schweißrissegrad  $\eta$  in %. Vers. an verschied. Al-Mg-Blechen u. Blechdicken von 1, 1,5, 2 u. 3 mm ergaben erhebliche legierungsbedingte Unterschiede im Grad der Schweißrisseigkeit u. im schweißtechn. Verh. für verschied. Blechdicken. Mit abnehmender Blechdicke steigt im allg. die Neigung zur Schweißrisseigkeit. Der Schweißrissegrad der Kreuzschweißprobe ist infolge subjektiver Einfl. nicht mit Sicherheit reproduzierbar. (Z. Metallkunde 39. 385 bis 390. Dez. 1948. Berlin, Techn. Hochschule, Inst. für Metallkunde.) 393.6506

**G. Becker**, *Stand der deutschen Elektrodenentwicklung*. Überblick u. Aussichten. (Technik 4. 9—11. Jan. 1949. Finsterwalde.) 393.6506

**K. L. Zeyen**, *Entwicklung und Anwendung unlegierter, kalkferritisch umhüllter Elektroden*. Die unlegierten, bas. umhüllten (in USA „kalferritisch“ bezeichnet) Elektroden haben sich bes. an schwer schweißbaren Stählen u. bei der Gußeisen-Kaltschweißung gut bewährt. Universell, auch für hochwertige Schweißungen an unlegierten u. niedrig legierten Schweißungen, sind sie zwar durchaus verwendbar, doch entstehen bei ihrer Verschweißung Flußspatdämpfe, die ohne ausreichende Be- u. Entlüftung den Schweißer belästigen. Ferner sind sie nur bedingt wechselstromschweißbar u. haben eine kleinere Schweißgeschwindigkeit als die sonst üblichen unlegierten Elektroden. Die wesentlichen Bestandteile von mineral. u. organ. Umhüllungen sowie die Eigg. von kalkterrit. Elektroden sind tabellar. zusammengestellt. (Werkstatt u. Betrieb 82. 31—32. Jan. 1949. Oberhausen-Sterkrade.) 393.6506

**David Rozet, Hallock C. Campbell und R. David Thomas jr.**, *Der Einfluß der Elektrodenzusammensetzung auf die Festigkeit und Dehnung von 15/35 Chrom-Nickel-Schweißungen*. Die Neigung zur Schweißrisseigkeit gewisser zum Schweißen benutzter Cr-Ni-Legierungen wird an Hand der Literatur besprochen. Bes. Schweißungen vom 15/35 Cr-Ni mit umhüllten Elektroden zeigten niedrige Verformbarkeit u. Risse. Vff. führten Verss. aus an Blechen von  $\frac{3}{4}$  in. (19 mm) Dicke aus 15/35 Cr-Ni mit 0,106(%) C, 1,64 Mn, 0,74 Si, 0,004 S, 0,014 P, 14,99 Cr, 34,70 Ni, die mit umhüllten Elektroden von 0,067 C, 1,52 Mn, 0,58 Si, 0,012 S, 0,012 P, 15,58 Cr, 34,17 Ni, Rest Fe geschweißt wurden, wobei bei letzteren die Legierung von C, Si, P, S, Mn, Nb durch Zusatz in der Ti-freien Umhüllung variiert wurde. Bes. beeinflußt der C- u. Si-Geh. die mechan. Eigg. u. Güte der Schweißung. Optimale Eigg. wurden bei 0,20 C u. 0,40 Si erzielt. Die Festigkeit wächst mit steigendem C-Geh. u. sinkt mit steigendem Si-Geh., während die Dehnung mit steigendem C- u. Si-Gehh. bis 0,2 C u. 0,4 Si steigt, dann aber absinkt. Die Neigung zu Schweißrisen ist gering bei niedrigem C-Geh. oder wenn Si in bestimmtem Verhältnis zum C-Geh. liegt, z. B. für große Hitzebeständigkeit 1,5 Si u. 0,40 C. Der Mn-Geh. ist ohne Einfl., ebenso P u. S bis 0,025. Nb setzt zwar die Neigung zur Schweißrisseigkeit herab, verringert aber gleichzeitig die Dehnung, so daß sich dieser Legierungszusatz erübrigt. Weitere Verss. erstreckten sich auf Legierungen mit 18/38 Cr-Ni; jedoch wurden die höchsten Dehnungswerte mit 15/35 Cr-Ni gefunden. Eine eindeutige Erklärung für die Rißursache wurde noch nicht gefunden. (Weld. J. Suppl. 27. 481s—91s. Okt. 1948. Philadelphia, Pa., Arcos Corp.) 393.6506

**W. Hummitzsch**, *Plastizität und Preßbarkeit von Mantelmassen der Schweißelektroden*. Die Verpreßbarkeit einer Mantelm. ist bes. von ihrem Geh. an plastifizierenden, festen oder fl. Mitteln abhängig. Feste Plastifizierungsmittel sind Kaolin oder das künstliche Rutil, fl. Wasserglas. Hochplast. MM. benötigen geringere Preßdrücke als weniger plast. MM. u. ergeben hohe Ausstoßzahlen. Der BRABENDER-Plastograph ist ein wertvolles Hilfsmittel für die Ermittlung der plast. Eigg. von Mantelmassen. (Werkstatt u. Betrieb 81. 337—45. Dez. 1948. Kapfenberg.) 393.6506

**T. C. Du Mond**, *Reinigen von Metallen*. Nach einem Überblick über das Reinigen mit alkal. Lsgg., organ. Lösungsmitteln, Emulsionen oder mit PAe., über das elektrolyt. u. mechan. Reinigen, das Säure- u. elektrolyt. Beizen sowie das Spülen wird das Reinigen von Al, Mg, Gußeisen, Stahl, Cu u. Cu-Legierungen, Zn, Pb-Legierungen u. Sn-Legierungen behandelt. (Material and Methods 28. 83—94. Nov. 1948.) 112.6508

**Richard Springer**, *Beizen, Ätzen, Vorbehandeln, Entrostern und Rostschutzmittel*. I.—VI. Mitt. Zusammenfassender Bericht über die Fortschritte in den Jahren 1935 bis

1943 auf Grund des Fach- u. Patentschrifttums. Behandelt werden: chem. Beizen, Entzundern u. Entrostern von Eisen u. Stahl, chem. Beizen u. Entzundern von nichtrostenden Stählen, chem. Beizen u. Brennen von Cu u. Cu-Legierungen, chem. Beizen von Leichtmetallen, Sparbeizzusätze, elektrolyt. Beizen u. Entzundern aller Metalle, chem., elektrolyt. u. mechan. Ätzen aller Metalle, Beizen in der Emailleindustrie, Vorrichtungen zum Beizen, Aufarbeitung von Abfallbeizen, Entrostungs- u. Rostschutzmittel, Allgemeines über das Beizen, Schärfen von Feilen u. Winke aus der Praxis. (Metalloberfläche. 2. 123—30. Mai/Juni 199—203. Sept. 224—29. Okt. 271—75. Dez. 1948. 3. Ausg. A. 45—50. Febr. 96—99. April 1949.) 118.6512

**B. A. Southgate**, *Abwässer der Metallbearbeitung*. Vfl. berichtet über die neusten Verf., verbrauchte Beizsäuren u. Waschw. unschädlich zu machen. Die von der Cu-Beizerei bieten die geringsten Schwierigkeiten. Aus Eisenbeizlsgg. werden die Fe-Salze gefällt oder auskrystallisiert. Andere Metalle, Zn, Sn, werden bei  $pH$  8 durch Kalk gefällt. Chromate müssen mit  $FeSO_4$  red. u. mit Kalk gefällt werden. (Iron Coal Trades Rev. 157. 1306. 10/12. 1948. Water Pollution Res., Dep. of Sci. and Ind. Res.) 382.6512

**N. I. Dokin**, *Automatische galvanische Anlagen*. Überblick über die Einrichtungen kontinuierlich betriebener galvan. Verzinkungsanlagen. (Вестник Инженеров и Техников [Anz. Ing. Techniker] 1948. 60—66. März/April.) 310.6514

**Knowles B. Smith**, *Metallisieren als Fabrikation*. Allg. Ausführungen über das Spritzmetallisieren u. die Vorbereitung der Proben. (Weld. J. 27. 41—44. Nov. 1948. Lincoln Park 25, Mich. Dix Engineering Co. Inc.) 393.6516

—, *Chrom- und Goldüberzüge auf Spritzgußstücken*. Die verkupferten u. vernickelten Gegenstände werden an den zu vergoldenden Oberflächenteilen mit einer plast. M. abgedeckt u. verchromt. Hierauf entfernt man die Abdeckm. u. bringt die Gegenstände in ein Au-Bad. Schließlich wird auf die vergoldeten Flächen ein Schutzüberzug aus Email aufgespritzt u. eingebrannt. (Machinery [New York] 55. Nr. 1. 178. Sept. 1948.) 271.6516

**Harold A. Knight**, *Kupferplattierter Stahl*. Nach einem Überblick über die Verwendung von kupferplattiertem Stahl in der Technik (Elektrotechnik, Architektur, Rostschutz) wird die Herst. kurz erläutert. Die weißglühenden Stahlblöcke werden in einem Graphittiegel mit Elektrolytkupfer umgossen, wodurch an der Berührungsstelle eine Fe-Cu-Legierung entsteht, die eine feste Verankerung der beiden Metalle herstellt. Die Blöcke werden dann durch Walzen u. Ziehen weiterverarbeitet. Da hierbei die Stärke des Stahlkerns u. der Cu-Schicht gleichmäßig verringert wird, bleibt auch im Endprod. das im Ausgangsblock ursprünglich vorhandene Verhältnis von Fe zu Cu erhalten. (Materials and Methods 27. 75—77. Mai 1948.) 118.6516

**Herbert Kenmore** und **Frank L. Durr**, *Kupferplattierter, hochkohlenstoffhaltiger Stahl-draht*. Für elektr. Leitungsdrähte werden Rundstangen aus hoch C-haltigem Stahl von 0,2 in. (5 mm) zu 30% mit Cu überzogen u. dann auf 0,106 in. (2,7 mm) gezogen. Drähte dieser Art haben eine Zugfestigkeit von 125 tons/sq. in. (197 kg/mm<sup>2</sup>). Ein großer Vorteil besteht dabei in der gleichmäßigen Verdichtung des Cu-Überzuges u. dem einfachen Verf. zur Herst. von Leitungsdrähten mit hoher Zugfestigkeit. (Iron Coal Trades Rev. 157. 564. 10/9. 1948.) 118.6516

—, „*Cupal*“ ein *Austauschwerkstoff*. Überblick über die Eigg. des Verbundwerkstoffes *Cupal*, der aus einseitig oder doppelseitig mit Cu plattiertem Hütten-Al besteht. Behandelt werden die mechan. Eigg., das Verh. gegenüber chem. Einww., gegenüber Wärme u. bei Stromdurchgang, die Bearbeitungsmöglichkeiten u. die Verwendungsggebiete. (Industrie-Rdsch. 3. Nr. 12. 10—12. Dez. 1948.) 118.6516

—, *Galvanische Niederschläge auf Magnesiumlegierungen*. Gekürzte Wiedergabe der C. 1949. I. 1034 referierten Arbeiten von H. K. DELONG. (Metalloberfläche 3. Ausg. B. 1. 7. April 1949.) 118.6516

**Richard Erdmann**, *Zinkplattierung aus dem Fluorborat-Bad*. Für Schnellplattierungen von Bandeisen, Drähten oder Blechen ist in den USA ein neues Zinkbad entwickelt worden. Die Badzus. ist: 300 g Zinkfluorborat ( $Zn[B_2F_4]_2$ ), 27 g  $NH_4Cl$ , 35 g  $NH_4BF_4$ , 1 g Süßholz im Liter.  $pH = 3,5-4$ , Temp. = 55°, Stromdichte (ohne Badbewegung) bis zu 80 A/dm<sup>2</sup>. Stromausbeute ist etwa 100%. Angaben über Badanalysen. (Metalloberfläche 2. 269—70. Dez. 1948.) 382.6522

**J. Falk**, *Schmelzen von elektrolytischen Zinn-Überzügen*. Die bei der galvan. Abscheidung entstehenden grau-matten Sn-Überzüge können durch Schmelzen gegläntzt werden. Beschrieben wird das Schmelzen durch Tauchen in Bäder von hydrierten Ölen, Talg

oder Petroleum bei 475—490° F (246—254° C). Nach einer Tauchdauer von 3—10 Sek. werden die Gegenstände durch Schleudern von anhaftenden Badresten gereinigt u. dann mit Trichloräthylen entfettet. (Metal Finish. 45. Nr. 4. 63—65, 71. April 1947. Kearney, N. J., Western Electric Co.) 118.6524

**G. Schikorr**, *Die atmosphärische Korrosion der Metalle*. Die atmosphär. Korrosionsgeschwindigkeit hängt von dem langsamsten Einzelvorgang ab. Es besteht eine enge Beziehung zwischen der relativen Luftfeuchtigkeit, dem Geh. der Luft an Schwefelverb. u. der Rostgeschwindigkeit. Gleich hohe Korrosion wie die Metalle zeigt Marmor.  $K_2CO_3$  absorbiert aus der Atmosphäre gleichviel Schwefelverb. je Zeit u. Oberflächeneinheit wie die Metalle. (Arch. Metallkunde 2. 223—30. 1948. Aug. 27/11.) 382.6538

**G. Schikorr**, *Zum atmosphärischen Rosten des Eisens*. Berichtet wird über den Verlauf der Rostgeschwindigkeit in Abhängigkeit von der relativen Feuchtigkeit u. dem „Schwefelwert“ der Atmosphäre u. von der Jahreszeit auf Grund prakt. durchgeführter Versuche. Aus dem Befund von Proben, die durch Umwickeln mit Filtrierpapier gegen den Einfl. der S-Verb. aus der Luft geschützt waren, wird gefolgert, daß für das atmosphär. Rosten des Eisens weniger die Feuchtigkeit u. die im Regen enthaltenen S-Verb. eine Rolle spielen als vielmehr Diffusionsvorgänge der gasförmigen S-Verb. der Luft an das rostende Eisen. (Arch. Metallkunde 3. 76—79. Febr. 1949.) 118.6538

**H. A. Humble**, *Kathodischer Korrosionsschutz mit Magnesium*. Zum kathod. Schutz von Stahl mit Mg-Anoden gegen die Korrosion durch Seew. werden zweckmäßig zu Beginn hohe Stromdichten angewendet. Auf diese Weise werden auf dem Stahl kalkartige Schichten abgelagert, die die weitere Korrosion unterbinden. Je nach der Oberflächenbeschaffenheit des Stahls werden anfangs Stromdichten von 10—50 Milliamp./sq. ft. (1—5,3 Milliamp./dm<sup>2</sup>) angewendet, die dann bis auf 3 Milliamp./sq. ft. (0,3 Milliamp./dm<sup>2</sup>) verringert werden können. (Metal Progr. 54. 224. 226. 228. Aug. 1948.) 118.6538

**R. St. J. Preston**, *Eine einfache Art einer beschleunigten atmosphärischen Korrosionsprüfung*. Beschreibung einer einfachen Schnellprüfung von Stählen auf Korrosion, in welcher die Proben der Korrosion durch eine warmfeuchte  $SO_2$ -haltige Atmosphäre unterworfen werden. Die App. wird durch Dampf oder durch einen thermostat. geregelte elektr. Heizung erwärmt. Geprüft wird der Einfl. von Temp. u.  $SO_2$ -Konz. auf den Korrosionsverlauf von blankem u. phosphatiertem Stahl, mit u. ohne Farbanstriche. Die Korrosionsgeschwindigkeit wächst mit der Temp. u. der  $SO_2$ -Konzentration. Bei blankem Stahl neigt die Korrosion dazu, ein Maximum bei einer anfänglichen  $SO_2$ -Konz. von ca. 0,02 g/100 ml anzunehmen; ihre Geschwindigkeit ist ca. 7mal größer als die von Stahl, der einer lokalen städt. Atmosphäre ausgesetzt war. Eine Vorbehandlung durch Phosphatierung vor dem Farbanstrich verbessert die Korrosionsbeständigkeit, bes. wenn der Farbanstrich dünn ist. Ein dicker Phosphatüberzug, welcher Elektrizität nicht leitet u. den Stahl vollständig bedeckt, zeigt eine wesentlich höhere Außenkorrosionsbeständigkeit als blanker Stahl. (J. Iron Steel Inst. 160. 286—94. Nov. 1948. Teddington, Chem. Res. Labor.) 310.6540

**Linde Air Products Co.**, Ohio, übert. von: **John M. Gaines, jr.**, Buffalo, N. Y., V. St. A., *Schmelzbohrverfahren*. Sprenglöcher in Erzen, Gesteinen oder Beton werden mit einer autogenen Brennerflamme hergestellt, der außer dem Sauerstoff-Brenngas-Gemisch gleichzeitig ein pulverförmiger, Metalloxyd-Flußmittel bildender Brennstoff zugeführt wird, welcher mit dem Erz bzw. Gestein eine dünnfl., nach ihrer Erstarrung leicht zerfallende u. aus dem Bohrloch zu entfernende Schlacke bildet. Dieser vorzugsweise 200—300 Maschen feine Brennstoff besteht aus einem Al-Ferromagan (70—90% Mn)-Gemisch mit 50—95 (Gew.-%) Al, z. B. aus je 50 Al u. Ferromangan (82 Mn, 17 Fe, 1 Li). — Das Verf. ergibt gegenüber Preßluftbohrungen höhere Bohrleistungen. (A. P. 2 436 001 vom 17/2. 1943, ausg. 17/2. 1948.) 835.6361

**Linde Air Products Co.**, Ohio, übert. von: **Virgil C. Williams**, Evanston, Ill., V. St. A., *Schmelzbohrverfahren*. Der Sauerstoff-Acetylen-Brennerflamme zum Schmelzbohren von Sprenglöchern in Fe-Erzen, Gesteinen oder Beton wird ein flußmittelbildendes Brennstoffgemisch aus Eisen, Ferrosilicium, Ferromangan, Zirkon- u./oder Mangansilicium mit 0,1—10(%) , vorzugsweise 0,1—5 Al zugeführt. Das Gemisch hat einen Feinheitsgrad von 140—300 Maschen. — Der verhältnismäßig geringe Al-Geh. dieses Gemisches bildet einen feinen Überzug auf den übrigen Bestandteilen u. erhöht damit deren Fließfähigkeit u. Entzündbarkeit. (A. P. 2 436 002 vom 31/12. 1942, ausg. 17/2. 1948.) 835.6361

\* **Jeno Tomoskozy** und **Jeno Goldberger**, *Agglomerieren von eisen- und metallhaltigen Schlammern*. 100 (Gewichtsteile) Schlamm werden mit 10—35 eines Pflanzenstoffes (Laub,

Torf usw.) u. 2—10 Teer oder Bitumen, gegebenenfalls unter Zusatz eines schlackenbildenden Mittels, gemischt u. stückig gemacht. (Ung. P. 138 244, ausg. 2/1. 1948.)

835.6390

\* *Société Française des Charbonnages du Tonkin*, *Metallgewinnung aus oxydischen Erzen*, bes. von Zn aus Galmei ( $2 \text{ZnO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ) oder von Fe-Legierungen mit 2 bis 4,5% C. Ein Gemisch aus Feinerz, Reduktionskohle u. einem Flußmittel wird in verhältnismäßig dünner Schicht in einem beheizten Drehrohrofen red., der so schnell gedreht wird, daß die Charge in ihrer Lage zur Ofenwandung unverändert bleibt. (E. P. 611 800, ausg. 3/11. 1948.)

835.6427

*Revere Copper & Brass Inc.*, übert. von: Frank F. Pollard, Rome, N. Y., V. St. A., *Gewinnung von Zink aus eisenhaltigen Metallabfällen*, bes. Hartzink von der Feuerverzinkung von Eisen. Die geschmolzenen Abfälle läßt man in einen Destillationsofen einfließen, in dem das Metallbad durch Beheizung von oben her, z. B. durch sich quer durch den Ofenraum erstreckende Graphitwiderstände, auf einer Temp. von 930—1100° gehalten wird. Dabei verdampft das Zn, ohne daß die sich ausscheidenden Bestandteile mit hohem Fe-Geh. geschmolzen werden. Die Zn-Dämpfe werden zu fl. Metall kondensiert. Man setzt die Beschickung des Ofens so lange fort, bis der Schmelzraum mit den aus ca. 85% Fe, Rest Zn u. Pb bestehenden ungeschmolzenen Ausscheidungen angefüllt ist. Diese werden dann durch Temperatursteigerung bis auf ca. 1500° geschmolzen u. abgestochen, worauf der Ofen erneut beschickt werden kann. Dadurch, daß man beim Verdampfen des Zn ein Schmelzen der Ausscheidungen vermeidet, so daß sie in dem Schmelzbad zu Boden sinken können, bleibt der Zn-Geh. der Oberflächenschichten des Bades stets hoch. Die Zn-Verflüchtigung wird auf diese Weise nicht beeinträchtigt. Das Zn-Ausbringen beträgt > 90%. (A. P. 2 463 468 vom 6/9. 1945, ausg. 1/3. 1949.)

818.6427

Monroe Sherman, New York, N. Y., übert. von: Joseph F. Polak, Newark, N. J., V. St. A., *Hartlot* besteht aus 35—48(%) Ag, 10—15 Cu, 12—17 Zn, 12—20 Cd, 2,5—20 In. Ein Teil des In kann durch Sn ersetzt werden. Die Legierungen besitzen einen F. zwischen 555 u. 590°. Im Gegensatz zu bekannten Hartloten mit höherem F. lassen sie sich bei Temp. verarbeiten, bei denen eine Schädigung der zu verbindenden Metallteile, bes. wenn es sich um solche mit dünnen Querschnitten handelt, nicht eintreten kann. Im A. P. 2 456 594 sind silberarme Hartlote mit ähnlichen guten Eig. beschrieben, die aus 10—25 Ag, 3—10 Cu, 25—40 Zn u. 30—50 Cd bestehen. Ein Teil des Zn u. Cd (maximal 50%) kann durch Sn u. In ersetzt werden. Die Legierungen, unter denen sich solche mit einem F. von 495—555 befinden, besitzen eine bessere Benetzbarkeit als Legierungen mit geringeren Zn- bzw. Cd-Gehalten. (A. PP. 2 456 593 u. 2 456 594 vom 22/3. 1945, ausg. 14/12. 1948.)

818.6401

*Eastman Kodak Co.*, übert. von: Thomas Alton Hale, Rochester, N. Y., V. St. A., *Flußmittel zum Löten*, die nicht ätzend wirken u. die Elektrizität nicht leiten, bestehen nach A. P. 2 461 154 zu gleichen Teilen aus Benzilsäure u. Kolophonium, die in einem höher-sd. Lösungsm., wie Cyclohexanol, gelöst sind. Beispiele: 1 Teil Benzilsäure, 1 Kolophonium, 3 Cyclohexanol oder 1 Benzilsäure, 3 Kolophonium u. 6 Cyclohexanol. Das letztere Mittel ist dünnflüssiger. Durch Zusatz von 1 Teil Methyl-, Äthyl- oder Isopropylalkohol kann eine weitere Verflüssigung bewirkt werden. Nach A. P. 2 461 155 bestehen Flußmittel zum Löten mit im wesentlichen gleichen Eig. aus gleichen Teilen  $\alpha$ - oder  $\beta$ -Naphthoesäure oder Naphthoesäureanhydrid u. Kolophonium, die in Cyclohexanol, gegebenenfalls unter Zusatz von Alkoholen, gelöst werden. Beispiele: 1 Naphthoesäure, 1 Kolophonium u. 3 Cyclohexanol oder 1 Naphthoesäure, 3 Kolophonium u. 6 Cyclohexanol. (A. PP. 2 461 154 u. 2 461 155, beide vom 31/7. 1945, ausg. 8/2. 1949.)

802.6505

*Union Carbide & Carbon Corp.*, übert. von: Kenneth H. Koopman, Kenmore, N. Y., V. St. A., *Flußmittel zum Schweißen* von Cr-haltigen Fe-Legierungen besteht aus 5 bis 15(%) wasserfreiem Borax, 5—15  $\text{TiO}_2$ , 5—15  $\text{CaO}$ , 35—40  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  u. 35—40  $\text{SiO}_2$ , z. B. 11,5 Borax, 11  $\text{TiO}_2$ , 11  $\text{CaO}$ , 33  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  u. 33,5  $\text{SiO}_2$ . Die Bestandteile der Mischung werden zweckmäßig miteinander geschmolzen u. nach dem Abkühlen fein gemahlen. Bei der Verwendung wird der Schweißstab von Zeit zu Zeit in das Pulver getaucht, das an ihm haftet. Es kann auch mit W. oder Alkohol ein Brei angerührt werden. (A. P. 2 460 988 vom 27/10. 1945, ausg. 8/2. 1949.)

802.6507

Frank E. Browne, Upper Darby, Pa., V. St. A., *Schweißelektrode*. Zum Schweißen von Cu u. Cu-Zn-Legierungen im Lichtbogen wird eine Elektrode verwendet, deren Kern aus einem Draht aus einer Cu-Zn-Legierung (Messing oder Mn-Bronze) mit 20% oder mehr Zn besteht u. einen Überzug folgender Zus. hat: 14(%) lösl. Alkalisilicat, 20 Erdalkalicarbonat, 20 Kryolith, 5 Ce-Erz, 15 Flußspat, 15 C (Graphit, Petroleumkoks, Lampenschwarz) u. 20 eines oder mehrerer Desoxydationsmittel, wie Ferrosilicium, Ferro-

chrom, Ferromangan, Ferromolybdän u. Mn. Dieser Überzug verhindert das Verdampfen des Zn u. ergibt bei einem Kerndraht aus Mn-Bronze eine Schweißauflage mit einer Zugfestigkeit von mindestens 50000 lbs./sq. in. (35,16 kg/mm<sup>2</sup>). (A. P. 2 435 198 vom 5/1. 1945, ausg. 3/2. 1948.) 804.6507

**Indium Corp. of America**, New York, übert. von: **John Robert Dyer** und **Timothy J. Rowan**, Utica, N. Y., V. St. A., *Herstellung elektrolytischer Indiumüberzüge*. Als Bad wird eine wss. Lsg. benutzt, welche wenigstens 20 g/Liter In u. 167 g/Liter SO<sub>3</sub>NH<sub>2</sub>-Anionen enthält u. einen pH-Wert unter 3,5 besitzt. Zur Herst. des Bades werden beispielsweise 65 g NaOH in 700 cm<sup>3</sup> W. gelöst, worauf nach dem Abkühlen in die Lsg. langsam unter Umrühren 207 g HSO<sub>3</sub>NH<sub>2</sub> u. anschließend 57,8 g InCl<sub>3</sub> in Form einer schwach-sauren wss. Lsg. eingetragen werden. Nach Zusatz von 2 cm<sup>3</sup> Triäthanolamin u. 8 g Dextrose wird die Lsg. durch Zusatz von W. auf 1 Liter verd. u. filtriert. Stromdichte 20 Amp./sq. ft. (2,15 Amp./dm<sup>2</sup>). (A. P. 2 458 839 vom 19/4. 1944, ausg. 11/1. 1949.) 834.6517

**Carnegie-Illinois Steel Corp.**, New Jersey, übert. von: **Elmer F. Harris**, Birmingham, Ala., V. St. A., *Elektrolytische Zinnüberzüge*. Als Elektrolyt wird eine wss. Lsg. benutzt, die im Liter 10—60 g Sn, 35—110 g Phenolsulfonsäure (I), 1—9 g Dioxydiphenylsulfon u. 0,0002—0,05 g Diphenylphenylendiamin enthält. An Stelle von I können äquivalente Mengen von H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub>, Benzolsulfonsäure, Kresolsulfonsäure, Chlorbenzolsulfonsäure u. Nitrobenzolsulfonsäure verwendet werden. Der pH-Wert der Lsg. soll 7 nicht übersteigen. Mit Hilfe dieses Elektrolyten lassen sich festhaftende u. dichte Ndd. bei Stromdichten von 20—600 Amp./sq. ft. (2—64,6 Amp./dm<sup>2</sup>) herstellen. (A. P. 2 450 795 vom 5/10. 1945, ausg. 5/10. 1948.) 834.6525

**John H. Hollomon** and **Leonard D. Joffe**, Ferrous Metallurgical Design; Design Principles for Fully Hardened Steel. New York: John Wiley and Sons. 1947. (346 S.) \$ 5,—.

**Herbert Hübner-Dessau**, Hilfsbuch für den Schweißfachmann. Berlin: Arbeitsgemeinschaft d. Fachbuch- u. Fachzeitschriften-Verleger; Wittenberg: Ziemsens. 1949. (VIII + 280 S. m. Abb.) kl. 8° = Deutsche Werkmeister-Bücherei. Gruppe 4, Bd. 5. DM 5,60.

**Max Mauser** und **Wilhelm Handel**, Fräsen und Schleifen. 6. u. 7. Aufl. Hannover: Jänecke. 1949. (168 S. m. 276 Abb.) 8° = Für Fortbildung u. Praxis. Fachb. f. metallgewerb. Berufe. Bd. 109. DM 3,80.

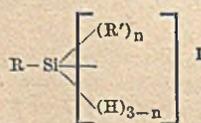
**H. Silman**, Chemical and Electroplated Finishes. London: Chapman & Hall. 1948. (XIII + 414 S.) 30s.

—, Proceedings of the Third International Electrodeposition Conference. London: The Electrodepositors' Technical Society. 1948. (219 S.) 50 s.

## IX. Organische Industrie.

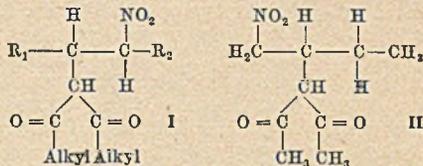
\* **Hamilton McCombie**, **Bernard C. Saunders** und **Charles L. Wheeler**, *Ester von Fluor- und Chlorphosphorsäuren*. Organ. H-Phosphite, HOP(OR)<sub>2</sub> (I), wandelt man unmittelbar durch Chlorierung in die Ester der Chlorphosphorsäure, O:P(OR)<sub>2</sub>Cl (II), um. II führt man durch Erhitzen mit einem anorgan. Fluorid in die Ester der Fluorphosphorsäure, O:P(OR)<sub>2</sub>F (III), über. — Chloriert man 100 (g) I (R = Iso-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>) in einem Eisbad, bis eine gelbe Färbung bestehen bleibt, entfernt das überschüssige Cl<sub>2</sub> durch Einleiten von trockener Luft u. HCl durch Behandlung mit PbCO<sub>3</sub>, so erhält man in 80%ig. Ausbeute II (R = Iso-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>) (IV), Kp.<sub>14</sub> 95°. In ähnlicher Weise kann II (R = C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>), Kp.<sub>17</sub> 92°, (R = sek. C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>), Kp.<sub>0,8</sub> 92—94° u. (R = Iso-C<sub>5</sub>H<sub>11</sub>), Kp.<sub>0,02</sub> 74°, in 87-, 66- bzw. 60%ig. Ausbeute erhalten werden. 298 IV u. 140 NaF in 150 cm<sup>3</sup> Bzl. 3,5 Stdn. unter Rühren am Rückfluß erhitzt, ergeben nach dem Entfernen des Lösungsm. in 90%ig. Ausbeute III (R = Iso-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>), Kp.<sub>16</sub> 73°. In ähnlicher Weise kann erhalten werden III (R = C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>), Kp.<sub>25</sub> 76—77°; (R = sek. C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>), Kp.<sub>0,8</sub> 62—64°; (R = Iso-C<sub>5</sub>H<sub>11</sub>), Kp.<sub>23</sub> 135—138°; (R = (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CHCH<sub>2</sub>CH(CH<sub>3</sub>)), Kp.<sub>2,7</sub> 102—103°; (R = C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>O<sub>2</sub>CCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), Kp.<sub>0,6</sub> 126—128° u. [R = (ClCH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CH], Kp.<sub>1</sub> 165—168°. I (R = Iso-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>), Kp.<sub>14</sub> 79°, Kp.<sub>15</sub> 80°, Kp.<sub>16</sub> 81°, Kp.<sub>17</sub> 82,5°, erhält man mit einem oder ohne ein Lösungsm. aus Isopropylalkohol u. PCl<sub>3</sub>. I (R = C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>O<sub>2</sub>CCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), Kp.<sub>0,2</sub> 135° u. (R = sek. C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>), Kp.<sub>15</sub> 111°, erhält man aus PCl<sub>3</sub> u. CH<sub>3</sub>CH(OH)CO<sub>2</sub>C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> bzw. sek. Butylalkohol. (E. P. 601 210, ausg. 30/4. 1948.) 813.503

**General Electric Co.**, übert. von: **Robert N. Meals**, Memphis, Tenn., V. St. A., *Alkylierte Silane* der allg. Zus. I, worin R u. R' Alkyl, Aryl, Alkaryl oder Aralkyl u. n mindestens 1 u. nicht mehr als 3 bedeutet, erhält man durch Umsetzen von LiR u. einer Verb. der allg. Zus. (R')<sub>n</sub>SiH<sub>(4-n)</sub> in einem Dialkyläther, z. B. Diäthyläther. — 113 (Teile) Triäthylsilan, (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>SiH (II), Kp.<sub>755</sub> 109° u. 40n-Propyllithium in ca. 900 Ae. erhitzt man unter kräftigem Rühren in einer N<sub>2</sub>-Atmosphäre unter Rückfluß, entfernt den während der Rk. entstandenen Nd. von Li-Hydrid durch Filtrieren, versetzt das Reaktionsgemisch mit 500 W., trennt die wss. von der äther. Schicht, wäscht u. trocknet die Ätherschicht u. unterwirft die er-



haltene Fl. der fraktionierten Destillation. Man erhält 97 (ca. 75% der Theorie) an *Triäthylpropylsilan*, Kp.<sub>752</sub> 169,8°, D.<sup>25</sup> 0,809, n<sup>25</sup> = 1,4247. In ähnlicher Weise erhält man aus 151 II u. 83n-Butyllithium in 1430 Ae. in 58%ig. Ausbeute *Triäthylbutylsilan*, Kp.<sub>758</sub> 191,2°, D.<sup>28,8</sup> 0,780, n<sup>28,8</sup> = 1,4322, u. aus 170 II u. 124 Phenyllithium in 715 Ae. in 81%ig. Ausbeute *Triäthylphenylsilan*, Kp.<sub>762</sub> 236,5°, D.<sup>26,3</sup> 0,883, n<sup>26,3</sup> = 1,4990. (A. P. 2444784 vom 1/3. 1946, ausg. 6/7. 1948.) 813.573

**Carl T. Bahner**, Jefferson City, Tenn., V. St. A., *Herstellung von β-Diketonen*. Formel I, worin R<sub>1</sub> H, Alkyl- oder Aryl u. R<sub>2</sub> H oder Alkyl bedeuten. Durch Behandlung von 0,92 (Teilen) Na mit 20 Acetylaceton in 30 wasserfreiem Dioxan wird Natriumacetylaceton erhalten, dem 20,2 1-Nitro-1-buten in sehr kleinen Portionen unter Rühren zugegeben werden, wobei die Temp. auf 33 bis 38° gehalten wird. Die Zugabe erfordert ca. 1 Stunde. Dann wird die Mischung ½ Stde. stehengelassen, auf 5° abgekühlt u. mit Eisessig angesäuert. Das erhaltene Rohprod. wird mit W. gewaschen, niedrigsd. Bestandteile werden durch Erhitzen auf 100° bei 20 mm Druck entfernt. Bei der Dest. werden 12 Teile 3-(1-Nitromethylpropyl)-2,4-pentandion, F. 114—120° bei 2 mm Druck erhalten. Ein Teil dieser Fraktion wird durch Behandeln mit Kupferacetat in 30%ig. A. in das Kupferderiv. umgewandelt. Ein weiterer Teil der Fraktion wird durch Dest. gereinigt u. weist einen Brechungsindex n<sub>D</sub><sup>20</sup> 1,466 u. eine D<sup>25</sup><sub>4</sub> 1,115 auf. Das Prod. hat nebenst. Zusammensetzung II. (A. P. 2447626 vom 13/6. 1945, ausg. 24/8. 1948.) 800.627



**Hercules Powder Co.**, Wilmington, Del., übert. von: **Bayard T. Lamborn**, Matawan, N. J., V. St. A., *Alkali- und Erdalkalisalze niedriger halogenierter Fettsäuren* erhält man sofort in trockener pulveriger Form, wenn man eine kryst. halogenierte Fettsäure mit 2—4 C-Atomen, z. B. Monochloressigsäure (I), mit einem kryst. Alkali- oder Erdalkalisalz, z. B. Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, NaHCO<sub>3</sub>, u. MgCO<sub>3</sub>, in stöchiometr. Mengen mischt. — Mischt man 167 (Teile) trockenes Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> ¾ Stdn. mit 294 I, so entsteht bei geringer Wärmeentw. ein trockenes pulverförmiges Natriumchloracetat (II) mit einem H<sub>2</sub>O-Geh. von ca. 7%. — Mischt man 16,8 trockenes NaHCO<sub>3</sub> u. 18,8 I, so erhält man ein II, das für den Gebrauch trocken genug ist, jedoch eine schwache Neigung zum Verbacken zeigt. — Mischt man 49 kryst. MgCO<sub>3</sub> (24,5% Mg), 106 kryst. Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> u. 280 I, so erhält man ein trockenes pulverförmiges Gemisch von Mg-Chloracetat u. Na-Chloracetat. — 2 weitere Beispiele. (A. P. 2446233 vom 20/11. 1946, ausg. 3/8. 1948.) 813.6144

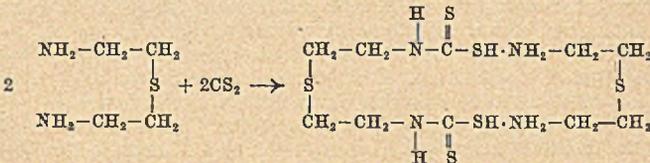
**E. I. du Pont de Nemours & Co.**, übert. von: **Thomas Aven Ford**, Wilmington, Del., V. St. A., *Verfahren zur Herstellung von α,α-Diacyl-β-chlorpropionsäuren*. CO wird unter Druck u. in Ggw. einer hydratisierten starken Säure als Katalysator [BF<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>O)X, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>(H<sub>2</sub>O)X, H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>(H<sub>2</sub>O)X] mit einer organ. Äthylenverb. nebenst. Formel, wo X = Cl, Br, F, J, R = H oder ein einwertiges KW-stoff-Radikal u. R' ein einwertiges KW-stoff-Radikal ist. Z. B. wird ein mit Silber belegtes Hochdruck-Reaktionsgefäß, das mit einem Rüttelmechanismus ausgestattet ist, bis zu 25% seines Vol. mit 103,8 Teilen Bortrifluoridhydrat (BF<sub>3</sub>·2H<sub>2</sub>O) gefüllt. Das Gefäß wird geschlossen, mit einer Lieferquelle für CO verbunden u. bei 500 at mit diesem Gas unter Druck gesetzt. Der Rüttelmechanismus wird in Gang gesetzt u. die Temp. steigt auf 100° an mit einem sich ergebenden Druck, ansteigend bis zu 570 at. Die Temp. wird bei 100—102° mittels der ablaufenden Rk. gehalten. Es wird Metallychlorid eingeführt (40 Teile pro Stde., Zeitdauer ca. 1½ Stdn.). Der Gesamtbetrag des eingeführten Metallychlorids beträgt ca. 59 Gewichtsteile. In dieser Zeit hat der Druck eine Höhe von 750 at erreicht. Während der folgenden 2 Stdn., in denen die Rk. ihren Fortgang nimmt ohne weitere Zufuhr von Metallychlorid, fällt der Druck auf 720 at ab, während der folgenden 6,5 Stdn. bleibt er so konstant. Nach dieser Gesamtreaktionszeit von ca. 10 Stdn. wird das Reaktionsgefäß auf 25° abgekühlt, überschüssiges CO wird entfernt. Die fl. Reaktionsprod. werden aus dem Reaktionsgefäß entnommen, mit W. verd. u. dampfdestilliert. Der Rückstand enthält ein trübes Öl im Betrag von ca. 4,5 Teilen. Das Destillat enthält 3 Teile eines alkaliumlös. Öles u. 74 Teile dampfflüchtige Säure, mäßig lösl. in W., die durch Ätherextraktion isoliert wird. Ca. 96% dieser Säure ist α,α-Dimethyl-β-chlorpropionsäure. (A. P. 2449163 vom 12/8. 1946, ausg. 14/9. 1948.) 800.646

**Celanese Corp. of America**, Delaware, übert. von: **Samuel Aaron Miller** und **Walter Henry Groombridge**, Spondon b. Derby, England, *Herstellung von α,β-ungesättigten Säuren und ihren Nitrilen und Estern* aus Verb. der allg. Formel R<sub>1</sub>R<sub>2</sub>C(OH)·CHR<sub>3</sub>R<sub>4</sub>, worin R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub> u. R<sub>3</sub> gleich H oder ein niedermol. Alkylrest ist u. R<sub>4</sub> eine Nitril-, Carboxyl-

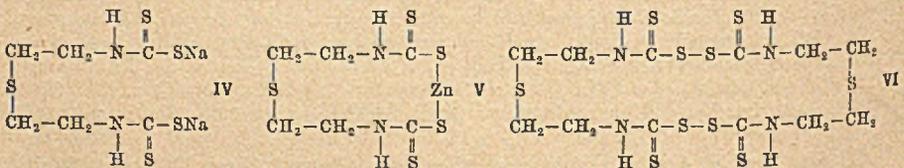
oder veresterte Carboxylgruppe darstellt. Diese Verb. wird im Gemisch mit wenigstens einer äquimol. Menge Essigsäure u. einer kleinen Menge eines Veresterungskatalysators unter Rückfluß erhitzt. Dabei bildet sich der Essigsäureester, welcher sich beim Erhitzen in Essigsäure u. in eine Verb. der allg. Formel  $R_1R_2C:CR_3R_4$  zersetzt. — *Äthylencyanhydrinacetat* wird in einem Kupferrohr auf 520—550° erhitzt. Dabei entsteht *Acrylsäurenitril*. (A. P. 2 452 672 vom 13/10. 1944, ausg. 2/11. 1948. E. Prior. 11/11. 1943.) 808.657

**E. I. du Pont de Nemours & Co.**, Wilmington, Del., übert. von: **William F. Gresham**, Wilmington, Del., V. St. A., *Herstellung von Atherestern*. Im wesentlichen werden Verb. der allg. Formel  $(RO)_2CR_3CXYCOOR$ , wo R eine Alkyl- oder Arylgruppe u.  $R_1, X$  u.  $Y$  H, Alkyl- oder Arylgruppen bedeuten. Man setzt eine Rk. zwischen Ketenen u. Orthoaliphat.-Carbonsäureester in Ggw. eines Säurekatalysators an:  $(C_2H_5O)_2CH + CH_2C = O \rightarrow (C_2H_5O)_2CHCH_2COOC_2H_5$  Orthoameisensäureäthylester in Rk. mit Keten ergibt Äthyl-3.3-diäthoxypropionat. Z. B. werden Ketendämpfe (ca. 0,6 Mol) während 1,5 Stdn. durch eine Mischung von 33,2 g Orthoameisensäureäthylester u. 0,9 g Borfluorid (aufgelöst unter 0°) unter Rühren bei einer Temp. unter 0° geleitet. Trockenes Natriumbicarbonat (3 g) wird zugefügt. Das erhaltene Gemisch wird filtriert u. die Filtrate werden bei red. Druck destilliert. Man erhält 21,9 g *Diäthoxypropionat*, Kp. <sub>1,5</sub> 58,5°, das sind 51,5% Ausbeute. Es ist lösl. in W. u. den gewöhnlichen organ. Lösungsmitteln u. hat  $D^{25} = 1,4088$ . Die Identität wird bestätigt durch die VZ. (305,4, 306,6, theor. 295) u. die Gesamtcarbonylzahl (293,8, 293,7, theor. 295). Solche Alkoxy-substituierten Ester sind schätzbare Lösungsmittel u. Plastifizierungsmittel zum Gebrauch in den plast. u. verwandten Künsten u. sind gleichfalls geeignet als Mittel zur Herst. von wertvollen organ. Verbindungen. (A. P. 2 449 471 vom 1/11. 1946, ausg. 14/9. 1948.) 800.678

**B. F. Goodrich Co.**, New York, N. Y., übert. von: **Roger A. Mathes**, Akron, Ohio, V. St. A., *Salze von Dithiocarbaminsäuren*. Man setzt  $CS_2$  (I) in Ggw. eines Alkalimetallhydroxyds mit einem Aminoalkylsulfid (II) zu einem Alkalimetallsalz der Dithiocarbaminsäure, aus dem dann gegebenenfalls andere Derivv. hergestellt werden können, um, oder setzt I mit einem Überschuß an II zu einem Aminoalkylsulfidadditionsprod. der Dithiocarbaminsäure um. Diese Salze u. Additionsprod. können im Gegensatz zur freien Säure, die unbeständig ist, ohne Zers. leicht abgetrennt werden. — Die neuen Verb. können als *Schädlingsbekämpfungsmittel*, *Mittel gegen Pilzbefall*, vor allem aber als *Vulkanisationsbeschleuniger* verwendet werden. — Versetzt man eine Lsg. von 13,6 g  $CS_2$  in 100 cm<sup>3</sup> Bzl. langsam mit einer Lsg. von 18 g 2.2'-Diaminodiäthylmonosulfid (III) in 100 cm<sup>3</sup> Bzl., so findet die exotherme Rk. sofort statt. Die Reaktionstemp. wird mit einem Eisbad unter 30° gehalten. Die entstandene unlösl. Substanz zeigt die Eigg. eines Dithiocarbamats u. scheint ein Salz des Diaminodiäthylmonosulfids der Diäthylenmonosulfid-bis-(dithiocarbaminsäure) zu sein, das auf folgende Weise entsteht



Die Salzbdg. kann auch in offener Kette von unbestimmter Länge vor sich gehen u. führt dann zu amorphen Produkten. Nach der Entfernung der nicht umgesetzten Verb., Waschen mit Hexan u. Trocknen erhält man 27 g (92%ig. Ausbeute) eines wasserlöslichen Harzes (IIIa). — Aus 24 (g) III in 140 W. u. einem Gemisch von 40  $CS_2$ , 17 NaOH u. 150 W. erhält man das diäthylenmonosulfid-bis-(dithiocarbaminsäure) Na der Zus. IV. Durch Umsetzen von IV mit einer  $ZnCl_2$ -Lsg. erhält man in 93,5%ig. Ausbeute das Zinksalz V. Durch Umsetzen einer wss. IV-Lsg. mit einer wss. Ammoniumpersulfat-Lsg. erhält man in 75%ig. Ausbeute einen weißen amorphen Nd. der Zus. VI. Die erhaltenen

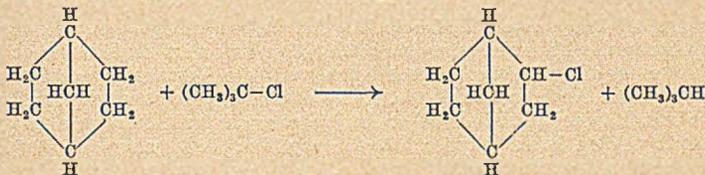


Verb. werden in Mengen von 0,5—5% als Vulkanisationsbeschleuniger zugesetzt. — 3 Beispiele erläutern die günstige Wrkg. von IIIa, V u. VI als Vulkanisationsbeschleuniger. (A. P. 2 444 660 vom 10/3. 1945, ausg. 6/7. 1948.) 813.1074

**Monsanto Chemical Co.**, St. Louis, Mo., übert. von: **William S. Emerson** und **Victor E. Lucas**, Dayton, Ohio, V. St. A., *Trennung von Benzoesäure und Acetophenon*. Beide Stoffe sind in Äthylbz. gelöst u. werden nach Erwärmen auf etwa 100° langsam in einen Kolben fließen gelassen, der im Ölbad auf 225° gehalten wird. Die bei einem Druck von 450—500 mm dest. Dämpfe bestehen aus Acetophenon u. Äthylbenzol. Die Benzoesäure verbleibt im Kolben. Einzelangaben u. Abb. über den Laboratoriumsprozeß u. über das Verf. im Großen. (A. P. 2 453 423 vom 3/3. 1945, ausg. 9/11. 1948.) 823.1614

**General Aniline & Film Corp.**, New York, N. Y., **Enno Wolthnis**, Cranford, und **Henry M. Shafer**, Westfield, N. J., V. St. A., *Herstellung aromatischer Oxy-carbonsäuren* durch Rk. eines K-Phenolats, suspendiert in Halogenbz., mit CO<sub>2</sub> bei 150—200° u. 45—120 lbs/sq.in. Druck. Einzelbeispiele für die Herst. von 2-Oxycarbazol-3-carbonsäure, 3'-Oxy-7.8-benzocarbazol-2'-carbonsäure, 2-Oxydiphenylenoxyd-3-carbonsäure u. 5-Amino-1-oxy-2-naphthoesäure. Bei Isomeren der 2.1 u. 2.3-oxyaromat. Carbonsäure wird letztere aus dem Gemisch durch Aussalzen mit K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> isoliert. Als Lösungsm. dient o-Dichlorbenzol. (A. P. 2 453 105 vom 15/11. 1945, ausg. 2/11. 1948.) 823.1658

**Universal Oil Products Co.**, Chicago, übert. von: **Louis Schermerling**, Riverside, Ill., V. St. A., *Behandlung von Bicycloparaffinen*. Man stellt ein monohalogeniertes Bicycloparaffin durch Umsetzen eines Alkylhalogenids mit einem Bicycloparaffin in Ggw. eines FRIEDEL-CRAFTSschen Katalysators her. Die Umsetzung verläuft z. B. mit Bicyclo-(2.2.1)-heptan (I) u. tert. Butylchlorid (II) zum 2-Chlorbicyclo-(2.2.1)-heptan (2-Chlor-norcamphan) (III) entsprechend der Gleichung:



Ein Gemisch von 52 (g) I, 52 II u. 25 n-Pentan versetzt man mit 6AlCl<sub>3</sub>, kühlt auf -78°, gibt weitere 6AlCl<sub>3</sub> hinzu, rührt u. läßt die Temp. langsam bis auf -5° u. dann noch innerhalb ½ Stde. bis auf +5° ansteigen. Man dekantiert das fl. Prod. von dem roten braunen Schlamm u. wäscht, trocknet u. dest. die Flüssigkeit. Man erhält in 23%ig. Ausbeute III, Kp.<sub>20</sub> 61—62°, F. -5°, n<sub>D</sub><sup>20</sup> = 1,4832. Durch Erhitzen von III mit W. u. MgO auf 240° erhält man β-Norcamphanol u. als Nebenprod. dieser Hydrolyse Norcamphanyläther, F. 66—67°, Kp. 245—250°. Erhitzt man III mit CH<sub>4</sub> u. MgO auf 200°, so erhält man 2-Methoxybicyclo-(2.2.1)-heptan, Kp.<sub>77</sub> 50°, n<sub>D</sub><sup>20</sup> = 1,562. — 3 weitere Beispiele. (A. P. 2 448 156 vom 27/4. 1944, ausg. 31. 8. 1948.) 813.2142

**United States of America, Secretary of Agriculture**, übert. von: **Chessie E. Rehberg**, Philadelphia, und **Charles H. Fisher**, Abington, Pa., V. St. A., *Furfurylacrylat* (I) erhält man durch Erhitzen von Methylacrylat (II) u. Furfurylalkohol (III) in Ggw. einer katalyt. Menge von Al-tert.-Butylat (IV) u. eines Polymerisationsinhibitors. — 98 (Gewichtsteile) III, 258 II, 10 p-Phenylendiamin u. 5 gepulvertes IV löst man durch Erwärmen auf dem Wasserbad u. erhitzt dann ca. 10 Stdn. unter ständigem Abdest. bei 120°, wobei die Temp. an der Spitze der Fraktionierkolonne beim oder in der Nähe des Kp. des bin. azeotrop. CH<sub>4</sub>-Methylacrylatgemisches (62°) liegt. Geht kein CH<sub>4</sub> mehr über, so wird das überschüssige II abgetrieben u. I unter vermindertem Druck destilliert. I, Kp.<sub>16</sub> 93°, D.<sub>20</sub> 1,1125, n<sub>D</sub> = 1,4800, wird in einer Ausbeute von 86% der Theorie erhalten. Monomeres I, eine farblose bewegliche Fl., kann mit Hitze, Licht u. bzw. oder Katalysatoren polymerisiert werden. Geeignete Katalysatoren sind bes. Peroxyde, Ozonide, O<sub>2</sub> oder O<sub>3</sub>. In Ggw. oder Abwesenheit von Lösungs- oder Verdünnungsmitteln kann die Polymerisation bei Temp. von 50—100° durchgeführt werden. Bei Copolymerisationen, z. B. mit II, verursachen schon geringe Mengen von I, z. B. 5% u. weniger, wesentliche Änderungen des erhaltenenen Prod., das verhältnismäßig unlös. in den gewöhnlichen organ. Lösungsmitteln sowie härter u. zäher ist als das II-Polymere. Die Polymeren von I u. bes. seine Copolymeren mit anderen polymerisierbaren Verb. können für die verschiedensten Zwecke ausgedehnte Verwendung finden. Die Herst. von Copolymeren von I mit II wird in 2 Beispielen beschrieben. (A. P. 2 433 866 vom 27/12. 1943, ausg. 6/1. 1948.) 813.2862

## X. Färberei. Organische Farbstoffe.

**W. Seidenfaden**, *Rapidfarben*. Überblick über die Entw. der Diazotate (Syn- u. Antiform) sowie über deren Einführung u. Verwendung in der Farbstoffindustrie. Bes. eingegangen wird auf die Rapidechtfarbstoffe u. die Rapidazotfarbstoffe. Verhalten, Eigg.

u. Verwendung dieser Farbstoffgruppen werden beschrieben. Erwähnt wird auch das Neocotonverf. der CIBA, das weitgehend an die Indigosole erinnert. Hierbei werden fertige Pigmentfarbstoffe der Naphthol AS-Reihe durch Ankondensierung gewisser Verb. in eine wasserlös. Form gebracht. Nach dem Aufbringen auf die Faser werden durch eine alkal. Nachbehandlung die wasserlös. machenden Reste abgespalten, wobei der Farbstoff in unlös. Form fixiert wird. — Formelbilder. (Textil-Praxis 4. 185—87. April 1949.) 104.7020

**Rudolf Mönch**, *Die Diazofärberei*. Einleitend weist Vf. auf die große Bedeutung u. die prakt. Vorteile der Diazofärberei hin u. behandelt dann anschließend die Theorie des Diazotierens u. Kuppelns. (Dtsch. Textilgewerbe 1. 50—53. März 1949.) 104.7020

**Kurt Scholl**, *Praktische Winke für die Herstellung von Filmdruckschablonen*. Vf. behandelt einleitend die Vorteile des Vorlackierverf. zur Herst. von Filmdruckschablonen, wozu Gelatine bzw. Fischleim erforderlich ist. Der Mangel an diesen Stoffen führte dazu, daß Verff. ausgearbeitet wurden, bei denen Kunststoffpräpp., die durch Zusatz von Ammoniumbichromat lichtunempfindlich gemacht werden, zur Beschichtung von Seiden- oder Bronzegazen herangezogen wurden. Ein für diese Zwecke geeigneter Lack ist der von den Höchster Farbwerken in den Handel gebrachte „Schablonlack N farblos“. Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich eingehend mit der Herst. von Filmschablonen mit diesem Lack. Genaue Einzelheiten hinsichtlich der Anfertigung der Filmschablonen finden sich im Original. (Textil-Praxis 4. 190—92. April 1949. Farbwerke Höchst, Druckereilabor.) 104.7020

**G. Torinus**, *Beiträge zum Filmdruck*. Die Arbeit beschäftigt sich mit der kolorist.-chem. Ausführung des Filmdrucks, wobei auch einige damit im Zusammenhang stehende techn. Hinweise gegeben werden. Beschrieben wird die Verfahrenstechnik der Rapidecht-, Rapidogen- u. Anthrasolfarbstoffe. Es konnte u. a. gezeigt werden, daß auch ohne zu dämpfen mit Rapidechtfarbstoffen u. Anthrasolen eine reichhaltige Skala von Farbtönen erhalten werden kann. Ferner hat sich ergeben, daß sich nicht nur Rapidecht-, sondern auch Rapidogenfarbstoffe neben u. mit Anthrasolen ohne Säuredämpfung drucken lassen. Weitere Einzelheiten drucktechn. Natur finden sich im Original. (Mel-liand Textilber. 30. 202—05. Mai 1949. Bad Soden/Taunus.) 104.7020

\* **Shreeram Ganesh Bedekar und Krishnasami Venkataraman**, *Anthrachinonfarbstoffe*. 3 (Teile) 2,4-Dichlor-1-aminoanthrachinon in 30 Amylalkohol erhitzt man unter Rückfluß mit 5 p-Toluidin, 1 wasserfreiem  $\text{CH}_3\text{COONa}$ , 0,05 wasserfreiem  $\text{CuSO}_4$  u. 0,05 Cu-Bronze, bis die Umsetzung beendet ist. Das Lösungsm. wird dann durch Dampfdest. entfernt, der Rückstand durch Waschen mit einem heißen, niedrigsd. organ. Lösungsm., z. B. 40 A., gereinigt u. durch Behandeln mit 5  $\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  bei 100° sulfoniert. Man erhält einen blauen Wollfarbstoff. (Ind. P. 34 210, ausg. 14/1. 1948.) 813.7059

**Allied Chemical & Dye Corp.**, New York, übert. von: **Alvin J. Sweet**, East Aurora, N. Y., V. St. A., *Anthrahydrochinon-2-carbonsäure* (I) erhält man in leicht filtrierbarer, dichter u. einer der Luftoxydation weniger unterliegenden Form, wenn man Anthrachinon-2-carbonsäure (II) unter Rühren in wss. Phase mit einer Hydrosulfit-Lsg. bei pH-Werten von 0,1—4,5 u. Temp. von 50—70° red., wobei die II-Menge zweckmäßig 3—10% der Wassermenge beträgt. — Ein Gemisch von 100 (Teilen) II u. 1650 W. erhitzt man unter Rühren auf ca. 60° u. versetzt die Aufschlammung in einem Zeitraum von ca. 1 Min. mit 50 wasserfreiem Na-Hydrosulfit. Der pH-Wert der Lsg. beträgt dabei 4,2. Die weiße Farbe der Aufschlammung geht über Braun in ein grünstichiges Schwarz am Ende der Hydrosulfitzugabe über. Man kühlt dann, filtriert die Aufschlammung u. wäscht den Filterkuchen mit 200 Wasser. Filtrieren u. Waschen ist in 1 Min. beendet. Das Gewicht des (98 I enthaltenden) feuchten Filterkuchens beträgt nur ca. 290 Teile. — 2 weitere Beispiele. (A. P. 2 445 699 vom 9/10. 1946, ausg. 20/7. 1948.) 813.7059

**A. Je. Schapiro**, Nitrocellulose- und Wasserfarben (Für Leder) 2. Aufl. M.-L. Gislsgrom. 1948. (416 S.) 20 Rbl. [in russ. Sprache].

## XI. Farben. Anstriche. Lacke. Harze. Plastische Massen.

**W. Schlick**, *Über die Sorption von Sauerstoff durch trocknende Öle, Öllacke und Sikkative bei ihrem Lagern*. Alle fetten Öle geben nach WOLFF, EIBNER, SCHEIBER u. a. vor der Verfilmung die Peroxydation. Die  $\text{O}_2$ -Aufnahme ist als typ. Sorptionsvorgang das erste u. wesentliche Moment des Trockenvorganges. Der prim. u. konstante Vorgang ist immer die Konzentrationsänderung an der Grenzfläche. An Gewichtsveränderungen von Leinöl in Schichthöhen von 1,8 cm zeigt Vf., daß Rohleinöl infolge des Wasserverlustes wesentlich langsamer als Lackleinöl an Gewicht zunimmt. Bei Lichtabschluß geht der Vorgang

der Sorption sehr langsam vor sich. In 130 Tagen hatten 100 g Lackleinöl rund 590 bzw. 570 cm<sup>3</sup> O<sub>2</sub> aufgenommen. Zunächst Umwandlung in Isokoll., die nicht mehr in Leinöl lös. sind, also Oleogeale, dann an der Oberfläche Bldg. von Dermatogelen. Bei Lichtzutritt erfolgt wohl infolge der Peroxydbldg. ein Bleichen des Öles, erst dann setzt eine rasche O<sub>2</sub>-Aufnahme ein unter Zunahme der Viscosität des Öles: koll. Sorptionskatalyse. Das Leinöl wird zunächst zum Isokoll.; bei weiterer O<sub>2</sub>-Zuführung verläuft die Sorption im koll. Gebiet energischer u. führt zur Bldg. eines Oleogeles u. zur Hautbldg., dem Dermatogel. Bei Firnissen spielt sich die Sorption von vornherein im koll. Gebiet ab. Lichtaktivierte Öle trocknen nur dadurch rascher, weil sie durch O<sub>2</sub>-Sorption aktiviert sind. Vf. empfiehlt das Lagern der Öle in offenen, niedrigen Tanks unter Glasbedeckung. Aus solchen Ölen hergestellte Firnisse trocknen hart u. ohne nachzukleben im Gegensatz zu Firnissen aus Ölen, die dem Licht u. der O<sub>2</sub>-Sorption wochenlang entzogen sind. Verh. von Standöllsgg.: Nachdicken infolge der O<sub>2</sub>-Sorption (nicht zu verwechseln mit dem Eindicken mit bas. Pigmenten!). Zunächst Gewichtszunahme durch Oxydation, dann Abnahme durch Benzinverlust. Öllacke verhalten sich ähnlich. Die O<sub>2</sub>-Sorption spielt also beim Reifen eine große Rolle. Trockenstoffsgg. nehmen besonders beachtliche O<sub>2</sub>-Mengen auf, die zu einem Ausscheiden der Resinate führen kann. (Lack- u. Farben-Chem. [Däniken] 2. 222—30. Sept./Okt. 270—75. Nov./Dez. 1948.) 340.7094

**N. G. Goloschkewitsch**, *Der Einfluß der Klebrigkeit von Druckfarben auf ihre Eigenschaften*. Vf. führt die Klebrigkeitsbest. nicht mehr mit einer stets gleichen Gewichtsmenge aus, sondern mit einem konstanten Vol. von 0,6 cm<sup>3</sup>. Das Optimum der nach der Haftdauer einer kleinen Walze auf einer geneigten Fläche bestimmten Klebrigkeit liegt bei 5—15 Sek. (Полиграфическое Производство [Polygraph. Betrieb] 1948. 27. Jan.) 185.7104

**Reinhard Hebermehl**, *Isocyanate als Lackrohstoffe*. Diisocyanate setzen sich mit zwei funktionellen Alkoholen zu linearen Polyurethanen um; bei dem Zusatz von drei- u. mehrfunktionellen Alkoholen tritt Vernetzung ein. Für Lackzwecke findet am meisten Anwendung ein Gemisch von 1-Methyl-2,4-phenylendiisocyanat mit 1-Methyl-2,6-phenylendiisocyanat (Desmodur T). Die aliphat. Diisocyanate reagieren im allg. träger als die aromat. gleicher Molekülgröße. Die Rk. läßt sich durch Katalysatoren wie tert. Amine, einige Phenole, W. beschleunigen. Flüchtige Diisocyanate lassen sich dadurch handlicher gestalten, daß man sie im Überschuß mit einer polyfunktionellen Oxyverb. umsetzt, so daß sie nur mit einer NCO-Gruppe gebunden sind u. die andere noch für weitere Umsetzung frei ist (Desmodur TH). Isocyanate sind auch geeignet, bei höherer Temp. allein zu polymerisieren. Diese bereits von A. W. V. HOFMANN erkannte Rk. kann für die Lackindustrie von Bedeutung werden. Als Reaktionspartner der Desmodure werden nicht-modifizierte Alkydharze, die „Desmophene“ verwandt. Als Lösungsm. kommen Ester u. Ketone, als Verschnittmittel aromat. KW-stoffe in Betracht. Freiheit von W., OH- u. COOH-Gruppen enthaltenden Stoffen ist Voraussetzung. Die wichtigsten Pigmente können angewandt werden; bas. beschleunigen die Filmbildung. Die Aufstriche sind durch große Fülle u. Glanz, hervorragende Haftfestigkeit, große Oberflächenhärte, große Geschmeidigkeit u. hervorragende elektr. Eig. gekennzeichnet. Die chem. Beständigkeit ist im allg. gut, doch dürfen höchste Anforderungen an Säure- u. Laugenfestigkeit nicht gestellt werden. KW-stoffe u. Chlor-KW-stoffe greifen nicht an, Alkohole u. zum Teil auch organ. Säuren quellen. Derivv. der Cellulose, wie Nitrocellulose, Phenolharze u. Naturstoffe, die Aminogruppen enthalten, reagieren mit Isocyanaten. Bei Leinölzusatz bewirken die Isocyanate die Bindung der bei der Verfälmung auftretenden OH- u. COOH-Gruppen, wodurch die Quellfähigkeit der Filme herabgesetzt wird. Trocknende Öle mit hoher SZ. werden durch den Zusatz von Isocyanaten verträglich mit bas. Pigmenten. Stellt man durch Umsetzung eines mehrfunktionellen Alkoholes mit Leinöl Di- u. Monoester her u. bringt sie mit Isocyanaten in Rk., so kommt man zu den „Urethanölen“, die den Alkydharzen nahestehen, doch niedriger viscos hergestellt werden können. (Farben, Lacke, Anstrichstoffe 2. 123—28. Aug. 1948.) 340.7116

**C. P. A. Kappelmeier**, *Die Bedeutung der Chemie für die Entwicklung der modernen Lackindustrie*. Chemie der trocknenden Öle. Trocknende Öle bzw. ihre Fettsäuren haben drei reaktionsfähige Gruppen: 1. Das ungesätt. Zentrum, 2. die Carboxylgruppe u. 3. die Methylengruppe am Kohlenstoffatom 2 neben der Carboxylgruppe. Zu 1: Rk. mit Alkylphenolharzen (HÖNEL) unter Chromanringbldg. (HULTSCH), Anlagerung von Maleinsäureanhydrid gegebenenfalls mit nachfolgender Veresterung mit mehrfunktionellen Alkoholen unter Bldg. von Derivv. des Bernsteinsäureanhydrides, Addition von Styren oder Polystyren. Zu 2: Alkydharze. Behandlung mit Pentaerythrit oder Dipentaerythrit. Veresterung der Säuren mit Allylalkohol (A. P. 2 228 365 u. Holl.P. 119 360). Wesentlich ist hier die Schaffung der Vinylgruppe. Urethanöle (vgl. vorst. Ref.). Ver-



wobei (C) die Konz. des Katalysators, (r) die Konz. des Verzögerers u. n = 1 ist. Der Wert n = 1 wurde nur annäherungsweise, aber nicht vollkommen erreicht. m-Dinitrobenzol ist in alkal. u. sauren Medien als Verzögerer nahezu gleich wirksam. Es wirkt als Kettenbrecher u. reduziert das Mol.-Gew. des gebildeten Polymeren. Aus der Geschwindigkeit, mit der es verschwindet, wird geschlossen, daß es nicht als Co-Monomeres wirkt, sondern daß es mit anwachsenden polymeren Ketten reagiert, um so Addukte von Radikalen zu bilden, die zu weiterer Kettenbildung nicht fähig sind. 3,5-Dinitrobenzoesäure ist bei p<sub>H</sub> 10 ein sehr unwirksamer Verzögerer, aber die freie Säure wird bei p<sub>H</sub> 1 ebenso wirksam wie m-Dinitrobenzol. Das Verh. von wasserlös. u. öllösl. Verzögerern wird auf Grund der Stellen, an denen die Aktivierungs- u. Bildungsreakt. stattfinden, erklärt. (J. Amer. chem. Soc. 70. 791—99. Febr. 1948. Minneapolis, Minn., Univ. School of Chem.) 410.7186

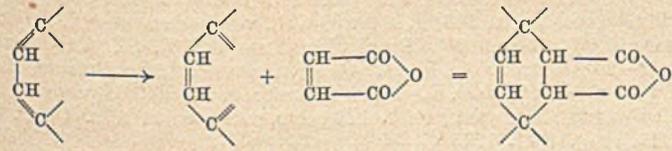
**J. W. Breitenbach und H. P. Frank, Über osmotische und Quellungsgleichgewichte von Polystyrol.** Bei Hochpolymeren ist außer der energet. bedingten Mischbarkeit noch eine andere dann möglich, wenn zwischen den Fadenmoll. chem. Bindung vorhanden ist (Vernetzung). Diesen Stoffen fehlt die vollständige Löslichkeit, sie können, ihrem Vernetzungsgrad entsprechend, nur beschränkte Mengen Fl. aufnehmen, wobei sie ihre Gestalt behalten (begrenzte Quellbarkeit). In einem solchen Gleichgewichtssystem nimmt die Aktivität der Fl. im Polymeren im Gleichgewicht den Wert 1 an. Wegen der Wichtigkeit solcher Quellungen, folgen für viele biol. Vorgänge werden Messungen der osmot. Drucke von Lsgg. von Polystyrolen (I) in C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> (II), Toluol (III) u. Methyläthylketon (IV) in verschied. Konz.-Bereichen u. Quellungsdrucke von Quellungen von I, die mit p-Divinylbenzol vernetzt wurden, gemessen. Als Quellungsmittel werden II, III, IV, CHCl<sub>3</sub>, Dioxan, Aceton, Cyclohexan u. CH<sub>3</sub>OH verwendet. Bei Lsgg. von I sind die π/c-Werte durchweg lineare Funktionen der Konz. des Polymeren. Die durch die Abhängigkeit des π/c von c nach der HUGGINSSchen Theorie ermittelten Verdünnungsentropien sind viel größer als die experimentell ermittelten. Die Verdünnungsenthalpien sind bei Lsgg. u. Quellungen durchweg negativ, folgen aber bei jedem Syst. verschied. Beziehungen. Die Ergebnisse der Messungen werden eingehend diskutiert u. ihrem thermodynam. Verh. entsprechend in Zusammenhang mit der Quellungstheorie von FLORY gebracht. Das Quellungsmittel hat maßgebenden Einfl. auf das Vol.-Verhältnis u. die Art (exotherm oder endotherm) des Systems. (Mh. Chem. 79. 531—53. Dez. 1948. Wien, Univ., I. Chem. Labor.) 407.7186

—, **Erweiterte Anwendung von Siliconen in zahlreichen Industrien.** Dem steigenden Bedarf an Siliconen in Form von Ölen, Kautschuk, Schmiermitteln, Harzen u. wasserabstoßenden Mitteln dient die neue Anlage der GENERAL ELECTRIC CO. in Waterford, N. Y. Siliconkautschuk dient vorwiegend als Dichtung für Kondensatoren, Turbinen usw.; Öle dienen als Schmiermittel für Reifenformen usw. Zur Verminderung der Wasseraufnahme von Beton benutzt man Silicon in Form eines klaren, wasserabstoßenden Überzugs (Dri-Film). (Chem. Age 59. 221. 14/8. 1948.) 253.7188

**Maurice H. Bigelow, Alkyd-Heißpreßmasse.** Plaskon-Alkydharzpreßmasse läßt sich rasch mit relativ niedrigem Druck bei maximal 150—155° verpressen, zeigt hohe Kriechstromfestigkeit u. Formbeständigkeit (Schrumpfung 0,003—0,007%). Die nicht hygroskop., pulverförmige Preßmasse enthält Füllstoffe zur Erzielung maximaler Festigkeit u. elektr. Resistenz. Die Preßformen müssen zuvor bes. von Phenolharzresten gesäubert u. gegebenenfalls mit Zn-Stearat geschmiert werden. Die Preßlinge haben Formbeständigkeit bis ca. 200°, harte Oberfläche bei hoher Schürffestigkeit u. sind gegen organ. Lösungsm., Fette, Öle, Säuren u. verd. Alkalien beständig. (Mod. Plastics 26. 85—87. Okt. 1948. Plaskon Div., Libbey-Owens-Ford Glass Co.) 253.7192

**August Noll, Schnellbestimmung der Komponenten im Tallölfirnis.** Die Best. der Komponenten im Tallölfirnis erfolgt auf Grundlage der Best. des Flammpunktes u. der D. von Tallöl-Terpentinöl-Gemischen. — 2 Tabellen, 2 Diagramme. (Seifen-Öle-Fette-Wachse 74. 270—71. 10/11. 1948.) 149.7202

**André Durr und René Wendling, Die Isodien-Zahl und ihre Anwendung auf die Untersuchung von Harzen.** Konjugierte Doppelbindungen werden nach DIELS-ADLER durch Best. der Malein-Zahl charakterisiert. Die Rk. vollzieht sich in der Kälte, sie kann daher



nicht auf die für die Lackindustrie wichtigen Stoffe, Kolophonium u. trocknende Öle ausgedehnt werden. Bei erhöhter Temp. reagiert Kolophonium mit Maleinsäureanhydrid unter Bldg. von Maleinsäure-Harzen. Dies läßt vermuten, daß unter dem Einfl. von Anhydrid u. Hitze eine Isomerisierung der Abietinsäure zu Lävopimarsäure (konjugierte Doppelbindung) stattfindet. Außer Kolophonium reagieren auch viele Öle in gleicher Art, z. B. Leinöl. Auf diese Rk. stützt sich die Best. der „Isodien-Zahl“. — Ausführung: In ein Reagensglas mit Rührvorrichtung wiegt man genau 3 g Harz u. 1,5 g Maleinsäureanhydrid ein u. erhitzt 1 Stde. auf 190—195°. Man verd. mit 10 cm<sup>3</sup> Toluol, wäscht das Glas 2mal mit 10 cm<sup>3</sup> Toluol u. zum Schluß mit 25 cm<sup>3</sup> kochendem dest. W. aus. Man vereinigt alles in einem Kolben mit Rückflußkühler, den man 15 Min. im Sieden hält. Dann wäscht man die Toluollsg. so lange mit heißem dest. W., bis das W. nicht mehr sauer ist (5mal 25 cm<sup>3</sup> W. genügen). Die gesamte wss. Lsg. wird mit n-KOH titriert (Phenolphthalein) u. die Isodien-Zahl (I.Z.) berechnet nach der Formel ( $A = \text{cm}^3 \text{ n-KOH}$ ):  $I.Z. = (30,7 - A) \cdot 127/3$ . Wert u. Anwendung der Meth. werden an verschied. Beispielen erläutert (Kolophonium, dessen Derivv., Harze, Öle u. Lacke). (Peintures-Pigments-Vernis 24. 106—09. April 1948.) 407.7206

Shell Development Co., San Francisco, übert. von: Willis G. Routson, Berkeley, Calif., V. St. A., *Korrosionsschutzmittel* stellen organ. Verb. dar, die eine Kette von 10—16 C-Atomen, eine Säuregruppe X u. eine Sulfonylgruppe enthalten, die in der Kette nicht weiter als 3—4 C-Atome von X entfernt u. an das C-Atom eines arom. Kerns gebunden ist. Sie besitzen die allg. Formel  $R_1 - \text{SO}_2 - \text{CHR}_2 - (\text{C} = )_n - \text{X}$ , in der  $R_1$  eine arom. Gruppe bedeutet u.  $R_2$  eine Kette mit mindestens 10 C-Atomen, wenn  $n = 0$  ist; ist  $n = 1$  oder höher, so muß die Gesamtsumme der C-Atome in  $R_2 + (\text{C} = )_n$  mindestens 10 sein; ist  $n > 10$ , so muß  $R_2$  durch ein H-Atom vertreten werden. Die freien Valenzen von  $(\text{C} = )_n$  werden durch H-Atome oder niedrigmol. Alkyle abgesättigt. X = COOH, CSOH, CSSH, SH, SO<sub>3</sub>H, PO<sub>3</sub>H oder Salze davon;  $R_1$  ist eine Phenyl-, Toly-, Xylyl-, Kresyl-, Cumenyl-, Anisyl-, Furyl-, Thienyl-, Pyreryl-, Pyridyl-, Oxazyl-, Indyl- oder Cumarylgruppe oder ein ähnlicher 5- oder 6-gliedriger Ring;  $R_2 = R_1$  oder eine nichtaromat., cycl. oder acycl. Gruppe. Wenn die Verb. gegen hohe Temp. beständig sein sollen, dann darf außer der sulfonyl-aromat. Bindung höchstens noch eine Äthyl- oder Acetylbindung vorhanden sein. Die freien Säuren sind wirksamer als die Salze, als Zusatz zu Schmierölen verwendet man jedoch vorzugsweise Salze von mehrwertigen Metallen, z. B. von Ca, Ba, Sr, Mg, Cu, Zn, Al, Ni, Co, Mn, Cr, Fe, Pb u. Sn. Bes. wirksam sind die  $\alpha$ - u.  $\beta$ -Sulfonylverb. von Fettsäuren mit mindestens 12 C-Atomen, z. B.  $\alpha$ -Phenylsulfonylsteearinsäure,  $\text{C}_{16}\text{H}_{33} - \text{CH}(\text{COOH}) \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ . Man erhält sie durch Kochen von  $\alpha$ -Bromsteearinsäure mit Na-Thiophenat in A., wobei zunächst *Na- $\alpha$ -Thiophenylstearat*, F. 55—56°, entsteht; Oxydation mit 30%ig. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> in Eisessig bei 100° gibt nach 16 Stdn.  $\alpha$ -Phenylsulfonylsteearinsäure, F. 94—95,5°. Analog dazu kann  $\alpha$ -Tolylsulfonylsteearinsäure, F. 79—84°, hergestellt werden. Diese Verb. werden zu polaren u. nichtpolaren Fll. in Mengen von 0,001—0,1% zur Herst. von Aufsprüh- u. Anstrichfarben, Schmierölen u. Pasten zugesetzt. (A. P. 2 451 874 vom 28/6. 1944, ausg. 19/10. 1948.) 805.7093

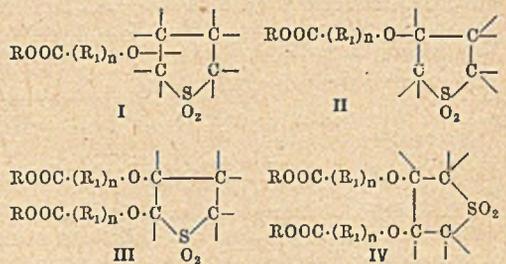
\* *Jacobus Rinse und Willem Dorst, Leinölersatz*. Durch Paraffinoxydation hergestellte Fettsäuregemische mit 5—10 C-Atomen werden mit fetten Ölen gemischt u. in Ggw. von Zn- oder Cd-Verb. als Katalysator bei erhöhter Temp. C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> eingeleitet. Die Reaktionsprodd. trocknen schnell u. mit hohem Glanz, sind gut streichfähig u. haben eine hohe Netzfähigkeit für die üblichen Pigmente. Man erhitzt z. B. 7,5 g Fettsäuregemisch mit 25 g fettem Öl u. 3 g ZnO 30 Stdn. mit Rückflußkühler auf 210° u. erhält ein farbloses viscoses Öl, SZ. 15, das in 24 Stdn. an der Luft trocknet. (Holl. P. 61 516, ausg. 15/9. 1948.) 805.7097

J. M. Huber Inc., übert. von: Andries Voet, New York, N. Y., V. St. A., *Druckerschwärze für Zeitungsdruck*. Als Dispergierungsmittel für den Ruß werden „polymere KW-stoffe“ verwendet, die man durch Extraktion der zum Reinigen der festen Erdölkomponenten wie Vaseline u. Erdwaxse verwendeten festen Adsorptionsmittel wie Fullererde, Kaolin, Bentonit usw. mit Bzl. oder Naphtha erhält. Diese Öle besitzen nach Abdestillieren des Extraktionsmittels eine SAYBOLT-Viscosität von 200—250 Sek. bei 210° F, einen Flammpunkt von 500° F, einen C-Geh. von höchstens 8%, naphthaunlös. Anteile höchstens 0,1%, CCl<sub>4</sub>-unlös. Anteile höchstens 0,05%, SZ. 0,1. Man setzt sie in Mengen von 2—20% den für die Herst. von Zeitungsdruckfarbe üblichen Mineralölen zu u. dispergiert darin 9—14% Ruß. Die als Ausgangsprod. für die Öle verwendeten festen KW-stoffe sollen durch Ausfrieren von Rohöl gewonnen worden sein. (A. P. 2 453 558 vom 28/11. 1945, ausg. 9/11. 1948.) 805.7105

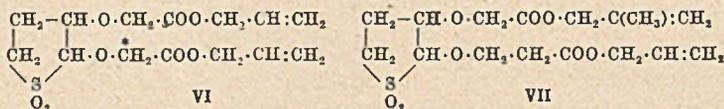
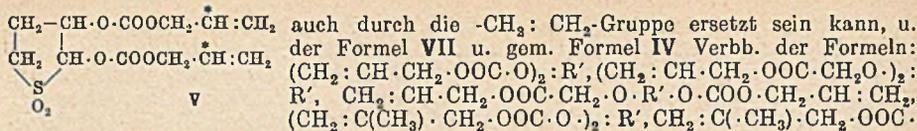
Shell Development Co., San Francisco, Calif., übert. von: David E. Adelson, Berkeley, und Hans Dannenberg, Berkeley Highlands, Calif., V. St. A., *Plastiziermittel für höhermolekulare organische Stoffe*, bestehend aus polymeren Estern einwertiger organ. Säuren mit Alkoholen vom Allyltyp mit bis zu 18 C u. wenigstens einer C:C-Gruppe pro 6 C. Solche Alkohole sind Allyl-, Methallyl-, Äthallyl-, Chlorallylalkohol, Buten- oder Penten- oder Hexen- oder 2- oder 3-Methylbuten- oder 2- oder 3-Methylpenten- oder 2,3-Dimethylbuten- oder Hepten- oder 4- oder 5-Methylhexen- oder 4,4'-Dimethylpenten- oder Octen- oder 4- oder 6-Methylhepten- oder 4,4'-Dimethylhexen- oder 3-Phenylpropen- oder 3-Tolylpropen- oder 3-Xyllylpropen- oder 4-Phenyl- oder -tolyl- oder -xyllylbuten- oder 3-Naphthylpropen- oder 4-Chlorbuten-1-ol-3, Pentadien-(1,4)-ol-3, Hexen-1-in-5-ol-3, 2-Methylpenten-1-in-4-ol-3, 2,5-Dimethylhexadien-1,5-ol-4, Crotyl-, Tiglyl-, Cinnamylalkohol, 3-Chlorbuten-2-ol-1, Hexadien-2,4-ol-1, Hexadien-2,5-ol-1, Butadien-2,3-ol-1, Hexadien-3,5-ol-1, 2-Methylhexen-2-ol-1, 2-Methylpenten-2-ol-1, 3,7-Dimethyloctadien-2,7-ol-1, Cyclopenten-2-ol-1, Cyclohexen-2-ol-1. Die polymeren Ester erhält man durch Polymerisation von Allylformiat, -acetat, -propionat, -butyrat, -isobutyrat,  $\beta$ -Methylallyl-,  $\beta$ -Chlorallyl-,  $\beta$ -Phenylallyl-,  $\beta$ -Methoxyallyl-,  $\beta$ -Chlormethylallylacetat,  $\beta$ -Äthylallylformiat, Allylbenzoat, -toluat, -salicylat, -glykolat, -methoxyacetat, - $\beta$ -chlorpropionat, -lactat, -naphthenat, - $\alpha$ -oxyisobutyrat, -acetyl-glykolat, -laurat, -myristat, -stearat, -lävulinat, -äthoxyformiat, -naphthoat, Allylester der hydrierten Abietinsäure,  $\beta$ -Methylallylchlorbenzoat, -butyrat, -phenoxyformiat,  $\alpha$ -Methylallylacetat,  $\alpha$ -Phenylallylacetat in bekannter Weise. Man kann auch die polymerisierten Alkohole verestern oder umestern. Thioester erhält man durch Rk. von Polyallylchloriden (aus Allylchlorid mit BF<sub>3</sub>) u. NaSH u. Rk. des Mercaptans mit dem Säureanhydrid zweckmäßig in Ggw. von etwas Base oder durch Rk. von Polyallylalkohol mit H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, Neutralisieren mit NaHCO<sub>3</sub> u. Rk. mit NaSH; den Thioester erhält man aus dem Mercaptan oder aus dem Polyallylalkohol mit der Dithiosäure. Man kann auch Mischpolymerisate verwenden. Die Polymeren sind Pfl. bis feste Stoffe. Sie dienen als Plastiziermittel für Harze wie Kolophonium, Schellack, Kopal, Dammar, Campher, Asphalt, Gilsonit, polymeres oder hydriertes Kolophonium, Cellulosederivv., Phenol-, Harnstoff-Aldehyd-, Alkydharze, lineare Polyamide u. -ester, Polyvinylverb., Polyacrylverb., polymere Allylhalogenide, -ester, polymere Vinyl-, Allyl- u. Methallylester ungesätt. aliphat. oder mehrbas. gesätt. Säuren, polymere Äther dieser ungesätt. Alkohole mit mehrwertigen gesätt. Alkoholen, Polyäthylen, Vinyl-, Allyl- u. Methallylester von Phosphor-, Orthokiesel- oder Borsäure, Siliconeharze, Polybutadiene, pentadiene, -hexadiene, -heptadiene bis -decadiene, Polycyclopentadiene oder -hexadiene, Polychlorbutadiene. — Man erhitzt Allyllaurat 65 Stdn. mit 1% tert. Butylhydroperoxyd auf 210° u. mischt 2 Gewichtsteile der Polymeren mit 1 Polyvinylchlorid auf der Walze. — Man erhitzt 100 Allylacetat mit 2 Benzoylperoxyd 336 Stdn. auf 65° u. entfernt Monomeres durch Dest. bei red. Druck. Mol.-Gew. der Polymeren ca. 400. Man mischt 100 Butadien-Acrylnitril-Mischpolymere (60 Butadien-[1,3], 40 Acrylnitril), 1 Phenyl- $\beta$ -naphthylamin, 1,25 Benzthiazyldisulfid, 25 Polyallylacetat, 5 ZnO, 50 Kanalarz, 0,5 Stearinsäure, 1,25 S. (A. P. 2 446 121 vom 10/10. 1944, ausg. 27/7. 1948.) 811.7187

Shell Development Co., San Francisco, übert. von: Rupert C. Morris, Berkeley, und Edward C. Shokal, Oakland, Calif., V. St. A., *Herstellung und Polymerisation von Sulfolanyloxy-carbonsäurevinyl- oder -allylethern* der Formel I, bes. Verb. der Formeln II bis IV, worin R ein polymerisierbarer ungesätt. einwertiger Rest eines ungesätt. Alkohols

(Vinylalkohol, Isopropenol, Buten-1-ol-2 oder -1, Propen-1-ol-1, Cyclohexen-, Cyclopenten-1-ol-1, Propargylalkohol, 2-Methylbutin-3-ol-2, 2-Methylhexin-3-ol-2, Octin-2-ol-1, Nonin-2-ol-1, Decin-3-ol-2, 2-Methylnonin-3-ol-2, die in A. P. 2 446 121 [vgl. vorst. Ref.] genannten Alkohole vom Allyltyp), R<sub>1</sub> ein 2wertiger organ. Rest u. n = 0,1,2,3... ist. R u. R<sub>1</sub> können in sich verschied. Reste bedeuten. Genannt sind gem. Formel II



Sulfolanyl-3-vinylcarbonat, -isopropenylcarbonat, -allylcarbonat (I), -methallylcarbonat, -chlorallylcarbonat, -crotylcarbonat, -propargylcarbonat, Sulfolanyl-3-vinylloxyacetat, -allyloxyacetat, -methallyloxyacetat, Sulfolanyl-3-oxyvinyl- $\alpha$ -propionat, die Allyl- u. Methallylverb., Sulfolanyl-3-oxyvinyl- oder -allyl- $\beta$ -propionat, Sulfolanyl-3-oxyvinyl- oder -allyl- $\alpha$ - oder - $\beta$ -butyrat, Sulfolanyl-3-oxyallyl- $\alpha$ -isobutyrat, gem. Formel III Verb. der, Formel V, worin das H des C durch CH<sub>3</sub> ersetzt sein kann, der Formel VI, in der die CH<sub>2</sub>-Gruppe



$\text{CH}_2 \cdot \text{O} \cdot \text{R}' \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH} : \text{CH}_2$ , wobei R' die Cyclotetramethylensulfongruppe bedeutet. — Herst. der Verb.: 3-Sulfolanol (aus  $\alpha$ - oder  $\beta$ -Butadien-sulfon + W.) wird mit Chloressigsäure umgesetzt u. die Sulfolanyloxysäure  $-\text{C}-\text{C}-\text{SO}_2$  verestert. *Sulfolanyloxyameisensäure* erhält man aus 3-Sulfanol u.  $\text{COCl}_2$  u. Umwandlung des Sulfolanyloxyformylchlorids. Die Veresterung zu Vinylestern kann durch Rk. der Säuren mit  $\text{CH} : \text{CH}$  in Ggw. von Hg-Salzen erfolgen. Gemischte Ester erhält man, wenn man Allylester mit Vinylacetat in Ggw. von Hg-Acetat behandelt. Diese Verb. dienen als *Plastiziermittel* u. *Klebrigmacher* für plast. MM. u. Elastomere. Man kann sie als Zwischenprodd. u. *Textilhilfsmittel* verwenden. Man polymerisiert sie allein oder zusammen mit anderen polymerisierbaren Verb. (Vinyl-, Allyl-, Acrylverb., Dienen) in Substanz, Lsg. oder Emulsion. Die Polymeren können mit anderen Harzen, Alkyd-, Harnstoff-, Phenolaldehydharzen, Superpolyamiden, Polyesteramiden, gemischt werden. Sie zeigen große Festigkeit gegen physikal. u. chem. Einw. u. sind zum Teil klare harte Harze. Schon in ziemlich kleiner Menge verhindern sie die Verfarbung anderer polymerisierender Stoffe u. erleichtern deren Herauslösung aus dem Polymerisationsgefäß. — Man läßt 472 g  $\beta$ -Butadiensulfon in 4,5 Liter 2 n-KOH 20 Stdn. bei 20–30° stehen, neutralisiert mit HCl u. verdampft zur Trockene. Man extrahiert mit Aceton u. verdampft das Aceton. Nicht umgesetztes Sulfon wird gerackert u. verdampft. Das 3-Sulfolanol wird durch fraktionierte Dest. gereinigt. Man gibt 136 (g) 3-Sulfolanol, 580  $\text{CHCl}_3$  u. 86 Pyridin langsam unter Rühren in eine Lsg. von 120,5 Allylchlorcarbonat in 174  $\text{CHCl}_3$  bei –4°, läßt dann auf Raumtemp. erwärmen, wäscht mit dest. W., konz. unter red. Druck. Der Rückstand kristallisiert aus Isopropylalkohol in schmalen weißen Platten als 3-Sulfolanylallylcarbonat, F. 63,5 bis 65°. Es wird mit 5% Benzoylperoxyd im verschlossenen Glasgefäß 15½ Stdn. bei 60–65° gehalten u. bildet dann ein in Aceton unlösl. hartes Polymeres. — 5 l, 95 Diallylphthalat u. 2 Benzoylperoxyd werden in gleicher Weise 144 Stdn. zu einem leicht gefärbten Harz polymerisiert, das sich leicht aus der Form entfernen läßt. (A. P. 2 445 799 vom 25/4. 1944, ausg. 27/7. 1948.)

General Electric Co., übert. von: Henry F. Jones, Pittsfield, Mass., V. St. A., *Härten von elastischem Methylpolysiloxan*, das durchschnittlich 1,98–2  $\text{CH}_3$  pro Si enthält u. durch Kondensation von polymerem Dimethylsiloxan, das bis zu 2 Mol.-% mischpolymerisiertes Monomethylsiloxan enthalten kann, erhalten wird. Man mischt es mit 0,1–5 Gewichts-% Hg oder einer Hg-Verb. ( $\text{HgO}$ ,  $\text{Hg}_2\text{O}$ , den entsprechenden Chromaten, Benzoaten, Formiaten, Acetaten, Oxalaten, Wolframaten), zweckmäßig unter gleichzeitigem Zusatz eines Peroxyds, wie Benzoylperoxyd. Man gibt außerdem einen Füllstoff, wie  $\text{SiO}_2$ , zu u. erhitzt die Mischung z. B. 20 Min. auf 150°. Das gehärtete Prod. zeichnet sich durch größere therm. Stabilität u. geringere Formänderung nach Kompression aus. Verwendung der MM. für Dichtungen, Stoßdämpfer, elektr. Isolierungen. (A. P. 2 448 530 vom 30/11. 1945, ausg. 7/9. 1948.)

A. Ja. Drinberg, Technologie filmbildender Stoffe. L.-M. Goschimisdat. 1948. (414 S.) 27 Rbl. [in russ. Sprache].

## XII. Kautschuk. Guttapercha. Balata.

I. G. Geib, *Bildung von radioaktivem Zinkdimethyldithiocarbamat bei der Gummivulkanisation*. Zum Studium des Reaktionsmechanismus für die Bldg. von Zinkdimethyldithiocarbamat (I) bei der Vulkanisation von Gummimischungen, die neben Schwefel (II) auch Tetramethylthiurammonosulfid (III) u. Zinkoxyd (IV) enthalten, wurde durch Verwendung radioaktiver Schwefelisotope radioaktives I gebildet. Es zeigte sich, daß der Kautschuk am Reaktionsmechanismus nicht teilnimmt, sondern radioaktives I durch Erhitzen von radioaktivem II mit III u. IV entsteht, wobei allerdings die beobachtete Radioaktivität des gebildeten I größer war, als bei einer direkten Anlagerung von II u. III an IV zu erwarten steht. Da I einer der aktivsten Vulkanisationsbeschleuniger ist,

dürfte radioaktives I beim Studium der Beschleunigungs- u. Vulkanisationsvorgänge wertvolle Dienste leisten. (Physic. Rev. [2] 74, 117—18. 1/7. 1948. B. F. Goodrich Res. Center.) 300.7226

G. Fromandi und H. Roelig, *Das elastische Verhalten von Buna S in Abhängigkeit vom Füllstoff*. Dämpfungs- u. Fließwerte verschiedener Ruße, von Tonerde, ZnO, Kaolin u. Kreide in Buna S-Mischungen werden festgestellt. Acetylenruß P 1250 zeigt den stärksten Dämpfungsanstieg mit zunehmender Füllung u. eignet sich daher nicht im Reifenzwischenbau, während ZnO u. Teg hierfür bes. geeignet sind. Die Fließwerte für die letzteren sind dagegen vor allem bei hohen Temp. ungünstig. Flammenruß zeigt bei n. wie höheren Temp. ein günstiges Fließ- u. Dämpfungsverhalten. Die akt. Ruße verbinden optimale mechan. Eigg. mit verhältnismäßig ungünstigem Fließverhalten bei Raumtemp., während sich der Nachteil bei höheren Temp. mehr u. mehr ausgleicht. Im einzelnen werden die Beziehungen zwischen Dämpfung u. Füllstoffgeh., allg. mechan. Eigg., auch Abnutzungsfestigkeit u. Rückprallelastizität, die mathemat. Diskussion der Dämpfungsfunktion u. demgegenüber das Fließen, E-Modul u. Härte sowie Fließen u. Härte untersucht u. die Werte für Dämpfung u. allg. mechan. Eigg. denen für Fließen gegenübergestellt. (Kunststoffe 38, 245—52. Dez. 1948.) 134.7236

W. Esch, *Unsichere Prüfergebnisse an Kautschukvulkanisaten*. II. Mitt. (I. vgl. C. 1949. I. 350.) Erneutes Eintreten für die Verwendung von USA-Prüfstreifen statt der in der deutschen Kautschukindustrie üblichen Schopperringe unter Hinweis auf amerikan. Untersuchungen. (Gummi u. Asbest 1. 87. Nov. 1948.) 134.7248

Monsanto Chemical Co., St. Louis, Mo., übert. von: Raymond B. Seymour, Dayton, O., V. St. A., *Vulkanisationsbeschleuniger*, bestehend aus Thiazylthiomethyl-substituierten Aminotriazin (Thiazylthioäther von Triazin-HCHO-Reaktionsprod.) — 107 (Gewichtsteile) Mercaptobenzothiazol (94% Reinheit) werden in 51 37%ig. wss. HCHO u. 120 A. (mit NaOH neutralisiert) u. dazu 12, 6 Melamin gegeben. Man rührt unter Kochen am Rückfluß 1 Tag. Nach 1 Stde. beginnt ein öliger Stoff auszufallen, der später kristallisiert. Nach Filtrieren wird der Filterkuchen in der Kugelmühle 4 Stdn. mit 315 1,29%ig. NaOH behandelt, abfiltriert, alkalifrei gewaschen. Gelbes kristallines Prod. mit F. 225—227° unter Zersetzung. *Tri(benzothiazylthiomethyl)melamin*, vermutlich von nebenstehender Formel. Statt des Benzothiazylrestes  $\left( \begin{array}{c} \text{N} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{C}_6\text{H}_4 \quad \text{C} \cdot \text{S} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{NH} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{S} \end{array} \right)_3 \text{C}_3\text{N}_3$ , kann der Thiazyl-, Methylthiazyl-, 4-Phenylbenzothiazyl- oder 2-Chlorbenzothiazylrest angewandt werden. Diese Beschleuniger werden durch bas. Beschleuniger aktiviert. (A. P. 2 455 528 vom 11/7. 1945, ausg. 7/12. 1948.) 811.7227

E. I. du Pont de Nemours & Co., übert. von: Joseph A. Trepagnier, Wilmington, Del., V. St. A., *Vulkanisationsbeschleuniger für Butylkautschuk*, bestehend aus N-Nitroso-p-nitrosoanilinen der Formel R·N(NO)·C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>·NO (R = Alkyl, Cycloalkyl oder Aralkyl). Genannt sind *N-Nitroso-N-Methyl-, -äthyl-, -isopropyl-, -butyl-, -n-Methyl-, -cyclohexyl-* oder *-benzyl-p-nitrosoanilin*; Anwendung in Mengen von ca. 0,05—4% des Kautschuks, auch zusammen mit den bekannten Butylkautschukvulkanisationsbeschleunigern. Das beispielsweise angewandte GR-I wird mit 0,5% Phenyl-β-naphthylamin u. 1% Zn-Stearat geliefert. Man vulkanisiert z. B. eine Mischung aus 100 (Gewichtsteilen) GR-I, 50 verstärkendem Ofenruß, 5 ZnO, 3 Stearinsäure, 2 S, 1 Tetramethylthiuramdisulfid u. 1 N-Nitroso-N-methyl-p-nitrosoanilin 45 Min. bei 307°. (A. P. 2 457 331 vom 8/10. 1945, ausg. 28/12. 1948.) 811.7237

Monsanto Chemical Co., St. Louis, Mo., übert. von: David J. Beaver, St. Albans, W. Va., V. St. A., *Vulkanisationsmittel für Kunstkautschuk*, bestehend aus *Xanthogensulfiden* der Formel RO·CS·S<sub>n</sub>·CS·OR, worin n > 1 eine ganze Zahl ist u. R einen KW-stoffrest bedeutet. Genannt sind Cyclohexyl-, Octyl-, Hexyl-, Amyl-, Butyl-, Isopropyl-, Äthyl-, Methylxanthogendisulfid, Methoxyäthylxanthogendisulfid. Man verwendet sie auch zusammen mit bekannten Vulkanisationsbeschleunigern, wie Mercaptobenzothiazol u. Aktivatoren, wie ZnO. Die Vulkanisate sind bzgl. ihrer physikal. Eigg. besser als mit S hergestellte. — Man vulkanisiert eine Mischung aus 100 (Gewichtsteilen) Buna S, 40 Ruß, 3 ZnO, 1,2-N-Cyclohexyl-2-benzothiazolsulfonamid entweder mit 1,75 S oder 5 Isopropylxanthogendisulfid 90 Min. in der Presse bei 40 lbs. Dampfdruck. (A. P. 2 453 689 vom 13/9. 1943, ausg. 16/11. 1948.) 811.7237

Peter L. Nichols jr. und Robert M. Hamilton, Philadelphia, Pa., V. St. A., *Vulkanisieren von in Lösungsmitteln löslicher Allylstärke*, die nach A. P. 2 406 369 (C. 1947. 789) hergestellt ist u. in einer weißen pulverförmigen u. einer gummiartig halb elast. M. existiert, nach Mischen mit S, Beschleuniger u. anderen Zusatzstoffen bei 80—160° in 5—30 Min., wobei ein biegsames, lösungsmittelfestes Material entsteht. — 10 (Teile) lösungsmittel-

lösl. gummiartige Allylstärke, 0,05 Mercaptobenzothiazol, 0,5 ZnO, 0,2 Stearinsäure, 0,5 S, 3 Ruß u. 0,1 Tetramethylthiuramdisulfid werden gemischt u. 5 Min. in der Form bei 125° vulkanisiert. (A. P. 2 449 816 vom 20/1. 1944, ausg. 21/9. 1948.) 811.7239

#### XIV. Zucker. Kohlenhydrate. Stärke.

I. N. Kaganow, *Über die chemische Theorie der Melassebildung*. Vf. kritisiert die chem. Theorie der Melassebildg. (vgl. CLAASSEN in „Zuck.-Krystallisation u. Melassebildg. 1940“, u. WIKLUND „Das Problem der Melassebildg. 1946“). Nach der chem. Theorie der Melassebildg. (bereits 1850 bekannt) wurde behauptet, daß das Verhältnis des Zuckers zu der Asche (Aschekoeff., der gewöhnlich bei 13 liegt) für die Krystallisation maßgeblich ist. Verss. haben gezeigt, daß dies nicht zutrifft, denn die vorherige Entaschung des Zuckersaftes nach der Diffusion ergab keine bessere Krystallisation. Auch das Verhältnis der Raffinade zum N, das bei Rübenzucker 330 u. bei Rohrzucker 200 ist, bestätigt die Theorie nicht. Beweise zugunsten der chem. Theorie, wie das Aussalzen mit A. bzw. Eisessig, erwiesen sich ebenfalls als sehr problemat., denn A., bes. der absol. A., ist mit der eingedickten Melasse überhaupt nicht mischbar, nur nach gewisser Verdünnung mit W. kann eine Vermischung hervorgerufen werden, wobei ein Teil des Melassezuckers noch zur Krystallisation gebracht werden kann. Ähnlich ist es mit dem Eisessig. Wie Verss. des Vf. bewiesen haben, bewirken die erwähnten Stoffe durch Entzug des W. nachträgliche Zuckerkrystallisation. Da Eisessig bei erhöhter Temp. (bei 90°) angewandt wird, wird diese Ansicht bekräftigt. Vf. vertritt die Meinung, daß andere chem. Vorgänge die Krystallisation des Zuckers behindern. So zeigt er, daß gesätt. reinste Saccharoselsgg., denen andere Zuckerarten, wie Fructose, Glucose u. Maltose als Übersättiger zugegeben wurden, die Krystallisation nicht nur erschweren, sondern überhaupt unmöglich machen (der Koef. der Übersätt. lag bei 1,5—1,7). (Сахарная Промышленность [Zucker-Ind.] 21. Nr. 3. 21—23. März 1948.) 385.7418.

B. Jelinek, *Die Trennung der Stärkekomponenten*. Durch Extraktion von wss. Kartoffelstärkemehlpaste mit Butanol u. Thymol gelingt die Aufteilung in Amylose (I) u. Amylopektin (II). I fällt in kryst. Form frei von II an. Durch Vakuum im Dampfen läßt sich II aus den Mutterlaugen ausfällen, doch gelingt keine Weiterreinigung. (Brantweinwirtschaft 2. 179—80. Juni 1948. Prag, Univ.) 163.7448

Rob. Haller, *Zur Charakteristik der löslichen Stärken*. Vf. definiert den Begriff „lösl. Stärken“ u. grenzt ihn gegen weit abgebaute Prodd., denen diese Bezeichnung nicht mehr zukommt, ab. Es wird darauf hingewiesen, daß Cl-, Br- u. J-Stärke kein halogensubstituiertes Prod. darstellt, sondern den Namen der Herstellungsart verdankt. Hergestellt werden die verschiedensten lösl. Stärken, beispielsweise durch Einw. von Cl-, Br- u. J-W. oder p-Toluolsulfochloramidnatrium auf Stärke u. diese auf ihre red. Eigg. gegenüber FEHLINGScher Lsg. u. Cibanongelb GN geprüft. Weiterhin wurde die Veränderung hinsichtlich der Klebrigkeit u. der Jodrk. (blau bzw. violett) untersucht. Die Versuchsergebnisse werden eingehend diskutiert. Als lösl. Stärken sollten nach Ansicht des Vf. nur jene Stärkeprodd. bezeichnet werden, die folgendes charakterist. Verh. zeigen: Keinerlei Reduktionswrkg. auf FEHLINGSche Lsg., J-Färbung rein indigoblau sowie kräftige Reduktionswrkg. auf Cibanongelb GN in alkal. Medium. Weitere Einzelheiten finden sich im Original. (Textil-Rdsch. [St. Gallen] 4. 114—16. April 1949.) 104.7448

Ernest E. Pittman, Elizabethtown, Ky., V. St. A., *Reinigen von Zuckerlösungen*, bes. von Schleudersirup, welche organ. Säuren als Verunreinigungen enthalten, durch Erhitzen mit einem feinpulverigen Gemisch von Kalk u. Ton, bes. in Form von Mergel, auf 175—205° F. Dabei werden die organ. Säuren unter Vermeidung einer wesentlichen Inversion des Rohrzuckers in Traubenzucker gebunden. An Stelle des Gemisches von Kalk u. Bentonit oder Kaolin geht man auch von Mergel aus, welcher beide Stoffe, Kalk u. Ton, enthält. Das Gemisch wird auf 2400—2900° F, bes. 2600° F, erhitzt unter Vermeidung der Bldg. einer glasähnlichen Masse. Man erhält ein poröses u. leicht zerbrechliches Prod., welches so weit pulverisiert wird, daß es zu 85—90% durch ein 200-Maschen-sieb passiert. Gegebenenfalls wird die Zuckerlsg. vor der Raffination mit einigen Tropfen H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> versetzt. (A. P. 2 450 683 vom 12/12. 1945, ausg. 5/10. 1948.) 808.7417

American Cyanamid Co., New York, übert. von: William A. Blann, Stamford, Conn., V. St. A., *Regenerieren und Reaktivieren von Anionen-Austauschmaterial für die Reinigung von wäßrigen Zuckerlösungen*. Als Anionenaustauscher wird ein akt. Harz in Form eines Aldehyd-Kondensationsprod. mit m-Phenylendiamin, Biguanid, Guanylarnstoff, substituierten Biguaniden, wie Phenylbiguanid, sowie mit Polyaminen, wie Polyäthylen-

polyaminen. Zur Kondensation geeignete Aldehyde sind Formaldehyd, Furfurol, Acrolein u. Benzaldehyd. Zur Regenerierung des Harzes wird dieses mit einer 0,1—20%ig. wss. Lsg. einer starken Säure, wie HCl oder H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, u. danach mit einer alkal. Lsg., z. B. 2%ig. NaOH, behandelt. (A. P. 2 451 272 vom 27/10. 1945, ausg. 12/10. 1948.)

808.7417

N. V. W. A. Scholten's Chemische Fabrieken, Groningen, übert. von: Fredrik André Möller, Haren bei Groningen, und Jan Lolkema, Hoogezand, Holland, *Herstellung von in kaltem Wasser löslichen trocknen Stärkeprodukten*, bes. Stärkeäther u. -ester. — 500 g kaltquellende Stärke, aus Kartoffelstärke gewonnen, werden mit 58 g chloressigsäurem Na u. 80 g kryst. Ba(OH)<sub>2</sub> gemischt. Das erhaltene trockne Gemisch wird mit 2—3 Teilen W. zu einer viscosen M. verrührt u. danach einige Zeit bei mäßiger Temp. unter Ätherbdg. erhitzt. — 1 kg kalt quellbare Kartoffelstärke wird mit 316 g bromäthansulfonsäurem Na u. 160 g wasserfreier Soda gemischt. Nach Zusatz von 2—4 Teilen W. wird durch Erhitzen der viscosen M. ein Stärkeäthersulfonat gebildet. — Die erhaltenen Stärkeprodd. dienen als Leimungs- u. Dichtungsmittel beim Bedrucken von Papier u. Textilprodd. sowie als Farbenbindemittel u. Klebstoffe. (A. P. 2 451 686 vom 28/3. 1946, ausg. 19/10. 1948. Holl. Prior. 25/4. 1941.)

808.7449

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

Fritz Kutter, *Über die Obstsaftgewinnung in der Brauerei*. An Hand von Abb. werden eingehend die einzelnen Verfahrensstufen: Obstbehandlung, Obstzerkleinerung, Abpressen des Saftes, Saftklärung, sterile Safteinlagerung, Fruchtsaftkonzentrierung u. Saftgefrierung beschrieben. (Brauwelt Ausg. B. 1948. 549—54. 2/12.) 103.7706

J. L. Heid und C. G. Beisel, *Verbesserung des Herstellungsverfahrens von konzentriertem Citronensaft*. Der Saft wird so filtriert, daß er absol. frei von suspendierten Bestandteilen ist, u. dann im Vakuum restlos entgast. Anschließend wird er in einem starken Vakuum so schnell konz., daß er in 4 Min. einen Geh. von 60% festen Bestandteilen hat. Der so hergestellte konz. Citronensaft soll genau dasselbe Aroma wie frischer Saft besitzen. — 9 Abbildungen. (Food Ind. 20. 78—81. April 1948. Lake Wales, Fla., V. St. A., Citrus Canners Corp.) 121.7706

—, *Herstellung von Tomatensaft*. Die üblichen Konservierungsmethoden für Tomatensaft vernichten das auf den rohen Früchten öfters auftretende *Bact. thermoacidodurans* nicht. Seine Abtötung erfordert eine 7 Min. lange Behandlung bei 120°. (Food Ind. 20. 125. Febr. 1948.) 121.7706

—, *Zusatz von gemahlene Eierschalen zu Eipulver*. Zur Erhöhung des Ca-Geh. von Eipulver können auch Eierschalen verwendet werden, wenn man sie zu einer Korngröße von 0,0015 in. vermahlt. Die physikal. Eigg. des Prod. werden dadurch nicht verändert, ebenso entstehen keine Nachteile bei der Verwendung zum Kochen, Braten u. Backen. (Food Ind. 20. 200. 204. April 1948.) 121.7754

A. Beloussow, *Über die Temperatur beim Käsepressen*. Die Unterss. haben gezeigt, daß die Temperaturänderungen in den Grenzen zwischen 10 u. 25° in den Preßräumen keinen Einfl. auf den Preßprozeß u. auf die Qualität des fertigen Käses haben. Es hat daher keinen Sinn, die Presse in den Lagerräumen oder Kellern aufzustellen; letztere sollen ihrem eigentlichen Zweck gemäß ausgenutzt werden. (Молочная Промышленность [Milchind.] 9. Nr. 6. 7—10. Juni 1948.) 315.7760

Ss. Ssemenow, *Gewichtsverluste beim Reifen und Lagern der Käse*. Die Praxis der Arbeit sowie die Unterss. haben die Veralterung u. Ungenauigkeit der gegenwärtigen Eintrocknungsnormen gezeigt. Grundfaktoren sind in erster Linie der Feuchtigkeitgeh. der Käse, die Größe seiner Oberfläche u. die Aufenthaltsdauer der Käse im Lagerraum. Verss. zur Einführung einer Einheitsnorm im Gewichtsverlust sind von vornherein zum Scheitern verurteilt. Ein Minimalverlust des Käsegewichts soll durch sein frühzeitiges Paraffinieren erreicht werden. (Молочная Промышленность [Milchind.] 9. Nr. 6. 10—15. Juni 1948.) 315.7760

R. Dawidow, M. Karsnitzkaja und A. Cholopowa, *Das Lagern von Käse bei Minus-Temperaturen*. Die Unterss. haben einen deutlichen Vorteil beim Lagern bei —5° vor dem Lagern bei +1° ergeben, sowohl was das Eintrocknen wie auch das Verhältnis des lösl. N zum Gesamt-N betrifft. — Auch in der äußeren Bewertung haben sie höhere Punkte erreicht. Die Temp. bei —5° ergibt die bessere Erhaltung der Grundeigenschaften. Daher soll diese Meth. in der Praxis angewendet werden. Ferner ist zu bemerken, daß die so gelagerten Käse keiner ergänzenden Bearbeitung bedürfen, was bei den anderen der Fall ist. Jungkäse muß bis zum Erreichen des Reifezustandes bei +5° gelagert werden. (Молочная Промышленность [Milchind.] 9. Nr. 6. 19—22. Juni 1948.) 315.7760

N. L. Allport und D. C. Garratt, *Die quantitative Bestimmung der metallischen Verunreinigungen in Nahrungsmitteln*. Kritischer Überblick an Hand von 65 Literaturangaben. (J. Soc. chem. Ind. 67. 382—87. Okt. 1948. London, British Drug Houses, Ltd.) 449.7792

J. M. Lebeaux, *Bildung von Eiskristallen in gefrorenen Nahrungsmitteln*. Zur Feststellung von Eiskristallen in gefrorenen Nahrungsmitteln ist die mineralog. Meth. zur Herst. der Präpp. vorteilhafter als die bisher ausschließlich angewandte der Einbettung in Paraffin u. Anfertigung von Schnitten im Mikrotom, da die letztgenannte Arbeitsweise die Struktur der Krystalle verändert. (Food Ind. 20. 208. 208. Febr. 1948.) 121.7792

R. Harper und M. Baron, *Faktoren-Analyse von rheologischen Messungen an Käse*. An kugelförmigen Stücken von Cheddar-Käse wurden einige Versuchsreihen ausgeführt, bei denen der Käse angebohrt oder konstantem oder steigendem allseitigem Druck ausgesetzt wurde. Nach der Meth. von THURSTONE (A Simplified Multiple Factor Method, University of Chicago Press 1933) werden aus den Resultaten einzelne Faktoren, z. B. Härte, Elastizität, Erhärtung, herausgearbeitet, die sich gegebenenfalls noch als weiter zerlegbar herausstellen können. Die Faktoren-Analyse bildet eine wertvolle Ergänzung zu den mehr subjektiven Prüfungsmethoden der Käseriarbeiter u. kann wahrscheinlich auch auf andere techn. Gebiete ausgedehnt werden. (Nature [London] 162. 821. 20/11. 1948. Reading, National-Inst. for Dairy Res.) 496.7850

Moser und M. Ihle, *Untersuchungsverfahren bei der Schmelzkäseherstellung. Kurzbericht über zwei Schnellmethoden zur Bestimmung des Wasser- und Fettgehaltes in sogenannten Kesselproben bei der Schmelzkäse-Herstellung*. Zur Kontrolle des Herstellungsprozesses von Schmelzkäse ist eine schnelle Best. des Fettgeh. in der Trockenmasse erforderlich. Hierzu werden folgende Methoden vorgeschlagen: 1. *Fett-Best.*: In ein tariertes 50—100 cm<sup>3</sup> Becherglas genau 3 g Käse auf den Boden einwiegen, dazu 10 cm<sup>3</sup> H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (D. 1,60) geben u. auf regulierbarer Heizplatte unter häufigem Umschwenken u. Vermeidung einer Verkohlung innerhalb 5 Min. zum Sieden erhitzen. Dann wird in ein Butyrometer gegossen, 2mal mit je 5 cm<sup>3</sup> H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> unter Erwärmen nachgewaschen, 1 cm<sup>3</sup> Amylalkohol zugegeben, verschlossen u. 5 Min. im Wasserbad auf 65° erwärmt. Darauf wird 10 Minuten zentrifugiert, wieder auf 65° temperiert u. abgelesen. Gesamtdauer 35—40 Minuten. 2. *W.-Best.*: In die trockenen Al-Becher werden 7—9 g reines, trockenes Paraffin (I) gegeben u. erhitzt, bis das I den Boden ausfüllt. Man läßt im Exsiccator erkalten u. gibt in die Becher 25 bis 30 g Seesand u. Glasstab. Dann werden ca. 3 g Käse genau eingewogen, gut mit dem Sand verrührt u. auf der regulierbaren Heizplatte erhitzt. Sobald das I geschmolzen ist, wird gut durchgerührt u. so lange unter mehrfachem Rühren erhitzt, bis sich auf der I-Oberfläche keine Blasen mehr zeigen. Nach Erkalten im Exsiccator oder Kühlkasten wird zurückgewogen. Gesamtdauer 30 Min. Abweichung höchstens 0,1% von der Meth. nach v. GALIK. Die W.-Best.-Werte sind im Mittel 0,2—0,5% höher als nach TEICHERT. (Süddtsch. Molkerei-Ztg. 70. 90—91. 3/2. 1949. Rodenkirchen-Rhein, ADA-Käsefabrik.) 168.7850

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

C. Lüdecke, *Ouricury-Wachs*. Es wird auf das seit kurzem in Europa angebotene brasilian. *Ouricury-Wachs* aufmerksam gemacht, welches dem Carnaubawachs sehr ähnlich, jedoch preisgünstiger ist. Beschreibung der Gewinnung u. Angaben über die vom Vf. ermittelten Kennzahlen u. die Zus. des Waxes. Schließlich werden die Verarbeitungsmöglichkeiten erörtert. Ouricury-Wachs eignet sich bes. zur Herst. von Farbbandmassen u. nicht rollendem Durchschreibepapier. (Seifen-Oele-Fette-Wachse 74. 111—13. Mai 1948. Mailand.) 355.7904

R. Fiala, *Druckverseifung*. Überblick über die Entw. der Druckverseifung von Neutralfetten, bes. der mit Soda. Es werden vom Vf. einige der von ihm ermittelten Betriebsdaten sowie im Diagramm die Zusammenhänge zwischen Verseifungsgrad, Zeit, Temp. u. Druck aufgezeichnet. (Seifen-Oele-Fette-Wachse 74. 78—79. April 1948.) 355.7906

H. Groninger, *Kontinuierliche Trennung von Fettsäuren*. Beschreibung des von der Firma EMERY INDUSTRIES INC., Cincinnati (Ohio) entwickelten Verf. (Abb. im Orig.) zur Trennung von Fetten u. Ölen in Stearin u. Olein vermittelt Methanol. (Seifen-Oele-Fette-Wachse 74. 102. Mai 1948.) 355.7912

Julius Voss, *Wasch- und Vorwaschmittel auf Celluloseglykolsäurebasis*. (Vgl. C. 1949. I. 555). Synthet. Reinigungsmittel haben den Nachteil, daß sie bei ihrer ausschließlichen Verwendung schneller vergrauen als bei Benutzung von Seife, eine Schwierigkeit, die

durch Verwendung geringer Mengen von Celluloseglykolsäurem Na behoben werden kann. Durch Zusammenwirken eines nichtwaschenden Netzmittels u. zwar der alkylierten Naphthalinsulfosäure u. der ebenfalls nicht waschenden Celluloseglykolsäure in alkal. Lsg. läßt sich ein Waschmittel herstellen. Das Prod. ist unter der Handelsbezeichnung *Hexawa* bekannt (DRP 719 167). Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit der experimentellen Nachprüfung der Verhältnisse. Untersucht wurde, welche Wrkg. die im Waschlösungsmittel enthaltenen Komponenten, also Soda, Wasserglas, alkylierte Naphthalinsulfosäure u. Celluloseglykolsäure für sich u. im Gemisch untereinander auf den Waschprozeß haben. Es wurde gefunden, daß alkylierte Naphthalinsulfosäure keine Steigerung der Waschkraft der Soda bringen, daß Celluloseglykolsäuren die Waschkraft der Soda nur geringfügig erhöhen, diese aber auch nicht durch Zusatz von alkylierter Naphthalinsulfosäure weiter gesteigert werden kann. Eine Erhöhung der Waschkraft tritt erst ein, wenn Soda, Wasserglas u. Celluloseglykolsäure miteinander kombiniert werden. Nach Ansicht des Vf. beruht die Waschkraft der Waschmittel vom *Hexawa*-Typ nicht auf der Kombination von Einweich-, Netzmittel u. Celluloseglykolsäure, sondern auf dem Zusammenwirken von Wasserglas u. Celluloseglykolsäure im alkal. Medium. Die Verss. werden beschrieben u. die tabellar. zusammengefaßten Ergebnisse diskutiert. (Melliand Textilber. 30. 197—99. Mai 1949. Wiesbaden.) 104.7918

Wilhelm Löcher, unter Mitarbeit von Scholl und Oldenroth, *Heutige Waschmittel und deren Einsatz*. Vf. warnt vor der Verwendung von Waschmitteln (ohne Packung) aus dem Kundenkreis u. befürwortet die Verwendung von bezugsscheinfreien Waschmitteln wie *Silovo* (gepuffertes Metasilicat), *Sava*, *Duxil* u. „J 47“. Die letzteren 3 sind Alkaligemische mit waschakt. Körpern u. Netzmitteln. Die heute oft festgestellten zu hohen Alkalitäten der Waschbäder sind als schädlich u. unnütz abzulehnen. Nach Verss. genügte bei Verwendung von Sava + Soda im 1. Waschbad eine Alkalität von 5,3 (g Soda/Liter), bei Verwendung von „J 47“ + Silovo eine Alkalität von 4,5 vollauf. (Wäscherei-Techn. u. -Chemie 1948. Nr. 2. 12—13. Febr. Köln.) 149.7918

P. H. Scholl, *Die markenfreien Waschmittel*. Kurze Charakteristik der Vorzüge u. Nachteile von Waschkalkalien (Soda, Wasserglas, Metasilicat) u. der durch deren Kombination hergestellten Waschmittel wie Bleichsoda, Silovo, „SG 10“, „J 47“ u. Duxil u. die sogenannten fl. Seifen, die wie Marlinol keine Seifen sind im Gegensatz zum Verapal, einer echten fl. Seife mit Fettlöser. (Wäscherei-Techn. u. -Chemie 1948. Nr. 3. 5—7. März.) 149.7918

W. Kind und O. Oldenroth, *Die Anschmutzungen der Wäsche*. Die Anschmutzungen der Gebrauchswäsche, vorwiegend durch Schweiß u. Hautfett, sowie ihr Verh. werden besprochen. Die fettigen Ausscheidungen der Talgdrüsen sind es, welche staubigen Schmutz mit den Fasern verkleben. Eiweißverb. spielen eine untergeordnete Rolle. Der in Schmutzbrühen analyt. zu findende N steht zu wasserlös. Harnstoff u. zu Hautschuppen in Beziehung. Die fettigen Ausscheidungen geben Anlaß zum Vergilben der Wäsche. (Wäscherei-Techn. u. -Chemie 1948. Nr. 5. 9—12. Mai. Nr. 6/7. 13—16. Juni/Juli.) 149.7918

W. Kind und O. Oldenroth, *Blutwäsche*. Die Auswaschbarkeit von Blutflecken verschlechtert sich mit dem Altern oder mit einem Erhitzen. Vergleichsverss. haben dies zu berücksichtigen. Blutwäsche ist baldmöglichst mit weichem W. auszuspülen bzw. in W. einzulegen. Die Wäsche ist einige Stdn. oder (bei älteren Flecken) besser über Nacht in Soda lauwarm einzuweichen. Biol. Hilfsmittel zeigten keine überlegene Wirksamkeit. Ihre Wrkg. beruht auf ihrem Geh. an Soda-Alkali. Vorzeitiges Erhitzen führt zu einem Einbrennen der Flecken, wobei Alkali das Verfärben verschlechtert. Nach der Seifenwäsche hinterbliebene Fleckreste sind eiweißhaltig u. bedürfen eines Ausbleichens. (Wäscherei-Techn. u. -Chemie 1948. Nr. 3. 13—16. März.) 149.7918

Lester L. Ford, Eufaula, Ala., V. St. A., *Vorrichtung zum Extrahieren von pflanzlichen Ölen* mit KW-stoff-Lösungsmitteln mit einem Kp. unter 170° F, z. B. Hexan-KW-stoffen, Gasolin oder PAe., unter Verwendung einer mit einem Becherwerk ausgerüsteten geeigneten Extraktionskammer. — Dazu 2 Blatt Zeichnungen. (A. P. 2 451 081 vom 24/8. 1943, ausg. 12/10. 1948.) 808.7895

Dictaphone Corp., New York, übert. von: Harding Bliss, Hamden, Conn., und William C. Sussky, Little Rock, Ark., V. St. A., *Gewinnung von gehärteten Fettprodukten, besonders von Stearinsäure, aus Tallöl durch Hydrierung*. Man geht aus von einer Lsg. von 1 Teil Tallöl u. 0,3—2,0 Teilen Dioxan u. hydriert diese in Ggw. eines Hydrierungskatalysators wie metall. Ni oder ein Gemisch von metall. Cu u. Ni, bei 250—475° F u. einem Druck von 300—2000 lbs./sq. in. Beim Abkühlen trennt sich das Hydrierungsgemisch in eine

fl. harzhaltige Schicht u. in eine feste Fettstoffschicht, welche im wesentlichen aus *Stearinsäure* besteht. (A. P. 2 451 377 vom 18/5. 1945, ausg. 12/10. 1948.) 808.7913

Georg Buehner und Carl Lüdecke, Taschenbuch für die Wachsindustrie. 3. Aufl. Stuttgart: Wissenschaftliche Verlagsgesellschaft. 1948. (620 S. m. 67 Tab.) DM 12,50.

## XVIII. Faser- und Spinnstoffe. Holz. Papier. Cellulose. Kunstseide usw.

**G. W. Madaras, Das Catarole-Verfahren. Chemikalien aus Petroleum für die Farbstoff- und Textilindustrie.** Es wird auf die Bedeutung des Crackprozesses, bes. auch in Hinblick auf die Herst. aliph. Verb. (Äthylen), hingewiesen. Nach dem in den U. S. A. entwickelten Crackverf. können nicht mehr als 60—70% gasförmiger Prodd. erhalten werden, der Rest ist fl. u. enthält einen großen Prozentsatz arom. Verb., die in reinem Zustand jedoch nur sehr schwer gewonnen werden können. Durch Verwendung eines Katalysators ist es nach dem Cataroleprozeß möglich, im Gegensatz zu dem amerik. Verf., nicht nur die gleichen Mengen Crackgase, sondern auch die Aromaten fast völlig u. in reinem Zustand zu erhalten. Kurze Hinweise auf die Technik des Cataroleprozesses (Druck etwas über Atmosphären-Druck, Temp. 600—700°) werden gegeben. Die gasförmigen u. fl. Reaktionsprodd. (Durchschnittsanalysen) werden beschrieben. Ferner finden die höher sd. Lösungsmittel sowie die für die Farbstoffherst. als Ausgangsmaterialien verwendbaren Prodd. Erwähnung. Genaue Einzelheiten bezüglich der bei dem Cataroleverf. anfallenden Prodd. lassen sich aus einer schemat. Darst. entnehmen. (Dyer, Text. Printer, Bleacher, Finisher 100. 361—67. 24/0. 1948. Petrocarbon Ltd.) 104.7950

**K. Vogler, Über den Reifegrad von Rohbaumwolle. Nachweismethoden und Einfluß auf Qualitätseigenschaften von Fertigprodukten.** Fehler in Baumwollgeweben stehen in Beziehung zum Reifezustand der Baumwolle (I), bes. der Wandstärke der Fasern. Zur Bewertung des Reifegrades hat CH. F. GOLDTHWAIT (Textile World 1947. 105) ein Färbeverf. vorgeschlagen, wobei sich die dünnwandige I grün, die dickwandige n. rot anfärbt: 3 g I werden mit 1,2% Diphenylechrot 5 BL supra 1 (GEIGY) u. 2,8% Chlorantilichtgrün BLL (CIBA) gefärbt, mit kochendem W. nachbehandelt u. gespült. Es wurde gefunden, daß sich das rot u. grün gefärbte Material auch in der Festigkeit u. Reißlänge stark unterscheidet. Die grünen Fasern sind leicht u. schwach. In I-Garnen sind Nissen mit Hilfe dieser Meth. als grüne Punkte gut erkennbar. Diskussion von Möglichkeiten, den Färbetest zur quantitativen Best. des Reifegrades von Roh-I heranzuziehen. — 9 Abb. (Textil-Rdsch. [St. Gallen] 4. 75—81. März 1949. St. Gallen, Eidgen. Mat.-Prüf.-Anst.) 285.7970

**H. Gruber, Seidenbau und Kokonverarbeitung in Deutschland** Kurzer Tagungsbericht. Hingewiesen wird auf die Notwendigkeit der Rationalisierung der Methoden der Kokonverarbeitung. Man ist daher vom üblichen Stranghaspelverf. abgegangen u. trockenet die aus dem Spinnbad kommenden nassen Fäden in Gegenstrom-Trocknungskanälen so an, daß diese unter Ausschaltung von Zwischenarbeiten direkt auf verschärbare oder verwebbare Spulen aufgemacht werden können. Die Bedeutung der Verwertung der Abfälle wie Schappe, Bourrette u. des Puppenöls wird hervorgehoben. Die einjährigen Ruten der Maulbeersträucher werden teils chem., teils mechan. aufgeschlossen u. liefern einerseits die Maulbeerbastfaser, andererseits die Maulbeer-Cellulose für die Kunstseideherstellung. Die Aufschlußrückstände werden auf Holzkohle, Schweröl u. einige weitere Prodd. verarbeitet. Abschließend wird eine Aufstellung über den Mengenanfall dieser einzelnen Prodd. (brit. Zone) gebracht. (Angew. Chem., Ausg. B 20. 303. Nov. 1948.) 104.8000

**Werner von Rhein, Über die Beziehungen zwischen den hygrokopischen und den dynamometrischen Eigenschaften der Naturseide.** Nach längeren Ausführungen über den heutigen Stand der technolog. Unters. der Naturseide, bes. hinsichtlich des Einfl. der relativen Luftfeuchtigkeit auf den Wassergeh. der Seide u. auf die Festigkeit u. Dehnbarkeit naturseidener Garne, geht Vf. auf seine eigenen Arbeiten ein. Sie beschäftigen sich vor allem mit Unters. über den Grad der Veränderung, welche die dynamometr. Eig. einzelner Seidenfäden bei einer Veränderung der relativen Luftfeuchtigkeit erfahren, u. mit Unters. über die Geschwindigkeit, mit der diese Veränderung der Seideneig. vor sich geht. Als Material diente die nicht entbastete Bave (Seidenfaden) eines Kokons, welcher der Zucht ungar. Weißspinner entstammte. Die Versuchsergebnisse werden eingehend diskutiert. — 12 Tabellen, 13 Literaturzitate. (Melliand Textilber. 30. 179—84. Mai 1949.) 104.8000

**M. Ulmann, Die Arbeiten auf dem Gebiete der Holzchemie in der UdSSR. Fortschrittsbericht.** Behandelt werden die in den letzten 30 Jahren in den UdSSR entwickelten wich-

tigen Arbeiten auf dem Gebiet der trockenen Dest. von Holz, der Gewinnung von synthet. Campher aus Terpentin u. der Hydrolyse von Holz u. pflanzlichen Materialien. (Holzforschung 3. 25—31. 1948.) 104.8010

**Hansjürgen Saechtling**, *Bauplatten aus Holzabfällen*. Es wird einleitend darauf hingewiesen, daß sich Holzfasern oder Holzabfallplattenwerkstoffe als Fußbodenbelag wegen der hohen Beanspruchung nicht eignen. Besprochen werden Bauplatten aus Holzabfällen, zu deren Herst. Kunstharzbindemittel (Tronex M u. S, Tronal N u. L sowie Lignova) Verwendung fanden. Genaue Angaben über die technolog. Eig. dieser Platten (Raumgewicht, Biegefestigkeit, Schlagzähigkeit, Druckfestigkeit, Zusammendrückbarkeit, Wärmeleitfähigkeit) werden besprochen. Auch hinsichtlich des Verwendungszweckes finden sich Hinweise. — 1 Abbildung. (Neue Bauwelt 4. 169—70. 14/3. 1949.) 104.8010

**Otto Dietlen**, *Frischwasser, Abwasser und Spritzröhren in der Papierfabrikation*. Die Abhandlung beschäftigt sich mit den Verhältnissen des Frischwasserbedarfs im Zusammenhang mit dem Abwasser bzw. Schmutzwasseranfall einer Holzschleiferei, einer Schleiferei für Pappen u. einer Papiermaschine. Prakt. Hinweise, bes. bezüglich des Frischwasserbedarfs, werden gegeben. — 4 Abbildungen. (Wbl. Papierfabrikat. 77. 12—14. Jan. 1949.) 104.8016

**Hans Kotte**, *Wald wird Papier. Was der Jünger der „schwarzen Kunst“ von der „weißen“ wissen muß*. Allg. gehaltene Ausführungen über die Papierherstellung. Es wird zuerst ein kurzer Überblick über die Anfänge der Papiermacherkunst gegeben u. dann auf die Entw. der Papierindustrie eingegangen. Die Ausgangsmaterialien, Zusatzstoffe u. die Verfahrenstechnik werden kurz beschrieben. (Druckgewerbe 1. Beilage 1/11. 1948. 2. Beilage 1/3. 1949.) 104.8030

**Otto Pennenkamp**, *Über das rationelle Spinnen von Papiergarnen*. Allgemeine Ausführungen u. prakt. Hinweise. (Papier 3. 89—91. 12/4. 1949.) 104.8032

**Roland O. H. Runkel**, *Über die Herstellung von Holzzellstoff unter Verwendung von Natriumchlorid*. Ergänzungen zu der C. 1948. II. 1023 ref. Arbeit. (25 Diagramme.) (Holzforschung 3. 47—48. 1949.) 104.8044

**Kurt Schwabe**, *Schwefelrückgewinnung aus Sulfitzellstoffabläugen*. Einleitend werden die bisher bekanntgewordenen Verff. zur Rückgewinnung des S aus den Sulfitabläugen besprochen. Experimentell nachgeprüft wurden die folgenden beiden Verff.: Rückgewinnung des S durch trockene Zers. der Calciumbisulfitleugen im indifferenten Gasstrom sowie durch Aufarbeitung von Mg-Bisulfitleugen, deren Herst. aus  $MgSO_4$  bes. behandelt wird. Dabei hat sich ergeben, daß durch therm. Zers. des  $Ca(HSO_3)_2$ -Pulvers im indifferenten Gasstrom max. 70% des in der Ablauge enthaltenen S als  $SO_2$  u.  $H_2S$  zurückgewonnen werden könnten. Kochläugen aus  $Mg(HSO_3)_2$  bieten die Möglichkeit, dieselbe Lauge nach Aufgasen ohne Schädigung der Zellstoffqualität u. der Zuckerausbeute zweimal zu verwenden. Die Regeneration von Mg-Ablaugen durch therm. Zers. bei  $400^\circ$  liefert über 80% des Ablaugeschwefels als  $SO_2$  u.  $H_2S$  u. 90% bei  $800^\circ$ . Weitere Einzelheiten finden sich im Original. — 15 Tabellen, 2 Abbildungen. (Holzforschung 3. 5—23. 1948.) 104.8044

**Walter Kilp**, *Sulfitspiritus und seine Herstellung*. Einleitende Ausführungen über die Mengen vergärbaren u. unvergärbaren Zucker in den Sulfitabläugen. Besprochen wird die Einrichtung einer Sulfitspiritusfabrik sowie der Arbeitsgang u. die Dest., auch hinsichtlich der Verwertung der Schlempe finden sich Hinweise. (Wbl. Papierfabrikat. 77. 9—12. Jan. 1949.) 104.8044

**W. Kast, L. Flaschner und E. Winkler**, *Orientierung und Festigkeit von Cellulosefasern*. Unterss. an Kupferkunstseide (I) u. Viscosekunstseide (II) über den Einfl. des Orientierungsgrades ihrer Fasern auf die spezif. Reißfestigkeit. Die Orientierung der Micellen (Kristalle) wird durch einen Streckungsvorgang beim Spinnen erzielt u. durch Best. der azimutalen Bogenlänge (Halbbreite) der Röntgeninterferenzsicheln ermittelt. Es ergibt sich, daß die Orientierung bei I u. II mit der Zugspannung gesetzmäßig in gleicher Weise anwächst u. daher beim nassen Streckspinnverf. von I die Zugspannung im „optimalen Koagulationszustand“ ebenso als Maß für den Orientierungsgrad dienen kann wie bei II der prozentuale Verstreckungsgrad. Durch Best. auch der radialen Halbbreite als Maß für die Teilchengröße in der Querrichtung zu den Celluloseketten konnte festgestellt werden, daß erst nach nahezu vollendeter Orientierung auch eine Ausdehnung der kryst. Gebiete mit der Zugspannung eintritt, eine Streckung u. damit teilweise Krystallisation u. Verdichtung der bis dahin nur als Scharniere wirkenden micellaren Zwischengebiete oder „Fransen“ im Sinne der KRATKYschen Theorie (vgl. C. 1940. II. 431) erst im wesentlichen anschließend an den Orientierungsvorgang statt-

findet. Bei gleicher mittlerer Orientierung erwies sich die spezif. Trockenfestigkeit bei I um etwa 80 g/100 den. niedriger als bei II. Eine gute Orientierung ist mithin wohl eine notwendige, aber keine hinreichende Bedingung für hohe Reißfestigkeiten. Hierzu gehört zweifellos die Erreichung einer Struktur, die eine möglichst große Anzahl von Nebenvalenzen zwischen den Celluloseketten verschied. Micellen ermöglicht, also ein micellares Netz genügender Dichte gewährleistet. Bei I führt normalerweise die Ausfällung nur zu einem lockeren micellaren Netz. Um die Kurven für I u. II zur Deckung zu bringen, wären mithin Änderungen im Chemismus des Kupferseideprozesses notwendig. (Kolloid-Z. 111. 1—6. Okt. 1948. [früheres Inst. f. experimentelle Phys. d. Univ. Halle]) 300.8048

—, *Wie das Knittern von Acetatseide vermieden werden kann. Einfluß der Thermoplastik, des Benetzungswiderstandes und der Quellung.* Es wird auf den Einfl. des thermoplast. Verh., des Benetzungswiderstandes u. der Quellung acetatseidener Textilien beim Reinigen, Färben u. Ausrüsten hingewiesen. Durch eine kurze Wärmebehandlung zwischen 0,1 u. 15 Sekk. bei Temp. zwischen 250° F—900° F (121° bzw. 482,2° C) lassen sich gewisse Fehler, die beim Verarbeiten entstanden sind, entfernen. Die Feuchtigkeit des Materials darf dabei allerdings die übliche nicht überschreiten. Beschrieben wird ferner ein Verf. zum zweckmäßigen Waschen (Reinigen) von acetatseidene Geweben u. Rundstuhlware unter genauer Angabe der Flottenzus. u. -bedingungen. Auch die hierzu erforderlichen Maschinen u. App. werden angegeben. (Silk and Rayon 23. 539. 544. April 1949.) 104.8048

**Hermann Wenderoth**, *Faserveredlung durch Hexandioldichlormethyläther.* Es wird die Herst. des Hexandioldichlormethyläthers,  $\text{ClCH}_2\text{O}(\text{CH}_2)_6\text{OCH}_2\text{Cl}$  u. seines Umsetzungsprod. mit Pyridin, des Hexamethylenbisoxymethylpyridiniumchlorids beschrieben. An Hand von Verss. wird gezeigt, daß durch Behandlung von Zellwolle mit dieser bifunktionellen Verb. die Naß- u. Fäulnisfestigkeit erhöht, die Quellung, Krumpfung u. Alkali-löslichkeit ohne erheblichen Dehnungsverlust verringert werden können. (Melliand Textilber. 30. 205—07. Mai 1949. Oberpreilipp/Thür.) 104.8048

**A. Berton**, *Schnelle Unterscheidung von Papiersorten mit Hilfe von Funkenspektren im Ultravioletten.* Ein Streifen des zu untersuchenden Papiers wird auf eine kleine Trommel mit horizontaler Achse so befestigt, daß er ca. 1 cm über dem Trommelrand übersteht, der überstehende Teil zwischen zwei Graphitelektroden eines Hochfrequenzgenerators durch langsame Rotation der Trommel hindurchgeführt. Das Funkenspektr. wird aufgenommen u. auf die im Papier vorhandenen Elemente wie Ca, Si, Mg, Al, Ti, Ba untersucht. (Chim. analytique [4] 30. 124—26. Juni 1948.) 408.8097

**Albert Küng und Zeno Kaufmann**, *Die Cupriäthylendiamin-Viscosität von Zellstoffen und die Bestimmung des Polymerisationsgrades.* Eingehende Beschreibung der Ausföhrung der Betriebsviscositätsmessungen nach den TAPPI Standards (Technical Association of the Pulp and Paper Industry), die seit 1928 unverändert geblieben sind. Die Lösungsvorgänge von Cellulose in Cupriäthylendiaminhydroxyd u. SCHWEIZER-Reagens werden beschrieben, u. ein theoret. Vgl. der Arbeitsweisen des TAPPI- u. HÖPLER-Viscosimeters wird gegeben. Viscositätsmessungen nach der TAPPI-Meth. bei verschied. Zellstoffkonz. führt zur Aufstellung einer neuen Exponentialgleichung, die im Gegensatz zur STAUDINGERSchen Formel mit einer Unbekannten arbeitet u. in dem für die TAPPI-Meth. günstigen Bereich gute Resultate liefert:  $\eta = \eta_0(1 + kc_1)^n$ , worin  $\eta$  die Viscosität der Lsg.,  $\eta_0$  die Viscosität des reinen Lösungsm.,  $c_1$  die Konz. in Vol.-% u.  $k$  die Konstante darstellt. Diese kann nach einer Messung berechnet werden;  $n$  nimmt die Werte 8,5 für  $\eta < 10$  cp u. 6 für  $\eta > 30$  cp an. Viscositätsbestimmungen in SCHWEIZERS Reagens nach der TAPPI-Meth., berechnet nach der STAUDINGERSchen u. der neuen Formel. Die Viscosität des SCHWEIZER-Reagens nach den TAPPI-Normen beträgt 1,4 cp bei 20° Vff. schlagen folgendes neue Lösungsm. vor: Cu 32,71 g/Liter, Äthylendiamin 61,5 g/Liter, D. 1,0518,  $\eta_0$  1,11 cp bei 25°. Messungen nach der Strömungs- u. Kugelfallmeth., wobei letztere etwas niedrigere Zahlen ergab. Die Polymerisationsgrade wurden in Cuoxan u. Kupferäthylendiamin bestimmt u. für letzteres die  $K_m$ -Werte  $7,6 \cdot 10^{-4}$  für die Strömungsmeth. u.  $7,0 \cdot 10^{-4}$  für die Kugelfallmeth. eingeföhrt. Die neue Lsg. ist für beide Methoden geeignet, nur sollen niedrigere Konz. gewöhlt werden, so daß die gemessenen Zeiten zwischen 30 u. 90 Sekk. liegen.— Tabellen u. Abbildungen. (Chimia [Zürich] 2. 82—87. 10/4. 1948. Attisholz, Cellulosefabrik.) 259.8099

**United Gas Improvement Co.**, übert. von: Alger L. Ward, Bala-Cynwyd, Pa., V. St. A., *Imprägnieren, Streichen und Schließen von Gewebe mit Kunstkautschuklatex.* Man verwendet einen Latex, der durch Emulsionspolymerisation von konjugierten Pentadienen, wie Isopren u./oder Piperulen, mit Styrol oder Methylstyrol erhalten wird u. einen aromat. KW-stoff, wie Xylol, enthält. Nach der Polymerisation wird überschüssiges Diölefin

entfernt, während Styrol im Verhältnis von wenigstens 3 Teilen Xylol zu 2 Teilen Styrol anwesend sein kann. Statt der genannten monomeren Olefine u. Diolefine kann man auch Leichtöle verwenden, die überwiegende Mengen an diesen Monomeren enthalten. Der Kunstkautschuk kann nach dem Aufbringen auf das Gewebe vulkanisiert werden. — 15 (lbs) Knochenleim werden in 100 W. geweicht, 1100 W. dazugedrückt, hierzu 25 Na-Alkylnaphthalinsulfonat u. 17,5 einer 60%ig. Lsg. von tert. Butylhydroperoxyd in Butylalkohol, 3 NaOH u. 400 einer 20%ig. Seifenlsg. u. danach 600 einer Leichtöl-Styrolfraktion, die 61% Styrol u. Xylol enthält, u. 1400 einer Leichtölpentadienfraktion, aus der das Cyclopentadien entfernt ist, mit 61% Pentadiengeh. u. einem Isopren-Piperlylenverhältnis von 3:1 gegeben. Man bewegt die M., bis die Teilchengröße 1—15 Mikron beträgt, u. erhitzt im Autoklaven 9 Stdn. unter Bewegung auf 100°. Dicker Latex mit 26% Gesamtfeststoffgeh., der mit 368 W. verd. u. mit Dampf dest. wird. Man erhält 2735 Latex mit ca. 35% Feststoffgehalt. Man kann ihn so oder mit Vulkanisiermitteln für Gewebe verwenden. (A. P. 2 441 523 vom 14/4. 1945, ausg. 11/5. 1948.) 811.7961

E. I. du Pont de Nemours & Co., Wilmington, Del., übert. von: Gilbert Pitzl, Buffalo, N. Y., V. St. A., *Herstellung von Dispersionen von Melamin-HCHO-Harzen in mehrwertigen Alkoholen*. Man gibt hydrophobe, teilweise polymerisierte Melamin-HCHO-Kondensationsprodd. (I) zu einem wasserlösl. 2- oder 3-wertigen Alkohol (Äthylenglykol, Glycerin), rührt, bis das Harz völlig dispergiert ist, worauf wenigstens 40% (des Harzgewichtes) Oxyessigsäure (II) zugesetzt werden u. ein Harzkonzentrat bilden, das mit W. verd. werden kann. Als I dienen solche, die in W. in Konz. unter 35% unlösl., in dem Konzentrationsbereich von 35—70% lösl. sind. Vorzugsweise dispergiert man 1 (Gewichtsteil) Harz in wenigstens 2 des Alkohols u. gibt 0,4—0,6 Teile II zu. — Eine Lsg. von 1 (Gewichtsteil) Na<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> · 12H<sub>2</sub>O in 267,6 wss. 37 Gew.-%ig. HCHO-Lsg. (p<sub>H</sub> 7 durch Zusatz von NaOH-Lsg.) wird mit 126 Melamin 5 Stdn. bei 86—88° erhitzt u. I mit 1600 Aceton gefällt. I ist in Konz. unter 35% in W. unlösl., mit W. von 40—50% kann dagegen eine 50%ig. Lsg. erhalten werden. 10 I werden in 50 Glycerin völlig dispergiert u. 5 II in 35 W. zugegeben. Die Dispersion kann mit W. verd. werden. Verwendung zum Überziehen, Imprägnieren u. Kleben von Papier, Holz u. anderem. (A. P. 2 451 867 vom 6/7. 1944, ausg. 19/10. 1948.) 811.8037

Ciba Ltd., Schweiz, übert. von: Andreas Ruperti, Arlesheim b. Basel, *Herstellung von Alkalicellulose* mit geringem Wasser- u. Alkaligeh. für Cellulosederivv. daraus. Die Cellulose wird mit konz. wss. Alkalilauge ca. 1/2—20 Sek. bei 60—90° behandelt. Die Lauge ist so stark konz., daß sie bei Raumtemp. gerade noch fl. ist. Danach wird die Cellulose von der überschüssigen Lauge abgepreßt, u. zwar, wenn die Tränkung vollständig, die Quellung aber noch nicht ganz beendet ist. (A. P. 2 447 914 vom 20/6. 1944, ausg. 24/8. 1948. Schwz. Prior. 2/7. 1943.) 808.8047

Franz Weiß, *Die Verwendung der Kunststoffe in der Textilveredlung*. Wien: Springer-Verlag, 1940. (VIII + 187 S., 11 Abb.). — Das Buch gibt eine Einführung in das Gebiet der Kunststoff-Chemie u. -Technologie u. behandelt die Verarbeitung u. die Verwendung der Kunststoffe in der Textilveredlung. Der übersichtlich gestaltete u. reichhaltige Inhalt stützt sich auf eine umfassende Literatur u. macht das Buch zu einem wertvollen Nachschlagewerk für den Textilchemiker. 104.7964

## XIX. Brennstoffe. Erdöl. Mineralöle.

E. Schmidt, *Optische Untersuchung von Verbrennungsvorgängen in Rohren*. Mitt. über Ergebnisse der photograph. Beobachtung der Verbrennung von Gasgemischen in Rohren. Es zeigte sich, daß die anfänglich glatte Flammenfront sich von der Wand aus durch Turbulenz aufräut, wodurch die Flammgeschwindigkeit so ansteigt, daß es zu Detonationen kommen kann. Ferner wird über eine Meth. zur Messung der Geschwindigkeit des Unverbrannten vor der Flammenfront berichtet. (Angew. Chem., Ausg. B 20. 338. Dez. 1948. Braunschweig.) 212.8128

H. Steinicke, *Die Verbrennung von Gas-Luft-Gemischen in Rohren*. (vgl. vorst. Ref.) Vf. führte Verss. zur Verbrennung von Gas-Luft-Gemischen in Rohren in techn. Maßstab aus (50 m Länge, 100—500 mm Durchmesser). Bei annähernd stöchiometr. Propan-Luft-Gemischen ging die Flamme nach ca. 10—20 m Lauflänge in Detonation mit ca. 2000 m/sec Geschwindigkeit über. Durch turbulenz erzeugende Mittel ließ sich die Anlaufstrecke der Detonation verkürzen. Durch „Flammensiebe“ nach Art der DAVYschen Sicherheitslampe wurden sowohl die n. Verbrennungen wie auch die Detonationen zum Stehen gebracht. Vf. empfiehlt daher zur Verhütung der Ausbreitung von Bränden in Tankanlagen den Einbau solcher Siebe in die verbindenden Rohrleitungen. (Angew. Chem., Ausg. B 20. 338. Dez. 1948. Braunschweig.) 212.8128

W. Zankl, *Propan-Luft-Gas*. Im Gegensatz zu reinem Propan zeigen Gemische von Propan mit Luft Brenneigg., die denen von Stadtgas ähnlich sind. Für Stadtgas be-

stimmte Geräte lassen sich daher nach geringfügigen Änderungen für Propan-Luft-Gemische benutzen. (Gas- u. Wasserfach 89, 331—32. Nov. 1948. Karlsruhe.) 252.8156

de Roo, *Das neue Gaswerk in Lissabon (Matinha)*. Eingehende Beschreibung der gesamten Werksanlagen, die für eine Tagesleistung von 100 000 m<sup>3</sup> eingerichtet u. mit kontinuierlich betriebenen Vertikalkammeröfen nach dem Syst. von WOODALL-DUCK-HAM ausgestattet sind. (J. Usines Gaz 72, 226—33. 15/11. 250—56. 15/12. 1948. Lissabon.) 252.8156

Ss.N. Schangin, *Unterschiede und Ähnlichkeit der Erdöllager im Devon von Tutmasow und der der Schlucht von Jablonow*. Beide Lager weisen große Ähnlichkeit im geolog. Aufbau auf, unterscheiden sich aber wesentlich durch die größere Porosität u. Benetzbarkeit bei den Devonschichten der Jablonow-Schicht. (Нефтяное Хозяйство [Petrol.-Wirtsch.] 26. Nr. 4. 27—28. April 1948.) 295.8188

L. N. Rosanow und W. D. Ssucharewa, *Die Aussichten der Erdölhoffigkeit der unteren Permschichten im Kuibyschewer Transwolgagebiet*. Geolog. Betrachtungen über die Kalksteinablagerungen (Dolomit) des unteren Perms des Transwolgagebietes, die in 2 Horizonte (Artinski- u. Kungurski-Horizont) zerfallen. Von diesen ist bes. der untere, Kungurski-Horizont, erdölführend. (Нефтяное Хозяйство [Petrol.-Wirtsch.] 26. Nr. 3. 38—44. März 1948. Bugurusslan.) 295.8188

California Research Corp., San Francisco, übert. von: William T. Cardwell jr., Whittier, Calif., V. St. A., *Behandlung von Bohrtrüben*, bes. von ton- oder stärkehaltigen Trüben für Erdölbohrungen. Zwecks Beeinflussung ihrer D., ihrer koll. u. thixotropen Eigg., bes. zwecks Verminderung ihrer Viscosität u. ihrer Beibehaltung während ihres Umlaufes, werden den hohen Temp. ausgesetzten Trüben wasserlös. Stannate, bes. Na- oder K-Stannat, entweder für sich allein oder in Verb. mit die Tonflockung verindernden lyophilen Koll., z. B. Gallussäure, Gerbsäure oder Quebracho, zugesetzt. Der Stannatzusatz beträgt bis zu 2 lbs/42 gals (5,6 kg/m<sup>3</sup>), bei kombiniertem Stannat- u. Quebrachozusatz je 0,5—1,5 lbs/42 gals (1,4—4,2 kg/m<sup>3</sup>). (A. P. 2 450 936 vom 26/2. 1945, ausg. 12/10. 1948.) 835.8101

Atlantic Refining Co., Philadelphia, übert. von: Seymour W. Ferris, Mount Holly, N. J., V. St. A., *Entparaffinieren von Mineralölkohlenwasserstoffen* mit einem Lösungsm. u. einem cerophilen Mittel bei einer Temp., bei welcher das Wachs fest wird. Als Lösungsm. sind z. B. geeignet Toluol, Nitrobenzol, Nitrotoluol, Chinolin, o-Chloranilin,  $\beta, \beta'$ -Dichlordiäthyläther, Äthylendichlorid, Furfuro, Methylanilin, Toluidin, Xylidin, o-Chlorphenol, Benzotrinitril, Benzaldehyd, Nicotin u. Pyridin, ferner Xylol, CCl<sub>4</sub>, Chlormethyl, CHCl<sub>3</sub>, Ae. u. CS<sub>2</sub>. Als cerophiles Mittel kommt z. B. ein fl. Paraffin-KW-stoff, z. B. verflüssigtes Äthan, Äthylen, Propan, Propylen, n-Butan, Isobutan, Isobutylene, Buten-1, Buten-2, Pentane, Hexane u. höhere Homologe sowie Gemische davon in Frage. — 120 Volumentteile eines KW-stoffdestillats, welches ca. 10% krystallisierbares Paraffinwachs enthält, werden mit 120 Volumentteilen des cerophilen Lösungsm. u. mit 480 Volumentteilen Äthylendichlorid als Lösungsm. bei 0° F miteinander verrührt. Dabei scheidet sich das Paraffinwachs in krystalliner Form aus. Daneben bilden sich 2 Flüssigkeitsphasen. Die obere enthält das cerophile Mittel, welches feste Krystalle suspendiert enthält. Die untere Schicht enthält das Äthylendichlorid u. das darin gelöste Öl. Beide Schichten werden voneinander getrennt u. für sich aufgearbeitet. — Dazu 2 Blatt Zeichnungen. (A. P. 2 451 545 vom 23/12. 1944, ausg. 19/10. 1948.) 808.8193

Socony-Vacuum Oil Co., Inc., New York, übert. von: Alex G. Oblad, Dallas, Tex., *Abtrennung von Olefinen aus Paraffin-Kohlenwasserstoffgemischen*, welche einen dicht beieinander liegenden Kp. haben, durch Zugabe einer im Hinblick auf die Alkylierung der vorhandenen Olefinmenge überschüssigen Menge an Bzl. u. durch Alkylierung des Gemisches in Ggw. eines Alkylierungskatalysators auf der Basis von SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> bei Temp. oberhalb 300° u. bei einem Druck von 700—1500 lbs/sq. in. Das aus der ersten Alkylierungszone entweichende Gas-Dampf-Gemisch wird unterhalb 300° abgekühlt u. in einer zweiten Alkylierungszone mit einem SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Katalysator bei 175—300° u. bei einem Druck unterhalb 300 lbs/sq. in. alkyliert. Danach wird das Alkylierungsgemisch fraktioniert. Es wird eine Paraffinfraktion, eine Fraktion von unverändertem Bzl. u. von Alkylbenzol erhalten. Die Alkylbenzolfraktion wird danach mit demselben SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Katalysator in einer dritten Entalkylierungszone bei 350° entalkyliert, worauf fraktioniert wird. Man erhält eine Olefinfraktion, eine Benzolfraktion u. eine Fraktion von unverändertem Alkylbenzol. Wenn die Temp. in der ersten Alkylierungszone ca. 450° erreicht hat, dann wird diese Zone auf die Entalkylierung umgestellt. Das Regenerieren des Katalysators geschieht in der dritten Zone, welche zuvor als Entalkylierungs-

zone gedient hat, u. nach beendeter Regenerierung dient diese Zone als erste Alkylierungszone. — Zeichnung. (A. P. 2 436 698 vom 16/4. 1945, ausg. 24/2. 1948.) 808.8201

**Universal Oil Products Co., Chicago, übert. von: Carl B. Linn, Riverside, Ill., V. St. A., Polymerisieren von Olefinkohlenwasserstoffen**, wie Propylen u. Butylenen, zu Gasolin, in Ggw. eines fl. Katalysators, der HF u. ein Alkalifluorid oder -sulfat enthält, bei Temp. zwischen —50 u. 250°. In einem Autoklaven mit einer drucksicheren Rührvorr. werden z. B. 150 g Propylen, 77 g fl. HF von 99% u. 20 g KHF 2 Stdn. auf 95° erhitzt. Man erhält 80 g fl. gasolinähnliches Gemisch u. 100 g Isopropylfluorid. Nach der Wasche mit Lauge u. W. hat der fl. KW-stoff einen  $n_D^{20} = 1,4485$ , enthält noch 0,1% F, besitzt die Bromzahl 49 u. ein mittleres Mol.-Gew. von 257. (A. P. 2 436 929 vom 31/5. 1945, ausg. 2/3. 1948.) 819.8201

**Standard Oil Development Co., Delaware, übert. von: Raymond L. Heinrich, Baytown, Texas, V. St. A., Polymerisieren von Olefinen**, bes. von Propylen enthaltenden Olefingemischen in Ggw. von 60—85%ig. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> u. von 5—15% Diisopropyläther. Z. B. wird ein Gemisch von Propylen u. Butylenen oder Pentylenen polymerisiert. Die Polymerisationstemp. beträgt 140—200° F. — Zeichnung. (A. P. 2 436 571 vom 8/12. 1945, ausg. 24/2. 1948.) 808.8201

**Phillips Petroleum Co., Delaware, übert. von: Frederick E. Frey, Bartlesville, Okla., V. St. A., Alkylierung von Kohlenwasserstoffen mit niedrigsiedenden Olefinen** in Ggw. von HF u. einem festen porösen Metalloxyd als katalyt. wirksamem Agens für Hydrierungs- u. Dehydrierungsrrk. bei Temp. zwischen 150 u. 550° F. Als poröse Metalloxyde sind genannt Tonerde, Bauxit, Cr- oder Ca-Oxyd. — Ein KW-stoffgemisch, welches 47 (Gewichts-%) *n*-Butan, 40 Isobutan, 5 Propan u. 8 Butene enthält, wird mit HF im Verhältnis 1:1 bei ca. 100° F u. einem Druck von 150 lbs/sq. in. ca. 10 Min. behandelt. Danach wird das Reaktionsgemisch absetzen gelassen u. die Säureschicht von den KW-stoffen getrennt. Letztere werden fraktioniert, wobei die gelöste HF in einer azetropen Destillationskolonne entfernt wird. Die Fraktionen werden getrennt aufgearbeitet. Das *n*-Butan wird durch Behandlung mit wasserfreiem Bauxit bei 180° F entfluoriert u. danach mit Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> bei 1150° F u. einem Druck von 150 lbs/sq. in. dehydriert, wobei sich bes. *Butene* bilden, die in die Alkylierung zurückgenommen werden. — Zeichnung. (A. P. 2 450 038 vom 10/8. 1943, ausg. 28/9. 1948.) 808.8201

**Universal Oil Products Co., Chicago, übert. von: Robert J. Newman, Riverside, Ill. V. St. A., Alkylierung von Isoparaffinkohlenwasserstoffen mit Olefinen**, bes. von Isobutan u. Isopentan mit Propylen u. Butylenen in Ggw. von HF bei 75—150° F. Dabei wird ein Mol.-Verhältnis von Isopentan zu Propylen von 5:1 bis 20:1 angewandt, wobei das Isobutan im Gegenstrom zu dem alkylierten Isopentan geführt wird. Das Verf. dient bes. zur Gewinnung von gesätt. Gasolin-KW-stoffen durch Alkylierung von Isobutan mit Propylen u. Butylenen u. daneben zur Alkylierung von Isopentan mit Propylen in einer getrennten anderen Reaktionszone unter Gewinnung von bes. Isobutan, welches von der zweiten Alkylierung danach in die erste Alkylierung genommen wird. Das dabei gewonnene Gasolingemisch von gesätt. Isoparaffin-KW-stoffen dient bes. als Fliegerbenzin. — Dazu eine schemat. Zeichnung. (A. P. 2 436 483 vom 27/5. 1943, ausg. 24/2. 1948.) 808.8201

**Standard Oil Co., Chicago, Ill., übert. von: Vanderveer Voorhees, Hammond, Ind., V. St. A., Verfahren und Vorrichtung zur katalytischen Umwandlung von Kohlenwasserstoffen** in Ggw. eines fein verteilten pulverförmigen festen Katalysators, wobei die Katalysatormassen von Zonen niederen Druckes in Zonen höheren Druckes ohne Verwendung von Pumpen oder ähnlichen mechan. Vorr. gelangen. Der vom Katalysatorurm in das Reaktionsgefäß gelangte Katalysator wird mit den abgeleiteten KW-stoffdämpfen in einen Zyklon geleitet u. von dort unter Zuleiten von Wasserdampf u. Luft durch einen Regenerator geführt. Nach diesem Verf. werden bes. höhersd. KW-stoffe in Gasolin-KW-stoffe gespalten. — Zeichnung. (A. P. 2 440 623 vom 28/6. 1940, ausg. 27/4. 1948.) 808.8201

**Standard Oil Development Co., Delaware, übert. von: Edward W. S. Nicholson und Aaron K. Redcay, Baton Rouge, La., V. St. A., Katalytische Umwandlung von Kohlenwasserstoffgasen in höhersiedende flüssige Kohlenwasserstoffe** in Ggw. eines dehydrierend u. polymerisierend wirkenden Katalysators, z. B. Eisenoxyd, auf einem Träger niedergeschlagen, bei 1500° F. Durch Abkühlen u. Kondensieren werden die höhersd. fl. KW-stoffe von den unveränderten KW-stoffen getrennt u. letztere in eine zweite Umwandlungszone geleitet. Der Katalysator aus der zweiten Zone wird ununterbrochen in die Regenerierzone abgeführt u. danach wieder in die zweite Umwandlungszone zurückgeleitet. Nach diesem Verf. werden bes. Methan, Äthan u. a. niedrigmol. KW-stoffe in höhersd. mol.

fl. KW-stoffe übergeführt. — 2 Blatt Zeichnungen. (A. P. 2 436 595 vom 19/11. 1943, ausg. 24/2. 1948.) 808.8201

**Standard Oil Development Co.**, Delaware, übert. von: **William J. Sweeney**, Summit, N. J., V. St. A., *Umwandlung von höhersiedenden Kohlenwasserstoffen in hochwertiges Fliegerbenzin und in niedrigsiedende Olefinkohlenwasserstoffe*, welche z. B. zur Herst. von synthet. Kautschuk oder anderer wertvoller Prodd. benutzt werden können. Man geht aus von höhersd. Petroleum-KW-stoffen oder von synthet. KW-stoffen aus CO u. H<sub>2</sub>. Diese werden zunächst in Ggw. eines Crackkatalysators, wie akt. Tone, oder synthet. Verb. von SiO<sub>2</sub>·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub>·ZrO<sub>2</sub> oder B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, bei 850—1050° F gespalten. Beim Fraktionieren des Crackprod. wird zunächst eine olefin. Leichtnaphthafraktion (Kp. 160 bis 250° F) u. daneben eine höhersd. Naphthafraktion erhalten. Letztere besteht vorwiegend aus aromat. KW-stoffen u. aus kleineren Mengen olefin. Anteile. Diese höhersd. Fraktion, welche 10—35% nichtaromat. KW-stoffe enthält, wird einer zweiten Spaltung bei 850—1000° F unterworfen, wobei die Nichtaromaten in niedrigersd. KW-stoffe übergeführt werden, ohne dabei die aromat. KW-stoffe zu verändern. Die niedrigsd. KW-stoffe werden von den aromat. KW-stoffen durch Fraktionieren getrennt, u. letztere werden der Leichtnaphthafraktion zugesetzt, welche als Fliegerbenzin verwendet wird. — Zeichnung. (A. P. 2 436 618 vom 27/12. 1944, ausg. 24/2. 1948.) 808.8201

**Attapulugus Clay Co.**, Philadelphia, Pa., übert. von: **William A. La Lande jr.**, Upper Darby, Pa., V. St. A., *Herstellung von aktiviertem wasserunlöslichem Magnesiumsilicat für die Raffination und katalytische Umwandlung von Petroleumkohlenwasserstoffen*. Eine wss. Lsg. eines Alkalisilicats u. eines wasserlösl. Magnesiumsalzes wird in Ggw. einer NH<sub>4</sub>-Ionen abgebenden Verb. bei 150—400° F umgesetzt, wobei sich ein unlösl. Silicat bildet, das mit W. von den lösl. Anteilen frei gewaschen u. danach getrocknet wird. — 204 (Gewichtsteile) MgCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O u. 107 NH<sub>4</sub>Cl werden in 1000 W. gelöst u. in ein Reaktionsgefäß mit Rückflußkondensator gegeben. Daneben wird eine zweite Lsg. hergestellt aus 676 Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> (1 Na<sub>2</sub>O:3,22 SiO<sub>2</sub>, 41° Bé) u. 475 Wasser. Diese Lsg. wird in die erste Lsg. im Reaktionsgefäß unter kräftigem Rühren gegeben, u. anschließend wird 2 Stdn. bei 214° F unter Rückfluß gekocht. Es bildet sich ein weißer unlösl. Nd. von Mg-Silicat. Dieser wird abfiltriert, mit W. salzfrei gewaschen u. an der Luft getrocknet. — 155 (Gewichtsteile) Polkville-Bentonit werden mit 338 Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (10% Wassergeh.) gemischt u. bei 220° F getrocknet u. 3 Stdn. bei 1800° F geschmolzen. Nach dem Abkühlen wird das Prod. gemahlen u. durch ein 200-Maschensieb gesiebt. 200 des erhaltenen feinen Materials werden mit 500 W. zu einem Brei angerührt, danach werden 268 MgCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O u. 142 NH<sub>4</sub>Cl in 400 W. gelöst, u. diese Lsg. wird dem Brei zugesetzt. Das erhaltene Gemisch wird 10 Stdn. am Rückfluß unter kräftigem Rühren gekocht. Das entstandene unlösl. Mg-Silicat wird abfiltriert, salzfrei gewaschen u. an der Luft getrocknet. — Die erhaltenen akt. Mg-Silicatmassen besitzen eine starke Adsorptionswirkung. Sie dienen zum Entfärben von tier., pflanzlichen u. mineral. Ölen sowie zur katalyt. Umwandlung von KW-stoffen, z. B. zum Cracken, Reformieren, Polymerisieren, Hydrieren, Dehydrieren u. Aromatisieren von KW-stoffen. — Fein verteiltes Mg-Silicat wird mit NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> aktiviert u. zu kleinen Kügelchen geformt. Mit den erhaltenen Katalysatorkügelchen wird Gasöl (Kp. 282—692° F) in Mengenverhältnis 1:1 bei 888° F gecrackt. Dabei werden 31,4 Vol.-% Gasolin (Kp. bis 400° F) neben 5,9 Gewichts-% nicht kondensierter Gase, berechnet auf die angewandte Ölmenge, gebildet. (A. P. 2 451 564 vom 14/3. 1942, ausg. 19/10. 1948.) 808.8201

**Standard Oil Co.**, übert. von: **Robert E. Burk** und **Everett C. Hughes**, Cleveland Heights, O., V. St. A., *Katalysatoren zum Dehydrieren und Aromatisieren von Kohlenwasserstoffen*, bestehend aus einer Mischfällung von Oxydgenen des Al-Cr-Mo-Dreigemischs. Zur Gewinnung des Gemisches wird eine Lsg. eines Alkalialuminats u. eine saure Lsg. eines Chromsalzes u. von NH<sub>4</sub>-Molybdat vereinigt unter Erhaltung des pH-Wertes der Lsg. bei 6—11. Dabei werden alle drei Oxydgele ausgefällt. — Das Aromatisieren wird mit diesem Katalysator bes. in Ggw. von H<sub>2</sub> unter Druck ausgeführt. In den Beispielen sind Katalysatoren folgender Zus. genannt: 70 (Mol.-%) Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 2 MoO<sub>3</sub> u. 20 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> — oder mit dem Oxydverhältnis 70 Al:10 Mo:20 Cr — oder 78 Al:2 Cr:20 Mo. — Man geht aus von einer Lsg. von Na- oder K-Aluminat, Cr-Acetat oder -Sulfat u. NH<sub>4</sub>-Paramolybdat (NH<sub>4</sub>)<sub>6</sub>Mo<sub>7</sub>O<sub>24</sub>·4H<sub>2</sub>O. (A. P. 2 451 471 vom 20/1. 1942, ausg. 19/10. 1948.) 808.8201

**Standard Oil Development Co.**, Delaware, übert. von: **Wilfred O. Taff**, Roselle, N. J., V. St. A., *Verfahren und Vorrichtung zur Entfernung der restlichen Kohlenwasserstoffanteile aus den verbrauchten Katalysatormassen von der katalyt. KW-stoffumwandlung*, bes. Spaltung von höhermol. KW-stoffen zur Gewinnung von Gasolin. Man arbeitet dabei in einer Abstreifzone, welche in einem unter dem Reaktionsgefäß angeordneten Gefäß liegt. In diesem Gefäß fallen die festen Teilchen auf mehrere in zahlreichen Stufen über-

einander angeordnete Verteilerflächen u. wandern dabei von oben nach unten, während das Abstreifgas oder der Abstreifdampf, z. B. Wasserdampf, Brenngas oder niedermol. KW-stoffgase, den Katalysatorteilchen von unten nach oben entgegenströmt. — Zeichnung. (A. P. 2 440 620 vom 24/8. 1944, ausg. 27/4. 1948.) 808.8201

Standard Oil Co., übert. von: Roger W. Watson, Chicago, Ill., V. St. A., *Stabilisieren von viscosen Mineralölen*, bes. gegen oxydative Einflüsse durch Zusatz von 0,001—0,5% N.N'-Dibenzylparaphenyldiamin oder anderer disubstituierter Phenylendiamine, wie N-Dimethylphenyldiamine, N-Dibutyl-, Tetramethyl-, N-Dimethyl-N'-p-isopropylbenzyl-, N-Dioctyl-p-, Lauryl-m-, Tetrahexyl-, N-Dimethyl-N'-diisobutyl-p-, m- u. p-, N-Octadecyl-p-, N.N'-Dicyclohexyl-, N.N'-Dimethyl-m-, N.N'-Dimethyl-o-, Diisopropyl-p-, N.N'-Tetrabutyl-p-phenyldiamin. (A. P. 2 451 642 vom 23/10. 1944, ausg. 19/10. 1948.) 808.8213

Ellis-Foster Co., New Jersey, übert. von: Franklin B. Wells, Verona, N. J., V. St. A., *Herstellung von Schmieröl oder eines Zusatzmittels für Hochdruckmineralschmieröle* aus dem Öl von Jojobabohnen, den Samen von Simmondsia californica aus der Familie der Buxaceen, welche in Californien u. im westlichen Teil von Mexiko vorkommt. Das Jojobaöl ist ein ungesätt. fl. pflanzliches Wachs, welches sowohl in der Säurekomponente als in der Alkoholkomponente ungesätt. ist. Beide Komponenten enthalten eine Kohlenstoffkette mit je 20—22 C-Atomen. Das Jojobaöl ist dem Spermöl bzgl. der Jodzahl u. der Eigg. sehr ähnlich. Für die Verarbeitung zu Schmieröl wird das Öl geschwefelt. Zu diesem Zweck wird es in vier Stufen mit je  $\frac{1}{4}$  der S-Menge umgesetzt. Es wird zunächst auf 250° F erhitzt u. mit dem ersten Viertel der S-Menge verrührt, danach folgen die Stufen bei 300, 350 u. 365° F, u. schließlich wird das Erhitzen bei 380° F fortgesetzt. Man kühlt auf 250° F ab u. bläst bei dieser Temp. 2 Stdn. Luft hindurch. Danach wird die Temp. auf 150° F gesenkt u. weiter Luft eingeblasen. — Man verwendet z. B. 144 (Gewichtsteile) Jojobabohnenöl u. 44 S. — Man kann das Öl auch im Gemisch mit Spermöl oder Mineralöl schwefeln. Z. B. verwendet man ein Gemisch aus 70 (Teilen) Jojobaöl, 10 Mineralöl u. 24 S. (A. P. 2 450 403 vom 21/9. 1944, ausg. 28/9. 1948.) 808.8221

Standard Oil Development Co., Delaware, übert. von: John C. Zimmer, Union, und Arnold J. Morway, Clark Township, Union County, N. J., V. St. A., *Tiefstemperatur-schmierfett*, bestehend zum größten Teil aus einer oder mehreren Verb. der allg. Formel COOR<sub>1</sub>(R)COOR<sub>2</sub>, worin R ein zweiwertiger aliph. KW-stoffrest ist. R<sub>1</sub> u. R<sub>2</sub> sind Seitenketten-KW-stoffreste. Außerdem enthält das Fett zu einem geringeren Teil, aber nicht mehr als 30% einer *Seife* eines Alkali- oder Erdalkalimetalles u. 0,5—5% einer amphoteren Metallseife als Stabilisator. — Die Ester der aliph. zweibas. Säuren werden z. B. gebildet von der Malon-, Bernstein-, Glutar-, Äthylmalon-, Pyrowein-, Adipin-, Pimelin-, Kork-, Azelain-, Sebacinäure. Genannt sind z. B. *Sebacinäure-di-sek.-butylester*, *di-2-äthylhexylester* (I) oder *di-undecanylester*, *Alkylbernsteinäure-di-2-äthylhexylester* u. *Azelainäure-di-2-äthylhexylester*. Als Seife kommt z. B. die *Lithiumseife von hydrierten Transfettsäuren* (II) in Betracht. Als amphotere Metallseife sind *Al-Stearat* (III) u. *Zn-Naphthenat* (IV) genannt. Man stellt z. B. ein Gemisch her aus 87% I, 12% II u. je 0,5% III u. IV. (A. P. 2 436 347 vom 30/12. 1944, ausg. 17/2. 1948.) 808.8223

Fred A. Krause, West McHenry, Ill., übert. von: Elvin M. Bright, Milwaukee, Wis., V. St. A., *Asphaltmischung zur Herstellung von Formkörpern*. Man verwendet einen Petroleumasphalt (I) vom Erweichungspunkt 290° F, D. 1,14, Viscosität bei 500° F 130 cps. u. Penetration 0 (bei 77° F), einen halbplast. Petroleumasphalt (II) mit dem Erweichungspunkt 300° F, D. 1,03 u. Penetration 3 (77° F) u. ein Ligninderiv. (s. A. P. 2 228 976; C. 1942, I. 116), das man erhält, wenn man die dunkle Fl., die bei der Alkalkochung von Papierhalbstoff entsteht, mit CO<sub>2</sub> neutralisiert, sowie Füllstoffe. 66,8 (Gewichtsteile) I, 2 II, 2 Ligninderiv., 22,6 Asbestfaser, die vor dem Zusatz auf 300° F erhitzt wird, u. 6,6 SiO<sub>2</sub> oder eine Mischung aus 2 Ca-Mg-Carbonat u. 1 Ca-Mg-Silicat. (A. P. 2 446 903 vom 29/1. 1947, ausg. 10/8. 1948.) 811.8229

B. W. Lossikow, Physikalsch-chemische Grundlagen der Regeneration von Ölen. 2. Aufl. M.-L. Gostoptchisdat. 1948. (164 S.) 7 Rbl. 50 Kop. [in russ. Sprache].

A. F. Plate, Katalytische Aromatisierung von Paraffinkohlenwasserstoffen. M.-L. Ausg. der Akad. der Wiss. der UdSSR. 1948. (264 S.) 17 Rbl. [in russ. Sprache].

## XXIV. Photographie.

Max Schiel, *Die Selbsterstellung von Dunkelkammerschutzfiltern*. Ausführliche Vorschriften für die Herst. von Lichtfiltern für die Dunkelkammerbeleuchtung aus Gelatine-lsgg. mit Zusatz von Tartrazin, Naphtholorange, Naphtholgrün, Rose bengale u. Filterblau I. (Fotografie 1949. 8—9. Jan./März.) 121.8592

Edith Weyde, *Der Weg zur „Schnellphotographie“*. Der „One-Step Photographic Process“ von E. H. LAND in den V. St. A. beruht auf einem in Patentanmeldungen der ehemaligen I. G. FARBENINDUSTRIE beschriebenen Kontaktverf., das die Tatsache benützt, daß das unbelichtete Halogensilber eines entwickelten, nichtfixierten Bildes leicht bildmäßig in eine hydrophile Schicht diffundieren kann, die damit in Kontakt steht, wo es zu einem Bild entwickelt werden kann, bes., wenn die 2. Schicht Keime von koll. Ag oder Verbb., wie Mercaptothiazol, enthält. Beide Schichten können auf verschied. oder einem gemeinsamen Träger angeordnet sein u. nach Herst. des Zweitbildes durch Abziehen, Auflösen einer Schicht u. ähnlichen Techniken voneinander getrennt werden. Nach dem gleichen Prinzip arbeitet das „Transargo“-Verf. der Fa. GEVAERT. Der Vorteil des Verf. beruht darin, daß bei Herst. eines Positivs das Fixieren, Wässern u. Trocknen des Negativs wegfallen. (Fotografie 1949. 9—10. Jan./März.) 121.8600

Karl Kieser, *Zur Sensitometrie photographischer Papiere*. Erster Vorschlag für eine Normung der Sensitometrie von lichtempfindlichen Papieren. Die wichtigsten Punkte daraus sind: Belichtung mit einer W-Nitralampe von der Farbtemp.  $2850 \pm 15^\circ$  K ohne Filter; Leuchtstärke am Kopierkeil 175 Lx; Keil:  $19 \times 3$  cm mit 31 Feldern u. 0,1 opt. Dichteinheiten Unterschied von Feld zu Feld; Entwickler: Metolhydrochinon, 18—22°; Zeit: für AgCl  $1\frac{1}{2}$  Min., für AgBr 2 Min., für Spezialpapiere der vorgeschriebene Spezialentwickler; Unterbrechung, Fixieren, Auswaschen u. Trocknen wie üblich. Messung der Schwärzung in unter  $45^\circ$  einfallendem Licht, Eintragung der Werte als Ordinaten in ein Diagramm mit den zugehörigen Belichtungswerten als Abscisse. Auswertung der Kurve auf Kopierumfang, maximale nutzbare D., mittlere u. maximale Neigung. — Die Empfindlichkeit wird definiert als der zur D. 0,7 zugehörige Belichtungswert in Lx-Sek. u. als „Belichtungsbedarf“ bezeichnet. (Z. wiss. Photogr. Photophysik Photochem. 43. 179—83. Febr. 1949. Beuel a. Rh.) 121.8604

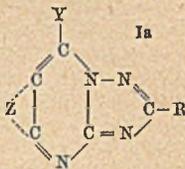
Alfred Küster, *Elektronenmikroskopische Untersuchungen an entwickelten photographischen Schichten*. Mikrophotograph. Aufnahmen des Fortschreitens der Entwicklung an belichteten Halogensilberkörnern von handelsüblichen Emulsionen mit einem Elektronenmikroskop nach RUSKA u. BORRIES mit Vergrößerungen von 16600 u. 42000. 24 Mikrophotos von verschied. behandelten Emulsionen zeigen, daß bei n. chem. Entw. das Ag aus dem Halogensilber „herauswächst“; bei physikal. Entw. nach dem Fixieren entstehen dagegen runde Ag-Körner, bei physikal. Entw. vor dem Fixieren breite Ag-Bänder. (Z. wiss. Photogr. Photophysik Photochem. 43. 191—200. Febr. 1949. Wolfen, AGFA-Filmfabrik, Wissenschaftl. Photolaborr.) 121.8610

Julius Voß, *Selbstentwickeln des Agfa-Farbenfilms*. Bei Herst. von Mehrfarbendia-positiven nach dem AGFA-Colorverf. muß die Schwarzweißentw. zu größerer opt. D. als für die Herst. von Schwarzweißbildern durchgeführt werden, da sonst beim Umkehren ein zu dichtes Farbbild entsteht. Die Dichtesteigerung kann durch eine kurze Allgemeinbelichtung des unentwickelten Bildes durchgeführt werden; zweckmäßiger verwendet man jedoch einen Spezialentwickler, der neutral sein muß, da die üblichen Rotkomponenten der Schicht merklich alkalilösl. sind u. dadurch ein grünstichiges Bild entsteht. Brauchbar ist hierzu z. B. ein Amidolentwickler mit Zusatz von NaCNS oder KCNS (nicht  $\text{NH}_4\text{CNS}$ ) als Ag-Lösungsmittel, der im Liter 5 g Amidol, 25 g  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ , 5 g KCNS u. 1 g KBr enthält; Temp. 18—20°; Entwicklungszeit: 12 Minuten. Die Farbentw. des AGFA-Colorfilms kann nur mit *p*-Diäthylaminoanilin (I) durchgeführt werden, z. B. mit einer Lsg. von 2,5 g I, 0,5 g  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ , 2,5 g KBr, 75 g  $\text{K}_2\text{CO}_3$  u. 0,4—3,6 g Äthylendiamin; Entwicklungszeit: 12 Minuten. Für die Unterbrechung der Entw., das Umkehren, Fixieren, Wässern u. Trocknen des Films brauchen keine besonderen Arbeitsmethoden angewandt zu werden. (Fotografie 1949. 14—10. 22. Jan./März.) 121.8616

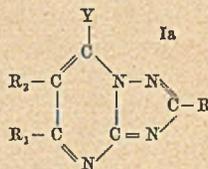
Ph. Strauß, *Über eine titrimetrische Bestimmung der Entwicklungssubstanzen in Metol-Hydrochinon-Entwicklern*. Zur Best. der Gesamtmenge von Metol + Hydrochinon in einem gebrauchten Entwickler neben Sulfid u. Oxydationsprod. wird eine Lsg. von 27 g Kaliumferricyanid in 1 Liter W. benutzt, die damit eine braunrote Färbung ergibt, was wahrscheinlich auf die Bldg. eines Chinhydrons von Hydrochinondisulfonat zurückzuführen ist. Unmittelbar vor dem Eintreten der Braunrotfärbung erscheint eine orangefarbene Zwischenfarbe, durch die der Endpunkt der Titration bestimmt wird. Zur genauen Festlegung wird diese Färbung mit der einer Lsg. von „AGFA-Filmorange“ verglichen. Prakt. Ausführung u. Berechnung der Analyse werden ausführlich beschrieben. (Foto-Kino-Techn. 3. 30—31. Febr. 1949.) 121.8630

General Aniline & Film Corp., New York, übert. von: Newton Heimbach, Binghamton, N. Y., V. St. A., *Schleierverhütungsmittel für photographische Emulsionen*. Zur Verhinderung

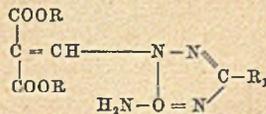
der Entw. von Grauschleier bei der Lagerung von Halogensilberemulsionen wird denselben unmittelbar vorm Vergießen eine geringe Menge von Verb. der allg. nebenst. Formel Ia zugesetzt. Hierin bedeutet R ein H-Atom, eine Alkyl-, alicycl., Aryl- oder heterocycl. Gruppe, Y eine OH- oder NH<sub>2</sub>-Gruppe u. Z die Atome, die zur Vervollständigung eines 5- oder 6-gliedrigen heterocycl. Ringes nötig sind. Die Verb., *substituierte Oxy-1.3.4-triazaindolizine*, werden nach den Verff. von Ber. dtsh. chem. Ges. 42, 4643 u. 43, 378—380 durch Kondensation von 3-Amino-1.2.4-triazolen (I) mit cycl.  $\beta$ -Ketoestern (II) oder cycl.  $\beta$ -Ketonitrilen (III) hergestellt. Beispiele für I sind 5-Methyl-I u. 5-Phenyl-I; Beispiele für II: 1-Carbäthoxy-2-ketocyclopentan, 1-Carbäthoxy-2-ketocyclohexan, 1-Carbäthoxy-2-phenylcyclohexan-4.6-dion, 2-Carbäthoxy-1-phenylpyrrolidin-3-on, 4-Carbäthoxy-1-phenyl- $\Delta^2$ -pyrazolidin-3-on, 2-Carbäthoxy-5-phenylthiolan-3-on; Beispiele für III: 1-Cyan-2-phenylcyclohexan-4.6-dion, 1-Cyan-2-cyclopentanon, 1-Cyan-2-cyclohexanon u. 1-Cyan-2.2-dimethylcyclohexan-4.6-dion. Die Kondensation wird durch 3—8std. Erhitzung der Komponenten in einem gemeinsamen Lösungsm. auf 80—120° am Rückflußkühler ausgeführt; die Reaktionsprodd. fallen dann von selbst aus oder können durch Zugabe von W. ausgefällt werden. Beispiele für prakt. verwendbare Verb. sind: *Cyclopentano-8-oxy-[f]-[1.3.4]-triazaindolizin*, *9-Oxy-2.8-diphenyl-6-oxycyclohexano-[f]-[1.3.4]-triazaindolizin*, *9-Oxy-6-oxy-8-phenylcyclohexano-[f]-[1.3.4]-triazaindolizin*, *5.8-Dioxy-6.7-diphenylpyrrolidino-[3.4f]-[1.3.4]-triazaindolizin*, *9-Oxy-5-methyl-5.8-dimethylmethanocyclohexano-[f]-[1.3.4]-triazaindolizin*, *8-Oxy-7-phenylpyrrolidino-[4.5f]-[1.3.4]-triazaindolizin*, *8-Oxy-5-phenyl- $\Delta^2$ -pyrazolidino-[5.4f]-[1.3.4]-triazaindolizin*, *9-Oxy-8.8-dimethyl-6-oxycyclohexano-[f]-[1.3.4]-triazaindolizin*, *8-Oxy-6-phenylthiolano-[4.5f]-[1.3.4]-triazaindolizin*, *9-Oxy-8- $\alpha$ -furyl-6-oxycyclohexano-[f]-[1.3.4]-triazaindolizin*, *9-Amino-6-oxy-8-phenylcyclohexano-[f]-[1.3.4]-triazaindolizin*, *8-Aminocyclopentano-[f]-[1.3.4]-triazaindolizin*, *8-Amino-2-methylcyclopentano-[f]-[1.3.4]-triazaindolizin*, *8-Amino-2-cyclohexanocyclopentano-[f]-[1.3.4]-triazaindolizin*, *8-Amino-2- $\alpha$ -furylcyclopentano-[f]-[1.3.4]-triazaindolizin*. (A. P. 2 444 607 vom 15/12. 1945, ausg. 6/7. 1948.) 805.8609



**General Aniline & Film Corp.,** New York, N. Y., übert. von: Newton Heimbach und Walter Kelly jr., Binghamton, N. Y., V. St. A., *Schleierverhütungsmittel für photographische Emulsionen* stellen Reaktionsprodd. aus  $\beta$ -Ketoestern mit 3-Amino-5-carbalkoxy-1.2.4-triazolen dar, die die nebenst. allg. Formel Ia besitzen. Hierin bedeutet R eine Carboxy- oder Carbalkoxygruppe, R<sub>1</sub> eine Alkyl-, Aryl-, Aralkyl- oder heterocycl. Gruppe, R<sub>2</sub> ein H-Atom oder den gleichen Substituenten wie R<sub>2</sub> u. Y eine NH<sub>2</sub>- oder OH-Gruppe. Die Darst. der entsprechenden 7-Oxy-1.3.4-triazaindolizine erfolgt nach dem in den Ber. dtsh. chem. Ges. 42, [1900.] 4643 u. 43, [1900.] 378—80 beschriebenen Verff.; die der 7-Amino-1.3.4-triazaindolizine nach den gleichen Reaktionsbedingungen unter Anwendung von  $\beta$ -Iminonitrilen u. 3-Amino-5-carbalkoxy-1.2.4-triazolen als Reaktionskomponenten. Für die Herst. der Verb. geeignete  $\beta$ -Ketoester sind z. B. Äthylacetoacetat, Äthylbenzoylacetat, Äthyl- $\alpha$ -äthylacetoacetat, Äthyl- $\alpha$ -allylacetoacetat, Äthyltoluylacetat, Äthylvalerylacetat, Äthylnicotinacetat usw., geeignete  $\beta$ -Iminonitrile:  $\beta$ -Iminobutyronitril,  $\beta$ -Phenyl- $\beta$ -iminopropionitril,  $\beta$ -Imino- $\alpha$ -methylbutyronitril,  $\beta$ -Imino- $\alpha$ -phenylbutyronitril usw., geeignete Triazole: 3-Amino-5-Carbalkoxy-1.2.4-triazol, 3-Amino-5-carbomethoxy-1.2.4-triazol usw. Prakt. verwendbar sind z. B. folgende 1.3.4-Triazaindolizine (I): *7-Oxy-5-methyl-2-carbäthoxy-I*, *7-Oxy-5-methyl-2-carboxy-I*, *7-Oxy-5-phenyl-2-carbäthoxy-I*, *7-Oxy-5-phenyl-2-carboxy-I*, *7-Oxy-6-propyl-5-methyl-2-carbäthoxy-I*, *7-Oxy-5-äthyl-2-carbomethoxy-I*, *7-Oxy-5-[2-pyridyl]-2-carbäthoxy-I*, *7-Amino-5-methyl-2-carbäthoxy-I*, *7-Amino-5-phenyl-2-carbäthoxy-I*, *7-Amino-5-methyl-2-carboxy-I* u. *7-Amino-5-[2-pyridyl]-2-carbäthoxy-I* (Strukturformeln im Original). Die Verb. werden den lichtempfindlichen Emulsionen in Mengen von ca. 250 mg auf 1 kg zugesetzt u. vermindern den Reifungs- u. Lagerungsschleier auch bei solchen Emulsionen, deren Bindemittel nicht aus Gelatine, sondern aus Cellulose- oder Polyvinyliderv. besteht; die Empfindlichkeit wird nicht beeinträchtigt. (A. P. 2 449 225 vom 22/10. 1946, ausg. 14/9. 1948.) 805.8609



**General Aniline & Film Corp.,** New York, N. Y., übert. von: Newton Heimbach und Walter Kelly jr., Binghamton, N. Y., V. St. A., *Schleierverhütungsmittel für photographische Emulsionen* stellen 2-[Vinylidencarbonsäureester]-3-amino-1.2.4-triazole dar, die durch Kondensation von 3-Amino-1.2.4-triazolen mit Alkoxy-methylenmalonsäureestern gewonnen werden können u. die allg. nebenst. Formel besitzen, in der R eine Alkylgruppe u. R<sub>1</sub> ein H-Atom oder ebenfalls eine Alkyl-



gruppe bedeuten. Als Reaktionskomponenten sind z. B. geeignet: Methylmethoxymethylen-, Äthylmethoxymethylen-, Propyläthoxymethylen-, Methylbutoxymethylenmalonat einerseits u. 3-Amino-, 3-Amino-5-methyl-, 3-Amino-5-propyl-1.2.4-triazol andererseits. Die Kondensation wird bei n. Temp. in einer Lsg. von W. + A. ausgeführt u. dauert 1—3 Tage; dabei kristallisieren die Reaktionsprodd. von selbst aus, oder sie müssen durch Verdampfen des Lösungsm. kryst. werden. Prakt. verwendbar sind z. B. folgende 1.2.4-Triazole (I): 2-[ $\beta$ - $\beta$ -Dicarbäthoxyvinyl]-3-amino-I, 2-[ $\beta$ - $\beta$ -Dicarbäthoxyvinyl]-3-amino-5-methyl-I, 2-[ $\beta$ - $\beta$ -Dicarbomethoxyvinyl]-3-amino-I u. 2-[ $\beta$ - $\beta$ -Dicarbomethoxyvinyl]-3-amino-5-propyl-I. Die Verbb. werden in einem auf einen  $p_H$ -Wert von 7,5—10,0 eingestellten Gemisch von W. + A. gelöst u. der Halogensilberemulsion in einem beliebigen Zustande ihrer Herst., am besten jedoch vor ihrer Reifung, in Mengen von 25—500 mg auf 1 Liter Emulsion zugesetzt. Sie vermindern den Reifungs- u. Lagerungsschleier auch bei solchen Halogensilberemulsionen, deren Bindemittel nicht aus Gelatine, sondern Cellulose-, Polyvinyl- oder Polyamidderiv. besteht, u. beeinträchtigen nicht die Empfindlichkeit. (A. P. 2 449 226 vom 22/10. 1946, ausg. 14/9. 1948.) 805.8609

**Eastman Kodak Co.**, übert. von: **Walter J. Weyerts** und **Charles W. Wiederhold**, Rochester, N. Y., V. St. A., *Verstärkung des latenten Bildes*. Belichtete Halogensilberschichten werden 1 Min. lang in einer wss. Lsg. von  $SO_2$  gebadet oder in einer solchen, die leicht  $SO_2$  abgibt, z. B. eine Lsg. von  $NaHSO_3$ ,  $KHS_2O_5$  usw.; der  $p_H$ -Wert solcher Lsgg. muß unter 6 liegen, da sonst Verschleierung eintritt. Nach dem Herausnehmen aus der Lsg. wird von der Platte oder dem Film der Überschub mit dem Ventilator abgeblasen u. die Schicht 10—20 Min. bei n. Temp. unbewegter Luft ausgesetzt, wobei die Verstärkung eintritt. Dann wird die Schicht in n. Weise entwickelt. Zur Verstärkung werden vorzugsweise 1%ig.  $NaHSO_3$ -Lsgg. verwendet. (A. P. 2 437 412 vom 26/7. 1945, ausg. 9/3. 1948. E. Prior. 8/11. 1944.) 805.8611

**Eastman Kodak Co.**, übert. von: **Harold D. Russell**, Rochester, N. Y., V. St. A., *Stabilisierung von unfixierten Photographien*. Die Bilder werden in n. Weise belichtet u. entwickelt, durch Abquetschen vom oberflächlich anhaftenden Entwickler befreit, kurz in ein Unterbrecherbad gebracht u. dann mit einer Lsg. von ein- oder mehrkernigen Thiophenolen behandelt, die gegebenenfalls mit  $COOH$ -,  $NH$ -,  $SH$ -,  $SO_3H$ -,  $CSNH_2$ - oder  $SO_2$ - $NH_2$ -Gruppen substituiert sind, z. B. *Thiosalicylsäure*, *Thiohydrochinon*, *m*- oder *o*-*Aminothiophenol*, *2-Mercapto-5-nitrobenzolsulfonamid*, *p*-*Acetamidothiophenol*, *o*-*Oxythiophenol*, *Mercaptothiobenzamid* oder *Mercaptobenzolsulfonat*. Eine solche Lsg. enthält z. B. 30 g Thiosalicylsäure, 60 g Ammoncitrat u. 60 cm<sup>3</sup>  $NH_3$  in 1 Liter. (A. P. 2 453 347 vom 30/11. 1946, ausg. 9/11. 1948.) 805.8611

**Eastman Kodak Co.**, übert. von: **John J. Egan**, Rochester, N. Y., V. St. A., *Herstellung von Photokopien*. Bei gleichzeitiger Aufnahme von zweiseitig bedruckten oder beschriebenen Vorlagen wird zur Unterdrückung der Entstehung von Nebenbildern durch das von der 2. Seite der Vorlage durchgelassene Licht in jeden Strahlengang ein Kombinations-Lichtfilter eingeschaltet, das aus 2 Filtern von komplementärfarbigem Durchlässigkeiten besteht. Die Teilfilter jeder Kombinationen sind in umgekehrter Reihenfolge zu der der anderen angeordnet. Im übrigen werden die üblichen opt. Mittel zur gleichzeitigen Aufnahme von Vorder- u. Rückseite mittels einer einzigen Kamera angewandt. — 2 Abbildungen. (A. P. 2 436 103 vom 9/2. 1946, ausg. 17/3. 1948.) 805.8615

**Eastman Kodak Co.**, übert. von: **Charles F. Amering**, Rochester, N. Y., V. St. A., *Herstellung von Reflexkopien*. Zur Herbeiführung einer absol. planen Lage beim Reflexkopieren von gerollten Vorlagen werden diese zusammen mit dem lichtempfindlichen Papier auf einem Vakuumkopierrahmen festgehalten. (A. P. 2 436 085 vom 29/1. 1947, ausg. 17/2. 1948.) 805.8615

**T. Thorne Baker**, *Photographic Emulsion Technique*. 2nd ed. Boston: American Photographic Pub. Co. 1948. (336 S. u. Abb.) § 7,50.

**J. Southworth** and **Thomas Leslie James Bentley**, *Photographic chemicals and chemistry*. 2nd ed. New York: Pitman. 1948. (130 S.) § 2,50.

Verantwortlich für den Inhalt: Prof. Dr. Maximilian Pflücke, Potsdam, Kastanienallee 35, Fernsprecher: Potsdam 59 79 u. 61 91; für den Verlag: H. Kaesser, Berlin. Verlag: Akademie-Verlag G. m. b. H., Berlin NW 7, Schiffbauerdamm 19, Fernsprecher: 42 69 18. Postscheckkonto: Berlin 350 21. Bestell- u. Verlagsnummer dieses Heftes: 1007/120/1-2 II. Das Chemische Zentralblatt erscheint bis auf weiteres vierzehntäglich in Doppelnummern, später wöchentlich. Bezugspreis: vierteljährlich DM 55.—, Einzelheft DM 5.—, Doppelheft DM 10.—, zuzüglich Porto- und Versandkosten. Abbestellungen können nur bis vier Wochen vor Quartalsende anerkannt werden, andernfalls wird das folgende Quartal noch geliefert. Verantwortlich für den Anzeigenteil: Curt F. W. Schreiber, Berlin, Druck: Deutsche Wertpapier-Druckerei, Leipzig. M 301. — Veröffentlicht unter der Lizenz-Nr. 196 der Sowjetischen Militärverwaltung in Deutschland.