

CHEMISCHES ZENTRALBLATT

VOLLSTÄNDIGES REPERTORIUM
FÜR ALLE ZWEIGE DER REINEN UND ANGEWANDTEN CHEMIE

1830 GEGRÜNDET
1897—1945 VON DER DEUTSCHEN CHEMISCHEN
GESELLSCHAFT FORTGEFÜHRT

118. JAHRGANG

Im Auftrage der Deutschen Akademie der Wissenschaften zu Berlin,
der Chemischen Gesellschaft in der Deutschen Demokratischen Republik,
der Akademie der Wissenschaften zu Göttingen
und der Gesellschaft Deutscher Chemiker (in der BRD)

herausgegeben von

Prof. Dr. Heinrich Bertsch und Prof. Dr. Dr. h. c. Wilhelm Klemm

1947

ERGÄNZUNGSBAND 3

SEITE E. 1389—E. 2044

Chefredakteure: Dr. Eugen Klever und Dr. Heinz Walter

AKADEMIE-VERLAG GMBH · BERLIN 1960

ACTA BIOLOGICA ET MEDICA GERMANICA

Herausgeber:

A. GRAFFI · H. GUMMEL · F. JUNG · A. KRAUTWALD · S. M. RAPOPORT

Herausgegeben im Auftrage des Präsidiums
der Deutschen Akademie der Wissenschaften zu Berlin

Die Zeitschrift berichtet über Arbeiten und Erkenntnisse aus dem Gesamtgebiet der experimentellen Medizin und deren Grenzgebiete. Sie enthält neben ausführlichen experimentellen Untersuchungen kurze Originalmitteilungen, die kurzfristig erscheinen und eine schnelle Orientierung über die neuesten Forschungsergebnisse gestatten. So kommt diese Zeitschrift einem vielfach geäußerten Wunsch entgegen. Die ACTA BIOLOGICA ET MEDICA GERMANICA berücksichtigen sowohl die medizinisch-biologische Grundlagenforschung als auch experimentell-klinische Arbeiten. Damit will die Zeitschrift die Verbindung zwischen Klinik und theoretischen Instituten beleben und festigen.

AUSWAHL ERSCHIENENER BEITRÄGE:

- F. FEY: Untersuchungen zur Pathogenese der durch zellfreie Tumorfiltrate erzeugten Leukämien der Maus
- F. FEY: Untersuchungen zur Charakterisierung der durch zellfreie Tumorfiltrate erzeugten Leukämien der Maus
- W. SCHELER / G. SCHOFFA / F. JUNG: Über Umsetzungen des Anhydro-Methämoglobins
- H. BIELKA: Über Beziehungen zwischen Stoffwechsel und Wachstum von Tumoren
- J. IWIG / F. JUNG: ATP-Abbau in Methämoglobin — führenden Blutzellen
- W. ESCHBACH / R. HANKE: Über den Stoffwechsel wachsenden Lebergewebes nach partieller Hepatektomie und den Versuch, diesen Stoffwechsel durch Follikelhormon zu beeinflussen
- A. KRAUTWALD / H. DUTZ / K. VOIGT: Verlauf und histologische Nierenveränderungen bei experimenteller Nephritis unter Einwirkung von Mandelat und Hexamethylenetetramin
- F. ZAWACKI: Gegenseitige Ausscheidungsbeeinflussung von Sulfonamiden

Die ACTA BIOLOGICA ET MEDICA GERMANICA erscheinen monatlich im Format 16,7×24 cm, mit Abbildungen und einem Umfang von 132 Seiten. Der Bezugspreis beträgt je Heft DM 9,50.

Bestellungen durch eine Buchhandlung erbeten

A K A D E M I E - V E R L A G · B E R L I N

CHEMISCHES ZENTRALBLATT

VOLLSTÄNDIGES REPERTORIUM
FÜR ALLE ZWEIGE DER REINEN UND ANGEWANDTEN CHEMIE
1830 GEGRÜNDET
1897—1945 VON DER DEUTSCHEN CHEMISCHEN
GESELLSCHAFT FORTGEFÜHRT

118. JAHRGANG

Im Auftrage der Deutschen Akademie der Wissenschaften zu Berlin,
der Chemischen Gesellschaft in der Deutschen Demokratischen Republik,
der Akademie der Wissenschaften zu Göttingen
und der Gesellschaft Deutscher Chemiker (in der BRD)

herausgegeben von

Prof. Dr. Heinrich Bertsch und Prof. Dr. Dr. h. c. Wilhelm Klemm

1947

ERGÄNZUNGSBAND 3

SEITE E. 1389—E. 2044

Chefredakteure: Dr. Eugen Klever und Dr. Heinz Walter

AKADEMIE-VERLAG GMBH · BERLIN 1960



P. 52/47/Erq. 3

Verantwortliche Manuskriptbearbeitung:
Dr. Willi Barz

P.88/61

Herausgeber: Prof. Dr. Heinrich Bertsch, Berlin, u. Prof. Dr. Dr. h. c. Wilhelm Klemm, Münster.
Chefredakteure und verantwortlich für den Inhalt: Dr. Eugen Klever, Berlin SW 61, Dessauer
Straße 28—31, Fernsprecher: 665421, u. Dr. Heinz Walter, Berlin N4, Schiffbauerdamm 19, Fern-
sprecher: 425571.

©

Verlag: Akademie-Verlag GmbH, Berlin W 1, Leipziger Str. 3—4 (Fernsprecher: 220441, Postscheckkonto
Berlin 35021). Bestellnummer: 1007/118/E 3. Preis: DM 60.—. Gesamtherstellung: VEB Druckerei „Thomas
Müntzer“ Bad Langensalza. Veröffentlicht unter der Lizenznummer 202—100/713/60. Printed in Germany.

Chemisches Zentralblatt

1947

Nr. 9/10

Ergänzungsband 3

Geschichte. Unterricht.

- , *A. F. Holleman, 60 Jahre Doktor. 26. März 1887—26. März 1947.* Kurze Würdigung der Lebensarbeit des bekannten holländ. Chemikers. (Chem. Weekbl. **43**. 177. 22/3. 1947.)
WESLY. 1
- Alois Wagner**, *Der Literaturnachlaß Jiří Baborovský's (1875—1946).* Nachruf auf den 1946 verstorbenen Professor für physikal. Chemie an der T. H. in Brno mit einer Übersicht über seine wissenschaftliche Tätigkeit. (Chem. Listy Vědu Průmysl **41**. 94—96. April 1947.)
V. KNESSLOVÁ/Prag. 1
- E. G. V. Percival**, *Joseph John Blackie.* Nachruf auf J. J. BLACKIE,* 1895, † 30/10. 1946, Teilhaber der pharmazent. Firma DUNCAN FLOCKHARDT in Edinburgh; Forschungen über Alkaloide des Senecio u. a. (J. chem. Soc. [London] **1947**. 432. März.)
KUNTZ. 1
- I. A. Pastac**, *Beschreibung des Lebens und der Arbeiten von A. E. Favorsky (1860 bis 1945).* Würdigung des Wirkens von FAVORSKY, der lange Jahre als Ordinarius für Chemie an der Univ. u. am technolog. Inst. in Leningrad tätig war u. viele Arbeiten über Acetylderivv. veröffentlichte. (Bull. Soc. chim. France, Mém. [5] **14**. 565—66. Juli/Aug. 1947.)
WESLY. 1
- André Meyer**, *Beschreibung des Lebens und der Arbeiten von Marcel Godchot (1879 bis 1939).* GODCHOT lehrte 30 Jahre Chemie an der Univ. Montpellier u. veröffentlichte zahlreiche Arbeiten über Säurealkohole, hydroaromat. u. alicycl. Verb., substituierte Piperazine, Entstehung von Koks u. Oxydation von Steinkohle. — Bibliographie mit 175 Schrifttumshinweisen. (Bull. Soc. chim. France, Mém. [5] **14**. 933—44. Nov./Dez. 1947. Dijon, Fac. des Sci.)
WESLY. 1
- E. Pozerski**, *Paul Jeantet (1870—1947).* Nachruf auf den Leiter der Mikrophotograph. Abteilung des Pariser Pasteur-Institutes. Er ist bes. durch seine Studien über Ultraviolettphotographie bekannt geworden. (Ann. Inst. Pasteur **73**. 624—26. Juli 1947.)
KIMMERLE. 1
- Joachim Schroeter**, *Johann Georg Koenigsberger (1874—1946).* Nachruf auf den Physiker u. Mineralogen J. G. KOENIGSBERGER (geb. 7. 5. 1874 in Heidelberg, gest. 3. 12. 1946 in Freiburg i. Br.) unter Würdigung seiner wissenschaftlichen Lebensarbeit. (Schweiz. mineralog. petrogr. Mitt. **27**. 236—46. 1947. Zürich.)
BARZ. 1
- O. Sackur**, *Ernst Laqueur.* Nachruf auf E. LAQUEUR, geb. 1880 bei Breslau, Gründer u. Direktor des Inst. für Pharmakotherapie in Amsterdam 1923 bis zu seinem Tode 1947. Arbeiten über Sexualhormone. (Bull. Soc. Chim. biol. **29**. 1115—16. Okt./Dez. 1947.)
W. KUNTZ. 1
- W. Baker**, *Bevan Lean. 1865—1947.* Nachruf auf BEVAN LEAN, der in Manchester über Butantetracarboxylsäuren arbeitete, seit 1897 Lehrer, dann Direktor der Friends' School in Sidcot, Somerset, war. (J. chem. Soc. [London] **1947**. 1110. Aug.)
W. KUNTZ. 1
- Bolesław Skarzyński**, *Leon Paweł Marchlewski (1869—1946).* Nachruf auf den 1946 verstorbenen bekannten poln. Biochemiker u. Übersicht über seine Arbeiten, bes. auf dem Gebiet des Chlorophylls u. a. Naturfarbstoffe. Bildnis. (Roczniki Chem. [Ann. Soc. chim. Polonorum] **22**. 1—18. 1947.)
R. K. MÜLLER. 1
- L. A. Jordan**, *Robert Selby Morrell.* Nachruf auf R. S. MORELL,* 20/8. 1867 in Manningham, Bradford, † 1846, leitender Chemiker der Firma MANDER BROS. LTD. für Farben u. Firnisse in Wolverhampton; zahlreiche Arbeiten aus der Öltrocknungschemie. (J. chem. Soc. [London] **1947**. 432—33. März.)
W. KUNTZ. 1
- Wacław Leśniński**, *Ignacy Mościcki (1867—1946).* Würdigung der vielseitigen Tätigkeit des späteren Präsidenten der poln. Republik auf den Gebieten der wissenschaftlichen u. techn. Chemie, bes. der N-Oxydation, der Elektrochemie u. der Erdölchemie. Bibliographie. Bildnis. (Roczniki Chem. [Ann. Soc. chim. Polonorum] **22**. 19—40. 1947.)
R. K. MÜLLER. 1
- , *František Pavlíček gestorben.* Nachruf mit Literaturverzeichnis (29 Arbeiten). Pavlíček befaßte sich hauptsächlich mit der Chemie der Kohle (er lehrte an der Hochschule für Bergbau in Pübram). (Chem. Listy Vědu Průmysl **41**. 127. Juni 1947.)
V. KNESSLOVÁ/Prag. 1

Hj. V. Brotherus, *Max Planck. Gedächtnisrede, gehalten am 12. XII. 1947.* (S.-B. finn. Akad. Wiss. 1947. 99—102.) BLUMRICH. 1

J. Heyrovský, *Antonín Šimek (1887—1942).* Ein Nekrolog, zum fünften Jahrestag der Exekution eines bedeutenden tschechoslovak. physikal. Chemikers geschrieben. (Collect. Trav. chim. Tchécoslov. 12. 1—3. Jan./Febr. 1947. [Orig.: engl.]

L. MATOUŠEK/Prag. 1

F. Wessely, *Ernst Späth zum Gedächtnis. Sein wissenschaftliches Lebenswerk.* Nachruf u. Würdigung der Arbeiten von E. SPÄTH, die sich bes. auf dem Gebiet der Alkaloide (160 Arbeiten) u. Cumarine bewegen. (Österr. Chemiker-Ztg. 48. 57—65. März/April 1947. Wien.) ROTTER. 1

M. Macheboeuf, *A. Trillat (1861—1944).* Nachruf auf ein bekanntes, langjähriges Mitglied des Pariser Pasteur-Institutes. Er entdeckte u. a. die diuret. Wrkg. des Urotropins. (Ann. Inst. Pasteur 73. 622—23. Juli 1947.) KIMMERLE. 1

Antonín Vašíček, *Josef Velišek gestorben.* Nachruf. J. Velišek (1896—1947) war ordentlicher Professor für techn. Physik an der T. H. in Brno. Verzeichnis seiner 39 Arbeiten. (Chem. Listy Vědu Průmysl 41. 125—26. Juni 1947.)

V. KNESSLOVÁ/Prag. 1

P. L. Kooijman, *Aus der Geschichte der Chemie.* Abriß der Geschichte der Chemie vom frühen Altertum bis LAVOISIER (1794). (Chem. pharmac. Techniek 2. 153—55. 15/3. 1947.) WESLY. 2

W. W. Rasumowski, *Die Struktur der organischen Substanz auf Grund von Untersuchungen russischer Gelehrter.* Zusammenstellung wesentlicher Arbeiten russ. Chemiker von LOMONOSSOW bis zur Gegenwart. (Природа [Natur] 36. Nr. 10. 25—33. Okt. 1947.) ILBERG-STOJANOVA. 2

Pavle Savitch, *Einige Probleme, über die ich arbeitete.* Bericht über gemeinsam mit JOLIOU-CURIE durchgeführte u. bereits veröffentlichte Arbeiten über die Gewinnung von U- u. Th-Elementen unter Anwendung von Neutronen sowie über spätere eigene Arbeiten zur Erzielung tiefer Tempp. (1,19° K) durch Einführung von Ne, Ar u. Parhelium in ein DEWAR-Gefäß mit fl. He II. (Гласник Хемиског Друштва [Bull. Soc. chim. Belgrade, Nr. jubilaire] 1897—1947. 275—81. Belgrad, Inst. für Strukturunters. der Materie.) LEBTAG. 2

N. Ss. Prawdin, *Die sowjetische Gewerbetoxikologie zur Dreißigjahrfeier der großen sozialistischen Oktoberrevolution.* (Фармакология и Токсикология [Pharmacol. u. Toxikol.] 10. Nr. 5. 49—63. Sept./Okt. 1947.) ULMANN. 2

B. B. Lal, *Untersuchung der Scherben von Arikamedu.* Bei Ausgrabungen in Arikamedu (Indien) werden blaßgrüne glasierte Steinzeugscherben gefunden, die zur Best. ihres Alters untersucht werden. Die chem. Analyse des Scherbens + Glasur u. der Glasur zeigen, daß, abgesehen von einem kennzeichnend hohen CaO-Geh. der Glasur u. dem färbenden Oxyd (Fe₂O₃), die Zus. des Scherbens u. der Glasur ziemlich gleich ist. Auf Grund der äußerst einfachen Zus. der Massen, der ungenügenden Homogenisierung, der Primitivität der Färbung (unterschiedliche Brandführung bei Fe₂O₃ als färbendes Agens), dem Fehlen von Co u. farbiger Dekoration schließt Vf., daß die gefundenen Scherben aus der Sung-Periode (XXII A. D.) stammen. (Ind. News Edit. J. Indian chem. Soc. 10. 77—79. 1947. Dehra Dun, Archaeolog. Survey of India, Chem. Labor.) ANKA. 2

I. Vavruch, *Bibliographie der tschechoslovakischen chemischen Veröffentlichungen 1945—46.* Bibliograph. Übersicht von mehr als 170 Publikationen, in tschech. oder slowak. Sprache. (Collect. Trav. chim. Tchécoslov. 12. 472—84. Juli/Aug. 1947. [Orig.: engl.]

L. MATOUŠEK/Prag. 4

J. Heyrovský und **O. H. Müller**, *Bibliographie der Veröffentlichungen, die sich im Jahre 1946 mit der polarographischen Methode befassen.* Fortsetzung der polarograph. Bibliographie, die in diesem Journal herausgegeben wurde. (Vgl. C. 1938. II. 3520 u. C. 1948. E. 1185.) (Collect. Trav. chim. Tchécoslov. 12. 677—85. Nov./Dez. 1947. [Orig.: engl.]

L. MATOUŠEK/Prag. 4

H. Ballezo, *Moderne Chemie in der Eprouvette.* Vorschläge für Schulverss. zu Dissoziation, opt. Thermometer, Oxydation, Red. u. Schwefelsäure. (Österr. Chemiker-Ztg. 48. Nr. 7/8. 166—68. 1947. Wien, Univ., 1. physikal. Inst.) W. KUNTZ. 6

A. Allgemeine und physikalische Chemie.

J. Milbauer, *Einige Bemerkungen zu der tschechischen chemischen Nomenklatur.* Einige fehlerhafte Benennungen werden hervorgehoben u. neue für einige anorgan. Oxyde u. Salze vorgeschlagen. (Chem. Listy Vědu Průmysl 41. 8—9. Jan. 1947.)

V. KNESSLOVÁ/Prag. 10

- V. Vandenbosch**, *Neue Elemente erhalten einen Namen*. Übersicht über Namen Ordnungszahl u. Darst. der Elemente *Np, Pu, Am, Cm, Tc, At, Fr.* (Meded. vlaamsche chem. Vereen. 9. 103—04. April 1947.) WESLY. 10
- Max Planck**, *Wissenschaftliche Streitfragen*. Der wissenschaftliche Streit auch um Probleme, die sich bei näherer Betrachtung als nur scheinbar erweisen wie um das Elektron als Korpuskel oder Welle oder um das Leib-Seele-Problem, liefert in jedem Fall eine Vervollständigung der Erkenntnis. (Forsch. u. Fortschr. 21/23. 2. April 1947. Berlin.) BEHRLE. 10
- The Svedberg**, *Die Ziele und Mittel der Forschung*. Vortrag. (IVA 18. 127—33. 1947.) v. HARLEM. 10

A₁. Kernphysik und Kernchemie.

- J. J. Smith**, *Das Atom und sein Kern*. Überblick über die Atomphysik, Fachwörterverzeichnis. (Electr. Engng. 66. 1165—75. Dez. 1947.) O. RÜDIGER. 80
- Th. De Donder**, *Die Kernchemie*. Theoret. Betrachtungen zur Kernchemie auf Grund der allg. Relativitätstheorie. (Bull. Cl. Sci., Acad. roy. Belgique 32. 86—96. 1946, ausgegeb. 1947.) v. HARLEM. 80
- H. C. Corben**, *Eine Verallgemeinerung der allgemeinen Relativitätstheorie*. Kurzer Vortragsbericht über die Einführung einer neuen Matrix, die nicht durchgehend symm. ist, in die allg. Relativitätstheorie. (Physic. Rev. [2] 72. 156. 15/7. 1947. Carnegie Inst. of Technology.) GERHARD SCHMIDT. 80
- P. M. Davidson**, *Die Wechselwirkung zwischen Strahlung und Materie*. Die Arbeit gründet sich auf die Vorstellung, daß die Wellenmechanik bes. geeignet ist, eine mittelbare Naturbeschreibung zu geben. Die entwickelte Theorie besteht aus 2 Postulaten, von denen das 1. die Eigg. einer unnatürlichen Anhäufung von aus einem Elektron in einem stat. Potentialfeld bestehenden Systemen kennzeichnet. Von der in einem Raumwinkel ausgestrahlten Energie wird der Teil, der durch ein die Komponente des elektr. Feldes in eine bestimmte Richtung leitendes Prüfgerät geht, durch Anwendung der üblichen SCHRÖDINGER'schen Auslegungen von D., Strom u. stofflicher Energie auf eine SCHRÖDINGER'sche Gleichung bestimmt. Die Eigg. einer natürlichen Anhäufung werden durch ein 2. Postulat gekennzeichnet; es besagt, daß nach Beseitigung der Quellen jeder Vorgang, der in ihrer Abwesenheit bedeutungslos u. undenkbar ist, aufhören wird u. daß alle anderen Vorgänge unberührt bleiben. (Proc. Roy. Soc. [London], Ser. A. 191. 542—52. 3/12. 1947. Swansea, England, Univ., Coll.) WESLY. 80
- B. T. Geilikman**, *Über die korpuskulare Wellenanalogue in der Quantenmechanik*. Vf. zeigt, daß das Syst. aus zwei Gleichungen für Modul u. Phase der Wellenfunktionen, das der SCHRÖDINGER-Gleichung äquivalent ist, das gleiche Aussehen wie das Syst. der klass. Gleichungen der BROWNSchen Bewegung hat. (Журнал Экспериментальной и Теоретической Физики [J. exp. theoret. Physik] 17. 830—32. Sept. 1947. Physikal. Lebedew-Inst., Akad. d. Wiss. d. UdSSR.) GERHARD SCHMIDT. 80
- John M. Blatt**, *Über die Heitler'sche Theorie der Strahlungsdämpfung*. Vf. leitet die Integralgleichung von HEITLER (vgl. C. 1942. II. 3114) klass. für eine spezielle Gruppe von Problemen her. Die Ableitung des Verf. gestattet einen Vgl. zwischen der HEITLER'schen Meth. u. dem WENTZEL-DIRAC- λ -Prozeß. Diskutiert werden 2 einfache Probleme, die die Wechselwrg. eines Oszillators mit skalaren bzw. vektorialen Mesonenfeldern einschließen. Beide Probleme haben exakte Lösungen, die mit den angenäherten Lösungen nach der HEITLER'schen Meth. verglichen werden. Die HEITLER'sche Meth. erhält die Form der Resonanz, vernachlässigt aber die Verschiebung in der Resonanzfrequenz, die durch die zusätzliche Masse des Oszillators verursacht wird. Die starke Strahlungsdämpfung, welche in der Vektormesonentheorie besteht, erscheint in dem zweiten Beispiel, obgleich keine Spinwechselwirkung angenommen wurde. (Physic. Rev. [2] 71. 468. 1/4. 1947. Cambridge, Mass., Inst. of Technol.) GOTTFRIED. 80

Carlton W. Berenda, *Bemerkungen über die Wheeler—Feynman Theorie*. Bezüglich der Strahlungsdämpfung besteht eine qualitative Beziehung zwischen dem MACH'schen Relativitätsprinzip u. der WHEELER-FEYNMAN-Theorie. Nach dieser Theorie liefern die elektromagnet. Felder der absorbierenden Körper im Universum die Strahlungsrk. des geladenen Teilchens. Die Theorie benutzt die FRENKEL'sche Lsg. für eine Punktladung, welche eine endliche Selbstenergie liefert. (Physic. Rev. [2] 71. 50. 15/4. 1947. Norman, Okla., Univ.) GERHARD SCHMIDT. 80

W. H. Furry, *Eine Bemerkung über die Korrespondenzbehandlung der Strahlung*. Wenn man Ausdrücke für E u. H in der Wellenzone aus den wellenmechan. Formeln für Ladung u. Strom eines atomaren Syst. berechnet, dann kann man einen angenähert

korrekten Beitrag der Strahlungsemission nur erhalten, wenn diese E u. H als den Matrixregeln der Multiplikation unterworfen betrachtet werden können. Dies kommt am deutlichsten zum Ausdruck in der PAULISCHEN Auslegung der Behandlung durch das Korrespondenzprinzip. Wenn man annimmt, daß das in Frage kommende Gebiet durch eine Verteilung von genügend zahlreichen Oszillatoren umgeben wird, um als ein vollständiger Absorber zu dienen, dann schließt dies aus, daß die erhaltenen Vertauschungsregeln gerade jene der Quantenelektrodynamik sind. (Physic. Rev. [2] 71. 468. 1/4. 1947. Harvard Univ.) GOTTFRIED. 80

Christopher Gregory, *Nonlinear Invarianten und das Problem der Bewegung*. Fortführung der EINSTEIN-INFELD-HOFFMANN'SCHEN Theorie der Bewegung unter Berücksichtigung quadrat. Glieder. Auf die Bedeutung der Ergebnisse für die Kernstruktur wird hingewiesen. (Physic. Rev. [2] 72. 72—75. 1/7. 1947. Honolulu, Univ. of Hawaii.) FUCHS. 80

Res Jost, *Über die falschen Nullstellen der Eigenwerte der S-Matrix*. Im Rahmen der HEISENBERG'SCHEN divergenzfreien Theorie der Elementarteilchen werden die Streuquerschnitte (im allgemeinsten Sinn) und die Energiewerte stationärer Zustände von Systemen als beobachtbar bezeichnet. Die Streumatrix S soll nach HEISENBERG in einer zukünftigen Theorie eine ähnliche Rolle spielen wie der HAMILTON-Operator in der bisherigen Theorie. Die Arbeit des Vf. befaßt sich mit der Vorschrift HEISENBERG'S zur Best. der stationären Zustände, wobei der HEISENBERG'SCHE Formalismus zunächst auf einfache Probleme der gewöhnlichen nichtrelativist. Quantenmechanik angewandt wird. Vf. untersucht die Schwierigkeiten, die sich für die Anwendung der HEISENBERG'SCHEN Vorschrift zur Best. der stationären Zustände ergeben. Den Überlegungen wird ein Zweiteilchensystem zugrunde gelegt, bei dem die Teilchenzahl erhalten bleiben soll. (Helv. physica Acta 20. 256—66. 4/8. 1947. Zürich, ETH, Physikal. Inst.) GERHARD SCHMIDT. 80

I. Pomerantschuk, *Verallgemeinerung des limitierten λ -Prozesses und die Vorzeichen-Ungleichheit bei der Beseitigung von divergierenden Ausdrücken in der Quantentheorie von Elementarteilchen*. Die WENTZEL-DIRAC'SCHE Theorie kann auf verschied. Weise von allen divergierenden Gliedern (einschließlich logarithm.) befreit werden. (Журнал Экспериментальной и Теоретической Физики [J. exp. theoret. Physik] 17. 667—74. Juli 1947. Akad. der Wiss. der UdSSR.) AMBERGER. 80

M. Markow, *Über den limitierten λ -Prozeß*. Zur Beseitigung von Schwierigkeiten der Feldtheorie werden verschied. Formen für limitierte Prozesse vorgeschlagen. Es wird darauf hingewiesen, daß die limitierten λ -Prozesse die Gleichheit der Ruhmasse u. Gravitationsmasse stören. (Журнал Экспериментальной и Теоретической Физики [J. exp. theoret. Physik] 17. 848. Sept. 1947. Physikal. Lebedew-Inst. der Akad. der Wiss. der UdSSR.) GERHARD SCHMIDT. 80

S. T. Ma, *Äquivalenz der Riesz'schen Methode und der limitierte λ -Prozeß für das klassische elektromagnetische Feld einer Punktquelle*. Die RIEZS'SCHE Meth. der analyt. Kontinuität u. die λ -Begrenzung liefern die gleichen Ergebnisse für das klass. elektromagnet. Potential einer Punktquelle sowie für sämtliche Ableitungen in bezug auf die Koordinaten des Feldpunktes. (Physic. Rev. [2] 71. 787—92. 1/6. 1947. Princeton, N. J., Inst. for Advanced Study.) GERHARD SCHMIDT. 80

Jacques Yvon, *Die quantentheoretische Vorstellung gemischter Zustände und ihre Anwendungen*. Für die Unters. von Mittelwerten in einem zusammengesetzten Syst. ist es bequem, den „statist. Kern“ $\mathcal{N}(x, \hat{x}, t) = \int \psi^*(\hat{x}, y, t) \psi(x, y, t) dy$ einzuführen, wo x irgend eine Konfiguration eines Teilsystems A, y die eines Teilsystems B angibt. Die Eigg. von \mathcal{N} zeigen eine enge Beziehung zur klass. statist. Mechanik. Für ein isoliertes Syst. red. sich \mathcal{N} zu einem Prod. zweier Eigenfunktionen, dessen Eigg. — in der naheliegenden relativist. invarianten Erweiterung — der Vf. für das Elektron der DIRAC'SCHEN Theorie untersucht. (J. Physique Radium [8] 8. 182—84. Juni 1947. Strasbourg, Fac. des Sci.) KOCKEL. 80

F. van Bergen, *Invariante Form der Dirac-Gleichungen*. Wellenmechan. Darst. der Bewegung eines Elektrons, der Spinortransformationen, der Tensor- u. Spinorinvarianz sowie der Gleichungen von DE DONDER u. WHITTAKER. (Bull. Cl. Sci. Acad. roy. Belgique [5] 33. 638—51. 1947.) GERHARD SCHMIDT. 80

S. Ashauer, *Über das sich selbst beschleunigende Elektron*. Lsg. der DIRAC'SCHEN Gleichung für den Fall, daß das äußere Feld verschwindet u. die Geschwindigkeit des Elektrons fast Lichtgeschwindigkeit erreicht, u. Konstruktion der Äquipotentialflächen. (Proc. Cambridge philos. Soc. 43. 506—10. Okt. 1947. Cambridge, Newnham Coll.) KIRSCHSTEIN. 80

W. E. Benham, *Elektronenkugelwellen?* Es werden die Folgen der Annahme von Elektronen-Kugelwellen diskutiert. Nur bei enger Wechselwrgk. mit der Materie sollte

ein Effekt (Energieverlust durch Strahlung) nachweisbar sein. (Nature [London] 160. 160. 2/8. 1947. Fordcombe, Kent, Holt's Crest.) WALTRAUD SCHÄFER. 80

E. Wild, *Über Wellengleichungen erster Ordnung für Elementarteilchen ohne Hilfsbedingungen*. Die Möglichkeit einer Ausdehnung der für die Elektronen- u. Mesonenfelder angewandten Formeln auf andere Feldarten wird untersucht. Es wird gezeigt, daß eine solche Ausdehnung nicht möglich ist. (Proc. Roy. Soc. [London], Ser. A 191. 253—68. 11/11. 1947. Cambridge, Trinity Coll.) WESLY. 80

Bernard Kwal, *Über die nichtlinearen Wellengleichungen in der Quantentheorie des Elektrons*. (C. R. hebdomadaire Séances Acad. Sci. 224. 1099—1100. 14/4. 1947.)

V. HARLEM. 80

Eugene Gross, Shuichi Kusaka und George Snow, *Erzeugung von Höhenstrahlensternen*. Bei der Unters. der Daten über Höhenstrahlensterne, die von verschied. Forschern auf photograph. Platten u. in Nebelkammerunters. erhalten wurden, ergab sich, daß ihre Häufigkeit in Luft etwa 10^{-9} pro cm^3 u. Sek. in Seehöhe beträgt u. bis 14 000 Fuß etwa um den Faktor 50 zunimmt. Die Entstehung der Sterne durch γ -Strahlen oder durch Absorption langsamer negativer Mesonen in Luftkernen zu erklären, ist nach den experimentellen Daten unmöglich. Dagegen ergibt die Annahme, daß energet. Neutronen durch einen Kaskadenprozeß aus primären Protonen entstehen, die richtige Größenordnung sowohl für die Anzahl wie für die Höhenabhängigkeit der Sterne. (Physic. Rev. [2] 71. 463. 1/4. 1947. Princeton, Univ.) GOTTFRIED. 85

W. F. G. Swann, *Ein möglicher Einfluß der Sonne auf die kosmische Strahlung*. Im Verlauf von Flügen zur Best. der Breitenänderung der Mesonenintensität wurde auf einem Flug beobachtet, daß die Intensität kontinuierlich mit zunehmender Breite anstieg u. zwar bis über das Knie der Kurve, die während der anderen Flüge festgelegt worden war. Da während der in Frage kommenden Zeit beträchtliche Sonnenfleckenaktivität herrschte, wird es als möglich angesehen, daß die Sonne wenigstens zum Teil die Ursache dieser Erscheinungen ist. (Physic. Rev. [2] 71. 485. 1/4. 1947. Bartol Res. Found.) GOTTFRIED. 85

James W. Broxon, *Beziehung zwischen der Intensität der kleinen kosmischen Strahlenstöße zur Größe der Sonnenflecken und anderen Parametern*. Die vom Vf. ausgeführten Messungen mit einer 13,3 l-Ionisationskammer (Füllung 160 atü Luft) unter einem Absorber von etwa 40 cm Pb, welche eine 27-Tage-Periode der Intensität der kleinen kosm. Strahlenstöße zwischen 2,9 u. 3,6 Ionenpaare in der Kammer erwiesen, werden zur Klärung der Abhängigkeit der Intensität von der allgemeinen Ionisation, von der Fläche der Sonnenflecken u. von dem erdmagnet. Charakter fortgeführt. Zwischen dem Intensitätsverlauf der kleinen Stöße u. dem der allg. kosm. Strahlung am gleichen Beobachtungsort wird keine Beziehung festgestellt. Der Gang der Stoßintensität ist deutlich umgekehrt zur Zeitabhängigkeit der Fläche der Sonnenflecken. Eine Korrelation zu den erdmagnet. Zahlen kann jedoch nicht gefunden werden. — Während der Barometereffekt (BaE) der n. kosm. Strahlung in der gepanzerten Kammer zu $-0,145\%$ /mm Hg bestimmt wird, ist der BaE der kleinen Stöße $-3,4\%$ /mm Hg in Übereinstimmung mit früheren Messungen anderer Autoren. — Die mitgeteilten Ergebnisse sprechen für unterschiedliche Primäre der kleinen Stöße u. der durchdringenden Strahlenkomponente. (Physic. Rev. [2] 72. 1187—96. 15/12. 1947. Boulder, Colo., Univ., Dep. of Physics.) WALTRAUD SCHÄFER. 85

Herma Gheri und Rudolf Steinmaurer, *Untersuchungen über die 27tägige Welle der kosmischen Strahlung*. Vff. untersuchten an Hand eines umfangreichen Beobachtungsmaterials der Hafelekarstation (Sonnenrotationen Nr. 1410 bis 1448 BARTELSscher Zählung, 1936—39) mit modernen statist. Methoden, ob es sich bei der von verschied. Autoren gefundenen 27-Tage-Welle der harten Komponente der kosm. Strahlung um eine persistente oder quasipersistente Welle oder nur um ein Wiederkehrphänomen handelt. Die verschied. Rechenverf. (Mittelwertsbldg., Punkt Wolfe, Epizyklogramm, Phasendiagramm u. Meth. von CHREE) werden diskutiert u. auf das Beobachtungsmaterial angewendet. Es ergibt sich die Existenz einer persistenten Welle, deren Amplitude mit der von VALLARTA (Rev. mod. Physics 11. [1939.] 180) berechneten übereinstimmt. Die Welle wird bei starker Sonnentätigkeit von Störungen überdeckt, die gleichzeitig mit Fleckendurchgang u. magnet. Stürmen auftreten. (Acta physica austriaca 1. 42—54. 1947. Innsbruck, Univ., Phys. Inst.) E. REUBER. 85

G. J. Perlow und J. D. Shipman jr., *Nichtprimäre Höhenstrahlelektronen oberhalb der Erdatmosphäre*. Die Messungen in ca. 110 km Höhe zeigen, daß die Anzahl der in einer Pb-Schicht ≤ 4 cm absorbierten Teilchen u. die der ohne Multiplikation durchdringenden etwa gleich ist. Die weichen Teilchen, wahrscheinlich Elektronen, machen 15% der Gesamtintensität aus. Aus Energiebetrachtungen ergibt sich, daß diese Elek-

tronen aus tiefer liegenden Atmosphärenschichten stammen müssen. (Physic. Rev. [2] 71. 325—26. 1/3. 1947. Washington, D. C., U. S. Naval Res. Labor.)

E. REUBER. 85

D. Broadbent und **L. Jánossy**, *Ausgedehnte durchdringende Höhenstrahlenschauer*. Zum Nachw. der kosm. Strahlen dient ein bes. Gerät, das mit abgeschirmten u. nicht abgeschirmten Zählern versehen ist. Für das Spektr. der effektiven D. der beobachteten Strahlen wird eine Gleichung abgeleitet. Für das Maß der Schauerkoinzidenzen werden die gefundenen Werte angegeben. (Proc. Roy. Soc. [London], Ser. A 191. 517—23. 3/12. 1947. Manchester, Univ., Physic. Labor.)

WESLY. 85

D. V. Skobeltzyn, **G. T. Zatsepin** und **V. V. Miller**, *Die Breitenausdehnung von Auger-Schauern*. 1939 entdeckten AUGER u. Mitarbeiter (C. 1939. II. 1831) breite atmosphär. Schauer, die Koinzidenzen bei Zählrohrentfernungen bis über 100 m hervorriefen. Theoret. Unterss. ergaben, daß diese Schauer Kaskadenschauer, jedoch mit bedeutend größeren Energien als gewöhnlich sind. Mit der von AUGER angewandten Meth. erhielt man für größere Abstände keine befriedigenden Resultate mehr. Vff. wählten daher eine andere Beobachtungsmeth., die im einzelnen beschrieben wird. Der mittlere Radius für AUGER-Schauer wurde bisher aus theoret. Überlegungen zu ca. 100 m angenommen; dies steht in Gegensatz zu den Experimenten, bei denen noch in 600 bis 1000 m Koinzidenzen gemessen wurden. Diese Diskrepanz läßt sich beheben, wenn man annimmt, daß die Schauer-erzeugenden Elektronen durch bisher nicht bekannte Prozesse in der Erdatmosphäre erzeugt werden; es können dann mehrere gleichzeitig entstandene energiereiche Elektronen- (oder Photonen-) Schauer hervorgerufen werden, deren Achsen schwach divergieren (Größenordnung von 1°). Die Koinzidenzen stammen dann von verschied., korrelierten Schauern. Die Versuche wurden im Pamir-Gebirge in 3860 m Seehöhe ausgeführt. (Physic. Rev. [2] 71. 315—17. 1/3. 1947. Moskau, Acad. of Sci. of USSR, Lebedew-Inst.)

E. REUBER. 85

J. Géhéniau, *Änderung von Spin und Eigenmasse des Mesons*. Vff. prüft den Anwendungsbereich des Wechselwirkungsoperators für Übergänge zwischen den Spinzuständen 1 u. 0. (Bull. Cl. Sci. Acad. roy. Belgique [5] 33. 268—74. 1947.)

GERHARD SCHMIDT. 90

B. Pontecorvo, *Kerneinfang von Mesonen und der Mesonenzerfall*. Vff. nimmt Stellung zu den Verss. von CONVERSI, PANCINI u. PICCIONI (C. 1947. E. 476) u. untersucht die Frage einer grundsätzlichen Analogie zwischen β -Prozeß u. Absorption bzw. Emission von geladenen Mesonen. Es zeigt sich, daß die Wahrscheinlichkeit für den Kerneinfang eines negativen Mesons derjenigen für den n. K-Einfang entspricht, wenn man die Verschiedenheiten der Zerfallsenergie u. der räumlichen Größen beachtet. Die gebräuchliche Auslegung des β -Prozesses als eines 2-Stufenprozesses mit virtuellem Meson u. nachfolgendem β -Zerfall des Mesons kann auf Grund der Beobachtungsergebnisse nicht aufrecht erhalten werden. Wenn der Mesonenzerfall kein β -Prozeß ist, so müßte Emission u. Absorption eines einzelnen Mesons mit einer Neutrinoemission verbunden sein. (Physic. Rev. [2] 72. 246—47. 1/8. 1947. Ontario, Can., Nat. Res. Labor., Chalk Riv. Labor.)

SPEER. 90

Charles L. Critchfield, *Wechselwirkung zwischen Meson und Nucleon*. Bei der formalen Meth. zur Lsg. der Mesonenwelle wird die M. des elementaren Nucleons zu M u. ein magnet. Moment in Richtung seines Spins von ν charakterist. Magnetonen zu $\nu e^+ / 2Mc$ angenommen. Wird das diesem Moment entsprechende Vektorpotential in die PROCA-Gleichungen eingesetzt, so lassen sich die Lsgg. nach Methoden u. Approximationen, die bereits bei den DIRAC-Gleichungen angewendet wurden, analysieren. Die Mesonen stellen ein Rückstoßpotential bei sehr kleinen Radien dar. (Physic. Rev. [2] 71. 908—09. 15/6. 1947. Minneapolis, Minn., Univ.)

GERHARD SCHMIDT. 90

O. Klein, *Mesonenfelder und Kernwechselwirkung*. Theoret. Unters. der Wechselwrgk. eines Mesonenfeldes mit schweren Partikeln, unter Zugrundelegung der fünfdimensionalen Relativitätstheorie. Die Ergebnisse werden mit denen bestehender Theorien verglichen. (Ark. Mat., Astronomi Fysik, Ser. A. 34. 1—19. März 1947. Stockholm, Hochschulinst. f. Mechanik u. math. Physik.)

LIERMANN. 90

H. S. W. Massey und **R. A. Buckingham**, *Der Zusammenstoß von Neutronen mit Deuteronen und das Vorhandensein von Austauschkräften*. Die Entscheidung über das Vorhandensein von Austauschkräften ist durch die Beobachtung von Zusammenstößen zwischen Neutronen u. Deuteronen eher zu entscheiden, als bei Neutronen mit Protonen. Vff. veröffentlichten (vgl. C. 1949. I. 1844) theoret. Betrachtungen über die Streuung von Neutronen von 0,1—11,5 MeV durch Deuteronen, unter Annahme verschied. Kräfte. Eine Entscheidung war damals nicht möglich, da zu wenig Vers.-Material vorlag. Inzwischen veröffentlichten COON u. BARSCHALL (C. 1946. I. 576) Messungen über die Winkelverteilung von 2,53 MeV-Neutronen, die durch Deuteronen gestreut werden u.

AGENO u. Mitarbeiter (C. 1947. E. 322) über die Wrkg.-Querschnitte für elast. Zusammenstöße von 4,1; 12,5 u. 14 MeV-Neutronen mit Deuteronen. Ein Vgl. zwischen den theoret. u. gemessenen Werten spricht für das Vorhandensein von Austauschkräften. (Physic. Rev. [2] 71. 558. 15/4. 1947. London, Univ. Coll.) RAYE. 90

John H. Williams, *Der Zusammenstoß von Neutronen mit Deuteronen und das Vorhandensein von Austauschkräften*. MASSEY u. BUCKINGHAM (vgl. vorst. Ref.) haben die Realität der Austauschkräfte zwischen einem Neutron u. einem Proton nachgewiesen. Bei einem Vgl. zwischen den theoret. Voraussagen für den gesamten elast. Wrkg.-Querschnitt für die Streuung schneller Neutronen durch Deuteronen als Funktion der Neutronenenergie zeigt sich, daß die von den genannten Autoren angeführten Argumente nicht bestätigt werden. Es ergeben sich für den Wrkg.-Querschnitt geringere Werte als die gemessenen für 12 u. 14 MeV-Neutronen, da die zusätzlichen Beiträge zum Wrkg.-Querschnitt für die höheren Zustände des Winkelmomentes vernachlässigt worden sind. Aus dem Vgl. im Gebiet niedriger Energie kann gefolgert werden, daß der Gesamtwrkg.-Querschnitt für die Neutron-Deuteron-Streuung nicht auf der Grundlage der Theorie von MASSEY u. BUCKINGHAM als Beweis für die Realität der Austauschkräfte dargestellt werden kann. (Physic. Rev. [2] 71. 908. 15/6. 1947. Minneapolis, Univ. of Minnesota). GERHARD SCHMIDT. 90

W. R. Ramsey, *Über die Streuung von schnellen Neutronen durch Protonen*. Die Merkmale der Streuung von schnellen Neutronen durch Protonen werden nach der MÖLLER-ROSENFELDSCHEN Abwandlung der Mesonentheorie der Kernkräfte berechnet. Vers.-Ergebnisse anderer Forscher werden zur Nachrechnung der vorhergesagten Winkelverteilung der gestreuten Teilchen u. zur Best. der M. der Mesonen benutzt. Die angezeigte Mesonen-M. beträgt etwa 215 Elektronenmassen, was mit der M. von Mesonen kosm. Strahlen übereinstimmt. (Proc. Roy. Soc. [London], Ser. A 191. 195—209. 11/11. 1947. Bristol, Univ., H. H. Wills Physic. Labor.) WESLY. 90

P. R. Zilsel, B. T. Darling und G. Breit, *Die Streuung langsamer Neutronen durch gebundene Protonen*. 3. Mitt. *Mittlere Energien*. (2. vgl. C. 1947. E. 322.) Der Streuquerschnitt elast. gebundener Protonen für Neutronen wird für Neutronen bis zum ersten Anregungszustand berechnet. Es werden Korrekturfaktoren für die Termi-Näherung berechnet, die für alle ausgewerteten Energien u. Streuwinkel etwa 0,3% ausmachen. (Physic. Rev. [2] 72. 576—80. 1/10. 1947. New Haven, Conn., Yale Univ.)

Bernard T. Feld, R. Scalettar und L. Szilard, *Benutzung von Schwellenwertdetektoren für Untersuchungen an schnellen Neutronen*. (n,p)- u. (n, α)-Rkk. bei leichten Elementen kann man zum qualitativen Vgl. der Energieverteilungen der von verschied. Neutronenquellen emittierten schnellen Neutronen verwenden. Durch Vgl. einer Ra- α -Be- mit einer Ra- α -B-Neutronenquelle durch Beobachtung ihrer relativen Aktivierung einiger Rkk. wurden für die folgenden Rkk. die Schwellenwerte (in MeV) bestimmt: $^{32}\text{S}(n,p)$ ^{32}P 0,93, $^{31}\text{P}(n,p)$ ^{31}Si 1,02, $^{27}\text{Al}(n,p)$ ^{27}Mg 1,95, $^{28}\text{Si}(n,p)$ ^{28}Al 2,69, $^{31}\text{P}(n,\alpha)$ ^{28}Al 0,90 u. $^{27}\text{Al}(n,\alpha)$ ^{24}Na 2,39. (Physic. Rev. [2] 71. 464. 1/4. 1947. Chicago, Ill., Univ., Metallurg. Labor.) RÜDIGER. 90

J. M. Jauch und K. Watson, *Wechselwirkung zwischen Neutronen und Elektronen*. Krit. Bemerkungen zu der Arbeit von HAVENS u. Mitarbeitern (C. 1947. E. 166) über die Erklärung der gemessenen Abnahme des Gesamtwirkungsquerschnittes für langsame Neutronen mit wachsender Energie in Pb, es ergibt sich, daß entweder die gegebene Erklärung nicht korrekt ist oder noch eine zusätzliche Wechselwrkg. zwischen Neutronen u. Elektronen bestehen muß, die aus der Mesonentheorie abgeleitet werden kann. (Physic. Rev. [2] 72. 1254. 15/12. 1947. Iowa City, State Univ. of Iowa, Dep. of Phys.) v. HARLEM. 90

G. Placzek, *Die Winkelverteilung der aus einer ebenen Oberfläche austretenden Neutronen*. Vf. formt den WIENER-HOPF-Ausdruck für die Winkelverteilung in MILNES Standardfall zu einer für die numer. Auswertung brauchbaren Gleichung um. Die Ergebnisse der Auswertung werden in Tabellenform mitgeteilt. (Physic. Rev. [2] 72. 556—58. 1/10. 1947. Montreal, Nat. Res. Council of Canada, Labor.) W. FABER. 90

W. E. Bennett und H. T. Richards, *Neutronen von $^{12}\text{C} + \text{D}$* . (Vgl. C. 1946. I. 705.) Das Energiespektrum der Neutronen aus der Rk. $^{12}\text{C} + \text{D}$ wurde in der Nebelkammer mittels Rückstoß-Protonen gemessen. Bei Erzeugung mittels 2-MeV-Deuteronen sind die Neutronen monochromatisch. Aus der Reichweite der Rückstoß-Protonen wurde $Q = -0,27 \pm 0,02$ MeV berechnet. Dieser Wert ergibt für N eine Masse von 13,00988 \pm 0,00004. (Physic. Rev. [2] 71. 565—67. 1/5. 1947. Houston, Tex., RiceInst.) STEEL. 90

Leo Seren, Herbert N. Freidlander und Solomon H. Turkel, *Aktivierungswirkungsquerschnitte thermischer Neutronen*. Bei einer Überprüfung der Wirkungsquerschnitte derjenigen Kerne, die nach Einfang therm. Neutronen in radioaktive Isotope übergehen,

zeigt sich, daß der kleinste Wirkungsquerschnitt $4 \cdot 10^{-7}$ barns (Erzeugung von ^{31}S - ^{19}O) u. der größte 725 barns (Erzeugung von ^{140}Mn - ^{165}Dy) beträgt. Die Meßmethoden werden kurz beschrieben. (Physic. Rev. [2] 71. 463. 1/4. 1947. Argonne, Natural Labor.) GOTTFRIED. 90

R. M. Langer und J. F. Daly, *Die Streuung von thermischen Neutronen in polykristallinen Substanzen*. Die Daten von NIX u. CLEMENT (C. 1946. II. 1952) über die Streuung therm. Neutronen werden quantitativ gedeutet. (Physic. Rev. [2] 71. 464. 1/4. 1947. Bureau of Ships.) GOTTFRIED. 90

William J. Sturm, *Messung des Neutronenwirkungsquerschnitts mit einem Kristallspektrometer*. Durch Beugung von Neutronenstrahlen an LiF-Einkristallen wird der Wrkg.-Querschnitt einer Reihe von Elementen gemessen. Die App. wird beschrieben. Die Beobachtungen werden mit einer Energie von 0,04—65,0 eV durchgeführt. Angegeben sind die Kurven für den Wrkg.-Querschnitt von *Rh, Au, Ir, Gd, Sm, Eu u. Dy*. (Physic. Rev. [2] 71. 757—76. 1/6. 1947. Chicago, Ill., Argonne Nat. Labor.) RAVE. 90

M. L. Lewin, *Die Ausstrahlung eines Elektrons, das sich auf einer Kreisbahn in einem von metallischen Wänden begrenzten Raum bewegt*. Theoret. Ableitungen von Formeln für die Ausstrahlung eines Elektrons, das folgende Bewegungen ausführt: 1. innerhalb eines ideal leitenden Rohres von kreisförmigem Querschnitt, wobei die Bahn in der Ebene des Querschnitts konzent. zu ihm liegt; u. 2. zwischen 2 ideal leitenden parallelen Ebenen, wobei die Bahn in der von beiden gleich weit abstehenden Ebene liegt. (Журнал Технической Физики [J. techn. Physics] 17. 1159—64. Okt. 1947. Горьк. Staatl. Univ., Physikal.-techn. Inst.) HELMS. 90

Ju. A. Nemiłow, *Bestimmung des Reflexionskoeffizienten langsamer Elektronen aus Wolfram, Molybdän und Tantal*. Beschreibung einer App. zur genügend starken Fokussierung langsamer Elektronen von W-, Mo- u. Ta-Kathoden. Bei Zunahme der Energie der prim. Elektronen über 10 V wird ein monotoner Anstieg des Sekundärelektronenstromes durch die Reflexion beobachtet. Ein Vgl. von Vers. u. Theorie zeigt, daß die Anzahl der von der Potentialbarriere reflektierten Elektronen (43%) nicht von ihrer Energie abhängig ist u. daß der Einfl. ihrer Potentialfelder bei ca. 10^{-7} cm Entfernung von der Oberfläche aufhört. (Доклады Академии Наук СССР [Ber. Akad. Wiss. UdSSR.] [N. S.] 58. 1641—44. 11/12. 1947. Leningrad, Physik.-Techn. Inst. der Akad. der Wiss. der UdSSR.) A. KUNZE. 90

Pierre Palluel, *Über den Mechanismus der elektronischen Rückdiffusion der Metalle*. Der Rückdiffusionskoeff. bei senkrechter Inzidenz ist, wie früher gezeigt wurde (vgl. C. 1947. 1068), unabhängig von der Geschwindigkeit β der primären Elektronen, sofern diese relativ hoch liegt, u. hängt nur von der Natur der betreffenden Substanz ab. Unters. liegen vor für $\beta = 0,25$ u. $\beta = 0,55$ an folgenden Elementen: C, Mg, Al, Ca, Cr, Fe, Ni, Ge, Mo, Ag, Sn, Ta, W u. Pt. Der Rückdiffusionskoeff. r als Funktion der Atomnummer Z aufgetragen, gibt für die leichteren Elemente eine gerade Linie mit $r = 0$ für $Z = 0$, bei mittlerer Atomnummer biegt die Kurve ab, um bei den höchsten Z -Werten den Sättigungswert $r = 0,5$ zu erreichen, während sie nach ihrem ursprünglichen Verlauf bei niedrigeren Z -Werten bei $r = 1$ enden würde. Vf. deutet die Erscheinung durch die Annahme, daß bei den leichten Elementen die Zahl der rückdiffundierten Elektronen durch die Absorption begrenzt wird und die diffundierenden Elektronen vorwiegend durch Einzelprozesse in große Winkel gestreut werden. Bei den schwereren Elementen herrschen Mehrfachstreuungen unter kleineren Winkeln vor. (C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 224. 1551—53. 2/6. 1947.) REUSSE. 90

J. Clay, *Die Erzeugung sekundärer Elektronen durch Zusammenstoß von Mesonen in Luft und in Eisen*. Ziel der Arbeit ist die Unters. der Erzeugung sek. Elektronen hoher Energie, die aus Zusammenstößen der Mesonen mit der Materie stammen, wie aus Absorptionsmessungen folgt (Erzeugung proportional der Elektronenzahl, Absorption proportional dem Quadrat der Ordnungszahl, beobachtete Abnahme hinter dem Absorber proportional der Ordnungszahl). Die Messungen wurden mit einer 5fach-Koinzidenzapp. ausgeführt, bei der durch kreuzweises Legen der Rohre der Abstand der erzeugten Elektronen von den Mesonen definiert ist. Die Anzahl der die Mesonen begleitenden Elektronen mit einer Energie $> 2 \cdot 10^6$ eV wird zwischen 9 u. 18% gefunden, so daß wahrscheinlich die Hälfte aus Zusammenstoßprozessen stammen muß. Die Erzeugung sek. Elektronen wurde in Fe-Platten geprüft u. zu 9% der Mesonenanzahl gefunden. Der Wrkg.-Querschnitt wurde zu $35,10^{-27}$ cm² bestimmt. (Physica 13. 433 bis 446. Sept. 1947. Amsterdam, Naturkundig Labor. d. Univ.)

WALTRAUD SCHÄFER. 90

H. Snyder und R. E. Marshak, *Geschwindigkeitsabhängigkeit der Kernkräfte*. Bei hohen Teilchen-Energien kann bei der Proton-Proton- bzw. Proton-Neutron-Streuung der Streuquerschnitt bei Verwendung stat. Potentiale fehlerhaft werden; hier wird für

die skalare u. die Vektor-Theorie zeigt, daß die „nicht-stat.“ Kräfte sowohl die Winkelverteilung als auch den Wirkungsquerschnitt schon im Gebiet der Teilchenenergien von einigen hundert MeV wesentlich beeinflussen. (Physic. Rev. [2] 72. 1253—54. 15/12. 1947. Upton, N. Y., Brookhaven Nat. Labor. and Rochester, N. Y., Univ.)

WALTRAUD SCHÄFER. 90

J. Ashkin und R. E. Marshak, Neutron-Proton- und Proton-Proton-Streuung bei 200 MeV. (Vgl. C. 1949. II. 1156.) Um einen Überblick über Streuverss. bei hohen Energien zu erhalten, wurde der Wirkungsquerschnitt für n,p- u. p,p-Streuung bei 200 MeV unter Benutzung der BORNschen Approximation berechnet. Die Rechnungen wurden durchgeführt für die symmetr. (S)-, die geladene (C)- u. die neutrale Theorie (N). Der Gesamtwirkungsquerschnitt für n,p-Streuung ist $1,0 \cdot 10^{-25}$ cm² u. ändert sich um nicht mehr als 10% bei den einzelnen Theorien. Die Rückwärtsstreuung ist nach der S-Theorie viermal, nach der C-Theorie 400mal so groß wie die Vorwärtsstreuung. Die N-Theorie gibt genau das Gegenteil der C-Theorie. Für p,p-Streuung ergeben die drei Theorien nicht so verschied. Winkelverteilungen, dagegen sind die Gesamtwirkungsquerschnitte sehr verschieden. (Physic. Rev. [2] 71. 467. 1/4. 1947. Univ. of Rochester.)

GOTTFRIED. 90

H. S. W. Massey und Tsi-Ming Hu, Kernkräfte und das magnetische Moment des Deuterons. Aus der Größe der Differenz des magnet. Moments des Deuterons u. der Summe der magnet. Momente des Protons u. des Neutrons kann auf die Wechselwirkung zwischen Proton u. Neutron geschlossen werden. Es werden die Ergebnisse aus verschied. Ansätzen diskutiert (wobei der YUKAWAsche Ansatz ein unbefriedigendes Ergebnis bedingt). (Nature [London] 160. 794—95. 6/12. 1947. London, Univ. Coll., Mathem. Dep.)

WALTRAUD SCHÄFER. 90

Robert R. Wilson, Edward J. Lofgren, J. Reginald Richardson, Byron T. Wright und Robert S. Shankland, Proton-Proton Streuung bei 14,5 MeV. (Vgl. C. 1947. E. 165.) (Physic. Rev. [2] 71. 560—61. 15/4. 1947. Cambridge, Mass., Harvard Univ.; Berkeley, Calif., Univ. of California; Cleveland, O., Case School of appl. Sci.) RÜDIGER. 90

Ernest Pollard, Ausbeuten von Protonen bei Umwandlungen. Bei einer Prüfung der Protonenausbeuten von Elementen niedrigen u. mittleren Atomgewichts nach Beschießung mit α -Teilchen u. Deuteronen ergab sich, daß die Ausbeute an Protonen mit wachsender Anregungsenergie zunimmt. In erster Annäherung läßt sich die Ausbeute darstellen durch den Ausdruck $Y = Ae^{U/B}$, wo A u. B Konstante für jedes einzelne Element u. U die Anregungsenergie bedeuten. Ein Maximum in der Ausbeute, wie es von VOLKOFF (C. 1940. II. 2580) für den O-P-Prozeß vorhergesagt worden war, scheint nicht zu existieren. (Physic. Rev. [2] 71. 467. 1/4. 1947. Yale Univ.)

GOTTFRIED. 90

G. C. Baldwin und G. S. Klaiber, Analyse von Röntgenspektren hoher Energie. Es sind mehrere Methoden bekannt zur Analyse hochenerget. Röntgenspektren, bei denen die gesamten Energien einer großen Anzahl von Positron-Elektronenpaaren, die in einer geeigneten Target durch den Röntgenstrahl erzeugt werden, gemessen werden u. die sich ergebende Verteilung Anzahl gegen Energie durch den theoret. Gesamtwirkungsquerschnitt für Paarbildung dividiert sind. Da diese Analyse sehr zeitraubend u. umständlich ist, beschreiben Vff. eine Meth., mit der die Röntgenspektren ohne Beobachtung beider Glieder jeden Paares bestimmt werden können. Obgleich die Energie eines Gliedes eines Paares nicht die Energie des Quants bestimmt, das das Paar erzeugt, ist es möglich die Energieverteilung der Quanten, die eine beobachtete Verteilung der Positronen erzeugt, statist. zu berechnen. Die rein mathemat. Meth. wird beschrieben. (Physic. Rev. [2] 71. 554. 15/4. 1947. Schenectady, N. Y., General Electric Co., Res. Labor.)

GOTTFRIED. 90

Res Jost, Comptoneffekt und Emission kleiner Quanten. Kurze Mitt. zu der C. 1948. II. 1256 ref. Arbeit. (Helv. physica Acta 20. 467. 31/12. 1947.) KLEVER. 90

E. C. Pollard und B. B. Benson, Weitwinkelstreuung von γ -Strahlung. (Sitzungsbericht.) Die Streuung der γ -Strahlung von ²⁴Mg durch Pb, Cu, Al u. Mg wurde bei einem Winkel von 135° beobachtet. Um den Anteil der COMPTON-Streuung u. Zerstrahlung zu bestimmen, wurden Absorber bis zu 2,2 cm Dicke um den Zähler angebracht. Bei Cu u. Al wird der größte Teil der gestreuten Strahlung auf COMPTON-Rückstöße u. Zerstrahlung zurückgeführt. Bei Pb scheinen zusätzliche Effekte vorzuliegen. Ein Vgl. der Streuung von Al u. Mg weist auf Ggw. von Resonanzabsorption u. Reemission von ²⁴Mg hin. Eine Abschätzung des Wirkungsquerschnitts ergibt einen wahrscheinlichen Wert von $2 \cdot 10^{-27}$ mit einer oberen Grenze von $5 \cdot 10^{-27}$ cm². (Physic. Rev. [2] 71. 134. 15/1. 1947. Yale Univ.)

RAVE. 90

José A. Balseiro, Drehmoment von Photonen. Betrachtungen zum Drall eines Strahlungsfeldes. Als Beispiele werden die Systeme Photon-Photon u. Photon-Elektron

behandelt. (Physic. Rev. [2] **71**. 79—81. 15/1. 1947. Córdoba, Argentinien, Observatorium.)
SCHOENECK. 90

Je. I. Achumow, *Über das Periodische System der chemischen Elemente*. Vf. betrachtet das Period. Syst. der Elemente als Klassifikation aller diskreten materiellen natürlichen Gebilde, das aus Diaden besteht. Jede Diade enthält eine obere u. eine untere Periode. (Журнал Общей Химии [J. allg. Chem.] **17** (79). 1241—46. Juli 1947.)
R. RICHTER. 95

Lea Pannain, *Die Struktur der Atome und das Periodische System der Elemente*. Einige Bemerkungen zur Reihenfolge der Wertigkeiten im Periodischen System der Elemente. (Proc. XI. int. Congr. pure appl. Chem., London 1. 247. 1947.)
H. C. WOLF. 95

Fernand Prunier, *Bemerkungen über die Tafel der periodischen Einteilung der Elemente und über die Werte für die magnetischen Momente der Teilchen*. Die Werte für die magnet. Momente eines Protons, Neutrons, Deuterons u. Kernmagnetons der Elemente der einzelnen Perioden werden zueinander in mathemat. Beziehungen gebracht. (Bull. Soc. chim. France, Mém. [5] **14**. 771—72. Sept./Okt. 1947.)
R. K. MÜLLER. 95

Zahur Husain, *Periodische Eigenschaften und natürliche Zahlen*. Vf. beschreibt ein period. System der Elemente, aus dem eine enge Beziehung zwischen den Perioden u. der natürlichen Folge ungerader Zahlen ersichtlich ist. (Ind. News Edit. J. Indian chem. Soc. **10**. 141—42. 1947. Bahawalpur.)
GOTTFRIED. 95

Horia Hulubei, *Die Suche nach dem Element 87*. Vf. nimmt Stellung zu der Arbeit über die Suche nach dem Element 87 von HIRSH JR. (C. **1945**. II. 455) u. stellt fest, daß die zum Beweis angeführten Absorptionslinie L_{III} mit 0,812 Å u. Emissionslinie L_α mit 1,045 Å vom MOSELEYSCHEN Gesetz um 0,11 Å abweichen. Da u. a. auch unter den Vers.-Bedingungen die Linie L_γ, des W die angebliche Linie L_α überdecken würde, schließt Vf., daß durch die Arbeit von HIRSH die Existenz eines stabilen Isotops des Elements 87 keineswegs bewiesen ist. (Physic. Rev. [2] **71**. 740—41. 15/5. 1947. Bukarest.)
RAVE. 95

Marguerite Perey, *Das „Francium“: Element 87*. 1,2% von Ac-Atomen werden unter Aussendung einer α-Strahlung zu AcK mit der Halbwertszeit von 21 Min. gespalten. Dieses natürliche Radioelement ist das einzige bisher bekannte Isotop des Elementes 87 u. erhielt den Namen „Francium“. Es spaltet sich weiter unter Aussendung eines kontinuierlichen β-Spektr. mit der oberen Grenze von 1200 ekV. Es emittiert γ-Strahlen von 95 eV. Die chem. Eiggg. des AcK, die an seinen Verb. als Perchlorat, Tartrat, Pikrat, Chloroplatinat, Chlorwismutat, Chlorantimoniat, Chlorstannat u. mit Co(3)-nitrit geprüft wurden, zeigen, daß es sich um ein Alkalimetall handelt, das dem Cs bzw. Rb nahesteht. Beschreibung eines Analysenverf. zur Best. des Ac mit Hilfe des AcK (Fr). — 30 Literaturnachweise. (Proc. XI. int. Congr. pure appl. Chem., London 1. 159—66. 1947. Paris, Inst. du Radium.)
ECKSTEIN. 95

A. J. Rutgers, *Kernstruktur und Kernenergie*. (Techn.-wetensch. Tijdschr. **16**. 52—55. März/April 1947.)
V. HARLEM. 95

B. Davison und W. H. Watson, *Über die Verteilung der elektrischen Ladung im Kern*. WINANS nahm in seiner Arbeit (C. **1947**. E. 1019) auf Grund der Beziehung zwischen der Ordnungszahl Z u. der M.-Zahl A stabiler Kerne ein kristallartiges Modell für den Kern an, bei dem sich die Protonen an der Oberfläche befinden. Unterss. nach den Tafeln von CORYELL (J. Amer. chem. Soc. **68**. [1946.] 2411) zeigen, daß das Verhältnis Ladung zu M. bei der Spaltung für die leichten u. schweren Bruchstücke fast gleich ist. Das spricht für eine gleichmäßige Verteilung der Protonen u. Neutronen u. gegen die oben erwähnte Annahme. (Physic. Rev. [2] **71**. 742. 15/5. 1947. Ontario, Kanada, Chalk River, Nat. Res. Council.)
RAVE. 95

C. Y. Chao, *Aus der Resonanzabsorption von Neutronen abgeleitete Kernniveaubstände*. Beschreibung der Methoden, die Kernniveaubstände durch Best. der sich ergebenden β-Aktivität beim Auftreffen von Photoneutronen mittels (Meth. A) der gestreuten Photoneutronen u. (Meth. B) der primären Photoneutronen zu bestimmen. Vf. gibt die mathemat. Ableitung für die einzelnen Kennzahlen (Wirkungsquerschnitt σ, Neutronenflugweite w u. die Strahlung) an unter Berücksichtigung der Änderung von w mit der Resonanzenergie bei Benutzung der neuesten Meßwerte. Die nach Meth. A u. B erhaltenen Ergebnisse zeigten gute Übereinstimmung. Die Niveaudifferenzen sowohl von Rh (44") u. Ag (22") wurden zu 8 V, von Br (18") zu 30 V bestimmt. (Werte in Klammern = Halbwertszeiten.) Vgl. C. **1938**. II. 3509. Auch der Masseabsorptionskoeff. der β-Strahlen von Ag (22") u. Rh (44") in Ag u. von Br (18") in Cu wurde bestimmt. (Sci. Rep. nat. Tsing Hua Univ., Ser. A **4**. 257—67. Okt. 1947. Dep. of Physics.)
ROEDER. 95

Genaro Araki, *Intervall-Formel für die Multiplett-Aufspaltung von Energiezuständen der Atome*. Vf. gibt eine Intervall-Formel für die Aufspaltung von Multipletts in der Atomhülle an, die RUSSELL-SAUNDERS-Kopplung voraussetzt u. Spin-Spin-Wechselwirkungen zwischen den Elektronen berücksichtigt. Eine große Zahl der experimentell beobachteten Multiplettaufspaltungen, die Abweichungen von der LANDÉschen Regel zeigen, wird durch die Formel richtig wiedergegeben. Es erweist sich, daß die Spin-Spin-Wechselwirkung auch bei höheren Atomgewichten keineswegs immer vernachlässigbar klein gegen die Spin-Bahn-Wechselwirkung ist, daß sie in manchen Fällen sogar größer als die letztere sein kann. (Physic. Rev. [2] 72. 1255—56. 15/12. 1947. Kyoto, Japan, Kyoto Imp. Univ., Dep. of Ind. Chem.) D. GEISSLER. 95

J. Plotnikow, *Betrachtungen über Energiegrenzwerte und Überuranenelemente*. Die physikal. Dimensionen verschied. Energiefaktoren werden in Zahlentafeln zusammengestellt. Für verschied. Energiefaktoren u. für manche andere Größen werden Grenzwerte angegeben. Es wird ein Weg angedeutet, der auf energet. Wege zur Berechnung des At.-Gew. des Grenzelementes führen könnte. Über den Weltäther, der als „Ete-ronengas“ bezeichnet wird, werden Betrachtungen angestellt. (Österr. Chemiker-Ztg. 48. 188—92. Sept./Okt. 1947.) WESLY. 95

G. Allard, *Theoretische Untersuchung über Massendefekt und β -Stabilität von schweren Kernen*. Unter der Annahme, daß die schweren Kerne quasi eine kontinuierliche Mischung von Protonen u. Neutronen mit dem Spin $+1/2$ u. $-1/2$ sind, u. daß nur COULOMBSche u. YUKAWAsche Kräfte wirksam sind, wird der Massendefekt δ für schwere Atome berechnet. Es ergibt sich für δ eine Formel ähnlich der von WEIZSÄCKER (in der vereinfachten BETHEschen Form). Bezüglich der Stabilität gegenüber dem β -Zerfall ergeben sich zwangslos die der Erfahrung entsprechenden Voraussagen, daß Kerne mit gerader Massenzahl A u. ungerader Kernladungszahl Z nicht existenzfähig sind, u. daß bei geradem A u. Z mehrere stabile Kerne mit gleichem A möglich sind. (J. Physique Radium [8] 8. 65—72. März 1947.) RUDOLPH. 95

E. H. Rhoederick, *Definition von Kernquadrupol-Momenten*. Berechnungen von Kernquadrupol-Momenten Q stützen sich auf die Definition von CASIMIR: $Q = S_0 (3z^2 - r^2)$ dt. CASIMIR nennt diesen Wert einen Durchschnitt u. schreibt dafür $(3z^2 - r^2)$. Der Gebrauch des Begriffes Durchschnitt ist hier irreführend, da für einen aus z-Protonen bestehender Kern je nach dem Syst., über das gemittelt wird, Q sowohl wie Q/z als Durchschnitt bezeichnet werden kann. (Nature [London] 160. 255. 23/8. 1947. Cambridge, England, Cavendish Labor.) LIERMANN. 95

C. H. Townes, *Elektrostatische Feldstärken in Molekülen und Kern-Quadrupol-momente*. Vf. schlägt vor, den Ausdruck für die zweite Ableitung des elektr. Potentials im Kern aus Atomkonstanten zu bestimmen. Hierbei muß die Verzerrung der sphär. Hüllenelektronenverteilung um jeden Kern für Moll. wie H₂ u. die Alkalihalogenide betrachtet werden. Liegt für ein Atom in einem Mol. eine sphär. Elektronenverteilung vor, so ist die zweite Ableitung des elektr. Potentials klein, ihre Berechnung bereitet größere Schwierigkeiten. Sowohl BrCN als auch ClCN haben Resonanzstellen zwischen zwei Zuständen, die durch eine einfache p-Bindung bzw. zwei p-Bindungen dargestellt werden. Aus den Berechnungen folgt für das Quadrupolmoment von ¹⁴N ein Wert zwischen $0,1 \cdot 10^{-24}$ u. $0,01 \cdot 10^{-24}$ cm². (Physic. Rev. [2] 71. 909—10. 15/6. 1947. Murray Hill, N. J., Bell Teleph. Labors.) GERHARD SCHMIDT. 95

H. M. Foley, *Bemerkung über das elektrische quadrupole Kernspektrum eines zweiatomigen Moleküls gleicher Kerne in einem magnetischen Feld*. Für sehr große Werte der Rotationsquantenzahl kann die Energie der Wechselwrg. der elektr. Quadrupolmomente zweiatomiger Moll. als Summe der Energie der Zustände des Problems des einzelnen Kerns ausgedrückt werden. Dieses Annäherungsverf. wird für alle Rotationsquantenzahlen ungenauer, sobald sich das angelegte magnet. Feld verringert. (Physic. Rev. [2] 71. 747—51. 1/6. 1947. New York, Columbia Univ.) GERHARD SCHMIDT. 95

J. H. Van Vleck, *Formeln für die Kopplung von Kernquadrupolmomenten in symmetrischen vielatomigen Molekülen*. Wenn der Kern ein Quadrupolmoment u. einen Spin größer als $1/2$ hat, dann verursachen die verschied. möglichen Orientierungen eine Hyperfeinstruktur, auch wenn die magnet. Effekte des Kernspins vernachlässigt werden können. Mittels der Quantenmechanik wurde die Abhängigkeit dieser Struktur von den Quantenzahlen I u. K eines „symmetr. Spitzenmoleküls“ berechnet. Der Einfl. von K bewirkt Einführung eines bes. Faktors $1 - 3K^2/(I^2 + I)$, der in den von KRAMERS oder CASIMIR für Moll. mit $K = 0$ abgeleiteten Formeln nicht vorhanden ist. Es wird angenommen, daß der Kern mit dem Quadrupolmoment auf der Symmetrieachse liegt u. daß die Spineinflüsse anderer Kerne unwesentlich sind. Die Berechnungen lassen sich auf NH₃ anwenden, wenn die Hyperfeinstruktur hauptsächlich von dem N-Kern kommt. Aus der absol. Größe der beobachteten Struktur

kann man schließen, daß das Prod. des Gradienten des elektr. Feldes am N-Kern u. des Quadrupolmoments 18mal so groß ist wie das entsprechende Prod. für den D-Kern in HD. (Physic. Rev. [2] 71. 468—69. 1/4. 1947. Harvard Univ.) GOTTFRIED. 95

Werner Romberg, *Die Berechnung der Koordinaten-Matrix-Elemente für Helium*. Ableitung der Formeln für die Berechnung der Übergangswahrscheinlichkeiten in einem Atom mit 2 Elektronen für Übergänge von diskreten s- zu kontinuierlichen sowie diskreten p-Zuständen. Aufstellung der Approximationsfunktionen u. ihre Normalisierung. (Physic. Rev. [2] 71. 706—11. 15/5. 1947. Oslo, Univ.)

GERHARD SCHMIDT. 95

M. Goldhaber, C. O. Muehlhause und S. H. Turkel, *L-konvertierter isomerer Übergang*. Vff. untersuchen die mit der 1,5 Min. Aktivität von Ir verbundenen Strahlungen. Entgegen früheren Annahmen stellen Vff. durch Absorptionsmessungen im Be u. Al fest, daß es sich um Röntgenstrahlen im L-Gebiet von Ir handelt. Unter Verwendung eines Zn-Filters (23,5 mg/cm²) war es möglich, die in Frage kommenden L-Komponenten zu isolieren. Hierdurch gelingt die Zuordnung der Emission zu einem innerlich konvertierten isomeren Übergang in Ir mit einer Energie von 60 keV. In einigen % der isomeren Übergänge werden unkonvertierte, nicht homogene γ -Strahlen mit einer Höchstenergie von 60 keV emittiert. Weiter treten 47 keV innerlich konvertierte β -Strahlen von Ir auf. Der atomare Anregungsquerschnitt von Ir (1,5 Min.) für therm. Neutronen wird auf 10^{-22} cm² geschätzt. Die 1,5 Min. Aktivität von Ir scheint mit einem metastabilen Zustand von ¹⁹²Ir (70 Tage) assoziiert zu sein. (Physic. Rev. [2] 71. 372. 15/3., 467. 1/4. 1947. Chicago, Ill., Univ., Argonne Nat. Labor.) SPEER. 95

W. Mamassachlissow und W. Gurgendise, *Die innere Konversion in der M-Schale, die durch elektrische Ausstrahlung des Kerns verursacht wird*. Im Anschluß an die Arbeiten von SAWELEWITSCH (C. 1942. I. 2963), MAMASSACHLISSOW (Сообщения Академии Наук Грузинской ССР [Mitt. Akad. Wiss. GrusinSSR] 2. [1941.] 7. 617) u. ВЕРЕСЕТЗКИ (C. 1948. I. 781) sollte der Koeff. der inneren Konversion in der M-Schale berechnet werden, wobei der Kern als elektr. Multipol betrachtet wird. Vff. beschränken sich auf den Fall kleiner Anregungen der Kerne bei kleineren u. mittelgroßen Atomnummern; die Aufgabe wird in nichtrelativist. Annäherung betrachtet, ohne das magnet. Moment des Elektrons zu berücksichtigen. Es werden die Formeln für die Elektronen der Schale M₁, M₂₀₀, M₃₁₀, M₃₂₀ (M_{3,1±1}, M_{3,2±1}, M_{3,2±2}) aufgestellt u. die Ausdrücke für M₁, M₂, M₃, M₄ gefunden, ferner die Koeff. der inneren Konversion berechnet u. mit jenen für die L-Schale verglichen, wobei für große l diese Unterschiede für L u. M sich allmählich ausgleichen. (Журнал Экспериментальной и Теоретической Физики [J. exp. theoret. Physik] 17. 673—80. Aug. 1947. Tbilissi, Staatl. Stalin-Univ.)

V. WILPERT. 95

P. Kusch und H. M. Foley, *Präzisionsmessung des Verhältnisses der atomaren „g-Werte“ im ²P_{3/2}- und ²P_{1/2}-Zustand von Gallium*. Die Frequenzen der ZEEMAN-Aufspaltung der Energieniveaus im ²P_{1/2}-Zustand (6 Linien) u. im ²P_{3/2}-Zustand (5 Linien) werden bei 380 Gauß Feldstärke gemessen u. daraus das Verhältnis der gJ-Werte zu $2,00344 \pm 0,00012$ berechnet, die Abweichung von der Ganzzahligkeit kurz diskutiert. (Physic. Rev. [2] 72. 1256—57. 15/12. 1947. New York, N. Y., Columbia Univ.)

A. REUTER. 95

Edward L. Brady und Martin Deutsch, *Winkelbeziehungen zwischen aufeinanderfolgenden γ -Strahlquanten*. (Vgl. C. 1948. E. 533.) Im Anschluß an die theoret. Betrachtungen von HAMILTON wurden die Inzidenzen aufeinanderfolgender γ -Quanten für ⁶⁰Co, ⁴⁶Sc, ⁸⁶Y u. ¹³⁴Cs unter Winkeln von 90 u. 180° zwischen den Zählgeräten gemessen. Übereinstimmung mit der Theorie ergab sich für Co u. Sc, während für Y u. Cs die Abweichungen außerhalb der Meßgenauigkeit lagen. Für die ersten beiden Isotope stimmen die Beobachtungen innerhalb der Meßgenauigkeit mit den Berechnungen überein, wenn man annimmt, daß die γ -Quanten von Co u. Sc einer Quadrupolstrahlung entstammen u. die Drehmomente der Kernzustände 4,2 u. 0 in der Reihenfolge abnehmender Anregungsenergie sind. (Physic. Rev. [2] 72. 870—71. 1/11. 1947. Cambridge, Mass., Massachusetts Inst. of Technol.)

H. WEISS. 95

E. Der Mateosian, M. Goldhaber, C. O. Muehlhause und M. McKeown, *Mehrfache Kernisomere*. Bei der Bestrahlung von Sb durch Neutronen finden Vff. außer den bekannten ¹²³Sb-(2,8 Tage) u. ¹²⁴Sb-(60 Tage)-Aktivitäten drei neue Perioden: 1,3 Min.; 3,5 Min. u. 21 Min. Die Sättigungsintensitäten betragen nur einige Zehntel % der langlebigen Aktivitäten. Zuordnung: 1,3 Min.- u. 21 Min.-Perioden gehören zu Isomeren des ¹²⁴Sb (60 Tage), während der 3,5 Min.-Körper ein Isomer des ¹²²Sb (2,8 Tage) darstellt. Es werden Niveauschemata angegeben. Die 3,5 Min.-Periode ist von der K α -Strahlung des Sb begleitet, die beiden anderen Umwandlungen dagegen nicht. Aus den Kornversionselektronen wird für die 3,5 Min.-Umwandlung eine Energie von

140 keV u. für die 21 Min.-Umwandlung ca. 20 keV angegeben. (Physic. Rev. [2] 72. 1271—72. 15/12. 1947. Chicago, Argonne Nat. Labor.) RÜDIGER. 95

A. S. Wightman, *Pais' f-Feldtheorie und die Spiegelkerne*. Vf. zeigt, daß die f-Feldtheorie in ihrer gegenwärtigen Form nicht gleichzeitig die Neutron-Proton-Massendifferenz u. die Bindungsenergien von Spiegelkernen erklärt. (Physic. Rev. [2] 71. 447—48. 1/4. 1947. Princeton, N. J., Univ., Palmer Phys. Labor.) GOTTFRIED. 95

R. S. Bender, F. C. Shoemaker und J. L. Powell, *Breite der 985 keV Al(p, γ)-Resonanz*. Mit einem zylindr. elektrost. „Analysator“ wird ein monochromat. Protonenstrahl erzeugt (Abweichung von der Nennenergie nur 0,02%) mit dem Al-bedampfte Ta-Targets beschossen werden. Für die Breite der 985 keV-Resonanz wird $T = 300 \pm 50$ eV ermittelt. Graph. Darst. der Resonanzkurve. (Physic. Rev. [2] 71. 905. 15/6. 1947. Madison, Wisconsin, Univ. of Wisconsin.) RÜDIGER. 95

H. L. Poss, *Das magnetische Moment von ^{205}Tl* . Kernmagnet. Resonanzen bei den Tl-Isotopen (^{203}Tl u. ^{205}Tl) wurden beobachtet. Das Verhältnis der Resonanzfrequenzen von ^{205}Tl zu ^1H wurde gemessen. Es wurde mit Tl in Lsg. gearbeitet, um die für Fl. charakterist. engen Resonanzlinien zu bekommen. In einer Schaltung wurden bei 30,5 Mc/sec Protonresonanzen beobachtet. Bei einer Frequenz, die nach der Berechnung aus spektroskop. Werten Tl-Resonanzen für das gleiche magnet. Feld geben müßte, wurden für ein um etwa 10% schwächeres Feld als erwartet zwei Resonanzen beobachtet. Die stärkere Resonanz trat beim niedrigeren magnet. Feld auf u. konnte als durch ^{205}Tl verursacht identifiziert werden. Mit der nahe bei 17,5 Mc/sec betriebenen Schaltung konnten gleichzeitig Proton- u. Tl-Resonanzen beobachtet werden. Das Verhältnis der Resonanzfrequenzen wurde in 2 aufeinanderfolgenden Verss. mit guter Übereinstimmung gemessen. Das Verhältnis der Momente der beiden Isotope konnte aus techn. Gründen nicht genau geprüft werden. Aus den Messungen ergibt sich für das Verhältnis der Resonanzfrequenzen $\nu(^{205}\text{Tl})/\nu(^1\text{H}) = 0,577\ 135 \pm 0,00005$. Die Berechnung des magnet. Moments des ^{205}Tl ergibt — bei Annahme des Moments des Protons zu $2,7896 \pm 0,008 \mu\text{N} - \mu(^{205}\text{Tl}) = 1,628 \mu\text{N}$. (Physic. Rev. [2] 72. 637. Nr. 7. 1/10. 1947. Cambridge, Mass., Massachusetts Inst. of Technol., Res. Labor. for Electronics.) v. DECHEND. 905

W. V. Smith, *Die Bestimmung des Kern-Spins aus dem Stark-Effekt der Mikrowellenrotationsspektren*. Die Gleichungen für die Beziehung zwischen Kernspin u. STARK-Effekt bei Mikrowellen-Rotationsspektren werden entwickelt u. am Beispiel des CHCl_3 durchgerechnet. (Physic. Rev. [2] 71. 126—27. 15/1. 1947. Durham, N. Carol., Duke Univ., Dep. of Physics.) A. REUTER. 95

William G. Guindon, *Radiale Abhängigkeit der Tensorkraft im Deuteron*. Kurze Vorbemerkung zu der C. 1949. II. 381 referierten Arbeit. (Physic. Rev. [2] 72. 526. 15/9. 1947. Massachusetts Inst. of Technol.) E. REUBER. 103

S. M. Dancoff, *Zerspaltung fliegender Deuteronen*. Vf. ergänzt die Rechnung von OPPENHEIMER (C. 1935. II. 3199) über die Zerspaltung von Deuteronen beim Auftreffen auf Kerne durch eine für sehr hohe Deuteronenenergie gültige Rechnung. Dabei ist zu unterscheiden zwischen direkten u. „elektr.“ Zusammenstößen, bei denen die COULOMB-Wechselwrkg. die Zerlegung bewirkt. Vf. behandelt letztere. Für 200 MeV-Deuteronen erweist sich der Wirkungsquerschnitt zu $2 \cdot 10^{-29} Z^2 \text{ cm}^2$ ($Z =$ Atomnummer des bombardierten Elements). Die Bruchstücke, Proton-Neutron teilen sich nicht gleichmäßig in die zur Verfügung stehende Energie. Neutronen von 75—125 MeV können erwartet werden. Sie erscheinen in einem ziemlich engen Strahl mit der Halbwertsöffnung $\sim 4^\circ$. — Der betrachtete Prozeß ist erst für die Elemente am Ende des Period. Syst. von der gleichen Wahrscheinlichkeit wie der Zusammenstoß unter Einfangung eines der beiden Deuteronbestandteile u. Freiwerden des anderen. (Physic. Rev. [2] 72. 1017—22. 1/12. 1947. Urbana, Univ. of Illinois, Phys. Dep.) KOCKEL. 103.

M. E. Rose und G. Goertzel, *Zerfall des Deuterons durch Photonen hoher Energie*. Vff. untersuchten den Zerfall des Deuterons durch γ -Strahlen zwischen 50 u. 250 MeV. Die untere Grenze wird durch Vernachlässigung der Kernkräfte zwischen Neutron u. Proton nach Absorption des Photons festgelegt. Außerdem werden die Effekte der Retardierung u. der Vielpolstrahlung (ein Hauptziel dieser Arbeit) nur oberhalb 50 MeV deutlich. Die obere Grenze wird durch die nicht relativist. Behandlung der Kernteilchen bestimmt. Der Wirkungsquerschnitt bei 50 MeV beträgt $37 \cdot 10^{-30} \text{ cm}^2$ u. nimmt mit der γ -Strahl-Energie bis zu 150 MeV wie $(\hbar\omega)^{-n}$ (n zwischen 4 u. 5) ab. Über 150 MeV nimmt der Querschnitt weniger rasch ab (Phasenbeziehung zwischen den austretenden Welle des Deuterons). Wirkungsquerschnitt u. Winkelverteilung der Partikel werden wesentlich durch Interferenz bestimmt. Der durch die Vernachlässi-

gung der Kernkräfte im Endzustand entstandene Fehler wird abgeschätzt. Die explizit berechneten Effekte der Retardierung u. höheren Vielpole sind bei 50 MeV unbedeutend, dagegen wichtig bei 100 MeV. (Physic. Rev. [2] 72. 749—57. 1/11. 1947. Oak Ridge, Tenn., Clinton Labor.) LIERMANN. 103

P. I. Lukirski, M. G. Meschtscherjakow und T. I. Chrenina, *Beobachtung eines neuen Reaktionstypus* (^3He , ^4He). Gelegentlich einer Durchsicht von $\sim 10^5$ Spuren von ^3He in der Emulsion von Photoplaten fanden Vff. 2 Spuren, bei denen die Spurenlänge nach dem Knickpunkt auffallend hoch war, so daß die Gesamtlänge der beiden zusammengehörigen Spurenteile die berechnete Gesamtlänge für ^3He um fast das Doppelte übertraf. Energieberechnungen für das durchlaufende Teilchen sowie das Fehlen einer Gabelung, die beim Zusammenstoß eines α -Teilchens mit einem C-, N- oder O-Kern auftreten müßte, läßt nur den Schluß zu, daß es sich um die bisher unbekannte Kern-Rk. $^m A$ (^3He , ^4He) $^{m-1} A$ handeln kann. Weitere Rkk., wie Rk. mit Br- oder Ag-Kern. Rk. (^3H , ^1H), können die beobachteten Spuren nicht verursacht haben. (Доклады Академии Наук СССР [Ber. Akad. Wiss. UdSSR] [N. S.] 55. 123—25. 11/1. 1947. Radiuminst. der Akad. der Wiss. der UdSSR.) v. W. WILPERT. 103

C. K. Jen und Y. C. Hsieh, *Theorie der künstlichen Zertrümmerung von Beryllium mit γ -Strahlen*. Vff. behandelt den Vorgang $^9\text{Be} + h\nu \rightarrow ^8\text{Be} + ^1_0\text{n}$, über dessen Wirkungsquerschnitt σ bisher nur wenig Angaben vorliegen u. für den Vff. eine ausführliche mathemat. Ableitung angibt. Nach CHADURICK u. GOLDHAHN nimmt Vff. zur Aufstellung der Wellengleichung für das Neutron im Kern den p-Zustand an u. ferner, daß es beim Freiwerden in einen kontinuierlichen Zustand freier Bewegung übergeht. Die Bindungsenergie zwischen ^8Be u. einem Neutron wird zu $1,5 \cdot 10^6$ eV u. die Größe des Potentialloches zu $1,14 \cdot 10^{-13}$ cm angenommen, σ wird zu $4 \cdot 10^{-28}$ cm² bestimmt bei γ -Strahlenenergien zwischen $2 \cdot 10^6$ u. $3 \cdot 10^6$ eV. Das Ergebnis stimmt nur teilweise mit einem Experiment überein u. es unterscheidet sich wesentlich von denen anderer Autoren. (Sci. Rep. nat. Tsing Hua Univ., Ser. A 4. 278—85. Okt. 1947. Dep. of Physics and Radio Res. Inst.) ROEDER. 103

E. Bleuler und J. Rossel, *Untersuchung der Reaktion* $^{19}\text{F}(n, \alpha)^{16}\text{N}$. Die Energieionisierung Q der Rk. $^{19}\text{F}(n, \alpha)^{16}\text{N}$ (Energie der Neutronen $3,68 \pm 0,06$ MeV) wurde mittels Ionisationskammer u. Proportionalverstärker bestimmt u. es ergaben sich folgende Werte: $Q_1 = -(0,73 \pm 0,25)$ MeV, Existenz eines angeregten ^{16}N rd. $1,64$ MeV über den Grundzustand, Masse des $^{16}\text{N} = 16,0104 \pm 0,0002,9$, Energie der β -Strahlung des $^{16}\text{N} = (9,68 \pm 0,28)$ MeV. Die Energie der $^{14}\text{N}(n, \alpha)^{11}\text{B}$ -Rk. wurde erneut gemessen u. zu $-(0,50 \pm 0,06)$ MeV bestimmt. (Helv. physica Acta 20. 445—54. 25/10. 1947. Zürich, Inst. de Physique de l'E. P. F.) v. HARLEM. 103

K. J. Broström, T. Huus und R. Tangen, *Die Gammastrahlintensitätskurve beim Beschuß von Aluminium mit Protonen*. Die schon von anderen Autoren beobachtete Rk. $^{27}\text{Al}(p, \gamma)^{28}\text{Si}$ wird an dünnen Al-Targets untersucht. Protonenenergie 0,5 bis 1,4 MeV. Eine automat. Vorr. unterbricht die Messung, wenn die Spannung um mehr als 1,5 kV um den jeweiligen Wert schwankt. Dadurch wird ein Aufslg.-Vermögen von 4 keV erreicht. Eine Anzahl von bekannten Maxima wird in Gruppen von schmalen Linien aufgelöst. 31 Linien werden im genannten Bereich gemessen u. in einer Intensitätskurve u. Tabelle zusammengestellt. Die Ergebnisse werden nach der Formel von BREIT-WIGNER für den Wrkg.-Querschnitt bei (p, γ)-Prozessen diskutiert. (Physic. Rev. [2] 71. 661—66. 15/5. 1947. Kopenhagen, Univ., Inst. for Theoret. Physics and Oslo, Univ., Physic. Inst.) RAVE. 103

P. Harteck und H. Suess, *Der Argongehalt kalihaltiger Minerale und die Frage des dualen Zerfalls von ^{40}K* . Vff. bestimmten den Ar-Geh. von 2 Proben eines Sylvins von Staßfurt u. eines Karnallits von Heringen. Sylvin enthielt höchstens $0,02 \cdot 10^{-2}$ g Ar, Karnallit $0,002 \cdot 10^{-2}$ g Ar. Unter Annahme eines dualen Zerfalls von ^{40}K u. einem Mindestalter der Proben von $2 \cdot 10^9$ Jahren müßte der Sylvin mindestens $0,8 \cdot 10^{-2}$ cm³ pro g u. der Karnallit mindestens $0,2 \cdot 10^{-2}$ cm³ Ar pro g enthalten. Es können nur wenige Prozente des insgesamt zerfallenden Kaliums durch K-Einfang in Ar übergehen u. die Erklärung der abnormen Häufigkeit des ird. ^{40}Ar durch Nachblg. aus ^{40}K , muß nach Ansicht der Vff. einer sehr erheblichen Korrektur unterzogen werden. (Naturwissenschaften 34. 214—15. 1947. Hamburg, Univ., Inst. f. physikal. Chem.) GOTTFRIED. 103

Mark G. Inghram, David C. Hess jr., Richard J. Hayden und George W. Parker, *Das durch Spaltung gebildete Element 61 mit 55 Stunden Halbwertszeit*. Die Messungen wurden photograph. mit einem Massenspektrographen durchgeführt. Gemessen wurden folgende Linien: 147: ^{147}Gd u. 163: Metalloxyd, beide kein merklicher Zerfall; 149: ^{149}Gd , Halbwertszeit 55 Std.; 165: Metalloxyd, Halbwertszeit 55 Std.; Ferner von Sm/Eu: 151: ^{151}Sm , Halbwertszeit 20 Jahre; 167: Metalloxyd; 153: ^{153}Sm , Halbwertszeit 47 Std.;

169: Metalloxyd; 155: ^{155}Eu , kein merklicher Zerfall; 156: ^{156}Eu , Halbwertszeit 15,4 Tage. (Physic. Rev. [2] 71. 743. 15/5. 1947. Argonne Nat. Labor., Chicago, Ill. u. Clinton Labor., Oak Ridge, Tenn.) RAVE. 103

D. N. Kundu und M. L. Pool, *Ergebnisse der Beschießung von Ag und Rh mit ^3H* . (Vgl. C. 1948. II. 460.) Das Pd-Isotop mit der Halbwertszeit 13 Std., das durch Beschießen von ^{109}Ag mit ^3H entsteht, muß ^{109}Pd sein. ^{107}Pd kommt nicht in Frage, weil diese Aktivität nicht durch langdauernde α -Bestrahlung von Ru erhalten wird. Die 7,5-Tage Aktivität ^{111}Ag scheint nach der Gl. $^{109}\text{Ag}(^3\text{H}, p)^{111}\text{Ag}$ gebildet zu werden; bei längerem Beschießen scheint ferner die Rk. $^{103}\text{Rh}(^3\text{H}, p)^{106}\text{Rh}$ (35 Std.) stattzufinden. (Physic. Rev. [2] 71. 467—68. 1/4. 1947. Ohio State Univ.)

GOTTFRIED. 103

James M. Cork und Franklin B. Shull, *γ -Strahlung von ^{182}Ta durch innere Umwandlung*. Bei der Unters. der β -Strahlung von Ta wurden nach einer photograph. Meth. etwa 16 scharfe Linien beobachtet, die durch Elektronen mit Energien < 200 keV verursacht worden sind. Diese konnten in mehreren K-L-M- u. L-M-Gruppen angeordnet werden, welche charakterist. für die Niveaunterschiede in W sind, woraus hervorgeht, daß bei dem Zerfall (Halbwertszeit 97 Tage) auf die β -Emission eine γ -Strahlung folgt. (Physic. Rev. [2] 71. 467. 1/4. 1947. Univ. of Michigan.)

GOTTFRIED. 103

Marguerite Perey, *Emanationsstärke von Actinium enthaltenden Lanthanverbindungen*. Vf. untersucht die Emanationsstärke in Abhängigkeit von der Art des Salzes, dem Niederschlagsvorgang, der Trocknung, der M. des Stoffes, der Actiniumkonzentration. Alle chem. Operationen geschahen drei Monate vor den Messungen, damit Ac, RAc u. AcX in radioakt. Gleichgewicht sind. Vf. bestimmt die Differenz zwischen der Aktivität eines Präp., das in der freien Luft liegt, u. der Aktivität desselben Präp., nachdem 4 Std. lang das Entweichen der Emanation verhindert wurde. Die Emanationsstärke hängt stark von der Art des Salzes u. der Temp. ab (für verschied. Salze in verschied. Sinne). Bei höherer Ac-Konz. treten wie bei den anderen Emanationen äußerst komplizierte Erscheinungen auf. (J. Physique Radium [8] 8. 179—82. Juni 1947. Paris, Inst. du Radium.)

KOCKEL. 103

J. M. Cassels, J. Dainty, N. Feather und L. L. Green, *Versuche zum Nachweis der Emission von sekundär geladenen Teilchen bei der Spaltung von ^{235}U durch langsame Neutronen*. Die in bes. Geräten ausgeführten Verss. ergeben, daß, unter der Annahme, daß ϵ rund 1:36 beträgt, bei dem Spaltungsvorgang bis zu rund 1 Sek. α -Teilchen bei 30 Spaltungen ausgesandt werden. (Proc. Roy. Soc. [London], Ser. A 191. 428—41. 3/12. 1947. Cambridge, Cavendish Labor.)

WESLY. 103

G. C. Baldwin und G. S. Klaiber, *Photospaltung in schweren Elementen*. Mit kontinuierlicher Röntgenbremsstrahlung aus einem 100 MeV-Betatron werden U, Th, Bi, Pb, Tl, Au, W u. Sm untersucht. Die Ausbeutekurven für U u. Th zeigen gleiche Gestalt, mit einem Maximum bei 18 MeV, dem ein sehr steiler Anstieg vorausgeht u. ein flacher Abfall folgt. Die Spaltungsausbeuten bei U u. Th verhalten sich wie 2:1 über den ganzen Energiebereich. Bei den übrigen Elementen wurde keine Spaltung beobachtet. (Physic. Rev. [2] 71. 3—10. 1/1. 1947. Schenectady, N. Y.; General Electric Co., Res. Labor.)

O. ECKERT. 103

David H. Frisch, *Die Energieverteilung der Spaltbruchstücke in der Nähe der Schwelle für die Spaltung durch schnelle Neutronen*. (Sitzungsbericht.) Die Verteilung der kinet. Energie der Spaltbruchstücke einer dünnen Folie aus ^{238}Np wurde als Funktion der Neutronengeschwindigkeit durch differentielle Registrierung der Impulshöhen in einer elektronensammelnden Ionisationskammer untersucht (Neutronenenergien 375, 475, 700 u. 890 keV, entsprechend Spaltungsquerschnitten zwischen 0,1 u. 1,2 Barn). Nur das hochenerget. Maximum wurde registriert, wobei die Auflösung durch die endliche Kanalbreite des Diskriminators u. die Streuung der Ansprechempfindlichkeit der Ionisationskammer begrenzt war. Letztere wurde durch Vgl. mit dem beobachteten Minimum bei der Verteilung der Spaltstücke von ^{236}U abgeschätzt. Innerhalb der Versuchsfehlergrenzen konnte kein Einfl. der Neutronenenergie auf die Verteilung von ^{238}Np nahe der Spaltungsschwelle beobachtet werden. (Physic. Rev. [2] 71. 478. 1/4. 1947. Los Alamos, New Mexico, Los Alamos Labor.)

GOTTFRIED. 103

Pierre Demers, *Paare von Spaltbruchstücken*. Unter Verwendung neuerer photograph. Emulsionen u. einer Dreischichtentechnik (vgl. C. 1946. I. 844) wurden die in der mittleren U-Schicht beginnenden Bahnsuren in den beiden angrenzenden Schichten registriert. Beide Spuren sind in den meisten Fällen ungleich. Mittlere Werte der Differenz D zwischen langen (L) u. kurzen (S) Bahnsuren, von L, von S u. von $T = L + S$ sind wie folgt: D $3,2 \mu$ 5,3 mm Luft; L: 14,3 μ , 24,0 mm; S: 11,2 μ , 18,7 mm; T: 25,5 μ , 42,7 mm. Die Ionisation entlang L nahe dem Ursprung ist gewöhnlich $>$

entlang S. Beobachtet wurden ferner einige lange α -Spuren, die die Spaltung begleiteten. Drei Arten von Rückstoßkernen wurden vor allem beobachtet: Ag, Br; C, N, O; H. Aus den seltenen, wenige μ langen H-Rückstößen wurde für L u. S eine Reichweite-Geschwindigkeitskurve erhalten. (Physic. Rev. [2] **71**. 483. 1/4. 1947. Chalk River Labor.)
GOTTFRIED. 103

Jules Guéron, *Bemerkung zum genetischen Zusammenhang der Spaltprodukte der gleichen Massenzahl*. Für die Beziehungen zwischen radioakt. Spaltungsprodd. werden mathemat. Gleichungen abgeleitet. (Bull. Soc. chim. France, Mém. [5] **14**. 968 bis 969. Nov./Dez. 1947. Paris, Commiss. à l'Énergie atomique.)
WESLEY. 103

T. E. Allibone, *Atome, Elektronen und die Techniker*. Darst. der Kerntheorie und des U-Spaltungsprozesses. (J. Instn. electr. Engr., Part I **94**. 165—71. April 1947.)
GERHARD SCHMIDT. 104

Jacob Bigeleisen und **Maria Goeppert-Mayer**, *Berechnung von Gleichgewichtskonstanten für Isotopenaustausch-Reaktionen*. Vff. zeigen, daß die Möglichkeit der chem. Trennung von Isotopen ein Quanteneffekt ist. Dies erlaubt eine direkte Berechnung des Unterschiedes der freien Energien zweier Isotopenmoleküle. Es werden Tabellen u. Näherungsmethoden mitgeteilt, die eine schnelle Berechnung der Gleichgewichtskonstanten von Isotopen-Rkk. gestatten, wenn die Frequenzänderungen bei der Isotopen substitution bekannt sind. Als Beispiel werden die Gleichgewichtskonstanten der Rk. $H_2 + 2 DJ = D_2 + 2 HJ$ bei verschied. Temp. berechnet u. 2 weitere Beispiele diskutiert. (J. chem. Physics **15**. 261—67. Mai 1947. Chicago, Ill., Argonne Nat. Labor. u. Univ. of Chicago, Inst. for Nuclear Studies.)
FREIWALD. 104

W. Mund, T. de Menten de Hornes und **Van Meersche**, *Die Bildung von Deuterowasserstoff unter der Einwirkung von α -Teilchen*. Die Bldg. von HD in einem äquimol. Gemisch von H_2 u. D_2 unter der Einw. von α -Strahlen wird durch Messung der Wärmeleitfähigkeit untersucht u. die Messungen in Übereinstimmung mit denen von MUND, KAERTKEMEYER, VAN PEE u. VAN TIGGELEN (Bull. Soc. chim. Belgique **49**. [1940.] 187) befunden. Die Wärmeleitfähigkeit des im Gleichgewicht befindlichen Reaktionsgemisches von H_2 , D_2 u. DH übertrifft diejenige der Mischung der Reaktionspartner H_2 u. D_2 . Die Ionenausbeute aus HD führt zu der Annahme des Vorliegens langer Reaktionsketten. Selbst ohne genaue Kenntnis des Reaktionsmechanismus war die Aufstellung eines mit den experimentellen Ergebnissen verträglichen quantitativen Ausdruckes möglich. (Bull. Soc. chim. belges **56**. 386—403. 1947. Louvain, Univ., Labor. de chimie physique.)
O. ECKERT. 104

L. T. Aldrich und **Alfred O. Nier**, *Die Häufigkeit von 3He in Helium*. (Vgl. C. 1946. I. 828.) Mittels eines 60° -Massenspektrometers wurde eine spektroskop. reine Probe untersucht u. eine dem 3He zugehörige Linie gefunden. Die Konz. des 3He beträgt etwa $1:9 \cdot 10^5$. (Physic. Rev. [2] **71**. 143. 15/1. 1947. Univ. of Minnesota.)
STIEL. 104

R. Caillat, *Chemischer Zustand des radioaktiven ^{14}C nach Deuteronenbestrahlung von geschmolzenem B_2O_3* . Vf. zeigt, daß das bei der Deuteronenbestrahlung von geschmolzenem B_2O_3 entstehende radioakt. C als CO_2 vom B_2O_3 festgehalten wird. Neues Gewinnungsverf.: 1 g reines geschmolzenes B_2O_3 wird auf einer Pt-Platte 1 Std. lang im Cyclotron mit Deuteronen bestrahlt, darauf in einen mit Rückflußkühler versehenen u. 60 ml sd. W. enthaltenden Kolben gegeben u. unter $CO-CO_2$ gehalten (500 ml im äquimol. Verhältnis). Nach Absorption des Gases in $4nNaOH$ in 2 Absorbern wird das CO über CuO oxidiert u. durch 2 weitere Absorber geleitet. Die Gesamtaktivität im Extrakt erreichte im Mittel 200 Mill. Impulse/Min. für ein Deuteronenbündel entsprechend einer Intensität von $10 \mu A$ (früheres Verf. 50 Mill. Impulse/Min. für $7-8 \mu A$). (Proc. XI. int. Congr. pure appl. Chem., London **1**. 361—62. 1947. Paris, Labor. de Chim. Nucléaire du Coll. de France.)
ECKSTEIN. 104

I. D. Norris und **Arthur H. Snell**, *Die Erzeugung von ^{14}C aus Ammoniumnitratlösung im Reaktor*. Zur Herst. größerer Mengen ^{14}C mit langsamen Neutronen im Reaktor nach $^{14}N(n,p)^{14}C$ wird eine App. beschrieben, bei der NH_4NO_3 -Lsg. kontinuierlich durch den Reaktor läuft. Das gebildete ^{14}C entweicht gasförmig, wird zu $^{14}CO_2$ oxidiert u. als $Ba^{14}CO_3$ gefällt. Geringe Mengen der erzeugten Aktivität (1%) bleiben als $HCOOH$, CH_3OH u. $HCHO$ in der Lösung. $BaCO_3$ enthält nach massenspektrograph. Unterss. 4—5% akt. C. (Science [New York] **105**. 265—67. 7/3. 1947. Oak Ridge, Tenn., Clinton Labor.)
R. VOIGT. 104

Lars Melander, *Einige Versuche über die Darstellung der Isotope ^{239}U und ^{239}Np* . Das C. 1950. I. 683 angeführte Verf. wird auf die Herst. von ^{239}U u. ^{239}Np ausgedehnt. Die Aktivitätsmessungen werden mit einem GEIGER-MÜLLER-Zählrohr mit 12μ dickem Glimmerfenster durchgeführt. Die Gesamtausbeute ist $>12\%$ sowohl für U als auch

für Np, der Konzentrationsfaktor $>10^3$. (Acta chem. scand. 1. 169—77. 1947. Stockholm, Nobel Inst. for Phys.)

H. G. Thode und R. L. Graham, *Mengenmeßverfahren für Isotope*. Vff. benutzen das Massenspektrometer nach NIER mit einem automat. Registriergerät bes. zur Best. der Isotopen von Xe u. Kr. Damit können Proben der Größenordnung von wenigen mm³ mit weniger als 10^{-6} cm³ ⁸⁵Kr mit etwa 1% Genauigkeit bestimmt werden. Diese hohe Genauigkeit ermöglicht die Best. seiner Halbwertszeit aus den in der Zeiteinheit auftretenden Mengenänderungen. — Ferner wurde der Anteil des ¹⁸O in der Luft, im W. u. in Carbonatgesteinen kontrolliert, wobei der mögliche Fehler im Verhältnis ¹⁸O:¹⁶O auf etwa 0,05% reduziert werden konnte. — 19 Literaturnachweise. (Proc. XI. int. Congr. pure appl. Chem., London 1. 627—36. Hamilton, Ontario, Canada, McMaster Univ.)

Karl-Erik Zimens, *Zugängliche radioaktive Indicatorisotope*. Tabellar. Übersicht über die in größeren Mengen verfügbaren, als Indicatorsubstanzen verwendbaren Isotopen der einzelnen Elemente unter genauer Angabe ihrer Strahlungs eig. usw. (Svensk kem. Tidskr. 59. 183—92. Sept. 1947. Göteborg, Chalmers Tekniska Högskola, Labor. för Kärnkemi och Inst. för Silikatkemisk Forskning.)

P. Süe, *Bestimmungen mit Hilfe von radioaktiven Isotopen durch Veränderung der spezifischen Aktivität*. In einer Mischung kann ein inakt. Element mit Hilfe seines radioakt. Isotops bestimmt werden. Aus der Veränderung der spezif. Aktivität eines unlösl. Salzes, das akt. u. inakt. Isotope eines Elementes enthält, leitet man den Geh. des ursprünglich vorhandenen Elementes ab. Auf diese Weise wird K in Ggw. von Na u. Li durch Fällung als KClO₄ bestimmt. (Bull. Soc. chim. France, Mém. [5] 14. 405—06. Mai/Juni 1947. Paris, Coll. de France, Labor. de Chim. nucl.)

F. S. Dainton und N. Miller, *Einige Beobachtungen zur Strahlungschemie des Wassers und wäßriger Lösungen*. Unter „Strahlungschemie“ verstehen Vff. die Unters. der chem. atomaren Veränderungen, die durch Absorption energiereicher ionisierender Strahlungen (Röntgen- u. γ -Strahlen, Kathoden- u. β -Strahlen, α -Partikel, Protonen, Deuteronen usw.) hervorgerufen werden. Der Unterschied zwischen dieser u. der Photochemie in bezug auf ihre Auswertung wird theoret. u. prakt. erläutert. — Vff. unterscheiden eine prim. Rk. elektr. Entladungen auf W. (vgl. Risse, Strahlentherapie 34. [1929.] 581, der als erster die Rk. $H_2O \rightarrow \dot{H} + OH$ als Primärreaktion erkannte), u. sek. Prozesse sowie mögliche kinet. Folgerungen, wie sie sich im W.-Dampf, in reinem W. u. in wss. Lsgg. abspielen (H_2O_2 -Bldg.). — Die Ergebnisse zeigen, daß vorläufig noch kein quantitatives Bild der Radiochemie des W. u. der wss. Lsgg. gewonnen werden kann. Dazu sind noch experimentelle u./oder theoret. Unters. über den Ausdruck $r \cdot k_2$ erforderlich (= Anzahl der dissoziierten W.-Moll./ml r für alle Strahlungstypen); ferner sind genauere Erfahrungen über die durch Dosierungsgrade, Strahlungstyp u. -energie bedingten Veränderungen der M/N- oder G-Werte notwendig; M/N bedeutet dabei in Anlehnung an photochem. Rkk. die Ionenausbeute, definiert als Zahl der radioakt. Mol.-Umwandlungen (M) je Ionenpaar (N). Ihr Wert liegt erfahrungsgemäß bei 32,5—35 eV absorbiertener Energie. — 26 Literaturnachweise. (Proc. XI. int. Congr. pure appl. Chem., London 1. 77—86. 1947. Cambridge u. Edinburgh.)

ECKSTEIN. 108

A. H. W. Aten jr., *Energierreiche Ionen in Kristallgittern*. Läßt man langsame Neutronen auf Kristalle mit komplexen Anionen aufreffen, so findet man, daß das Einfangen eines Neutrons durch einen Kern entweder eine chem. Red. verursacht oder die Valenz des aktivierten Ions unverändert läßt. Wenn der radioakt. Kern aber aus einer (n, p)- oder einer (n, α)-Rk. mit schnellen Neutronen stammt, besitzt er eine viel höhere Rückstoßenergie, die nicht nur ausreicht, um die chem. Bindungen aufzubrechen, die das aktivierte Atom an die O-Atome der Umgebung binden, sondern auch, um viele von seinen Elektronen in einer Reihe von Stößen mit den Nachbarteilchen abzustreifen. Die höchste positive Ladung, die das aktivierte Atom erreicht, hängt von der Energie ab, die ihm durch die Kern-Rk. mitgegeben worden ist, wird dagegen sehr wenig von der Zus. des Gitters beeinflusst. Im allg. ist ein solches hochgeladenes Ion chem. sehr instabil u. strebt beim Verlust seiner überschüssigen Energie den niedrigsten energet. Zustand an, den es im Kristall erreichen kann. Welche Verb. während dieses Prozesses gebildet wird, hängt von dem chem. Bau des Gitters ab. Es wird so möglich, das Schicksal des gleichen aktivierten einatomigen Ions in verschied. Kristallen zu vergleichen. Allg. ist zu erwarten, die Prodd. von (n, p)- u. (n, α)-Rkk. in einem hochoxydierten Zustand zu finden. Abgesehen davon begünstigt eine hohe O-Konz. im Gitter die Bldg. O-reicher Anionen. Diese Überlegungen werden qualitativ bestätigt durch Messungen an einer Anzahl von K-, Na- u. Mg-Kristallen, deren Anionen S bzw. Cl in verschied. Oxydationsstufen enthalten. Beide Male wird [u. zwar im (n, p)- bzw. im (n, α)-Prozeß]

³²P gebildet. Der Bruchteil des Gesamtradiophosphors (in Phosphat + Phosphit + Hypophosphit), der in Phosphit + Hypophosphit vorhanden ist, wird durch chem. Trennung ermittelt, nachdem die bestrahlten Prodd. in W. aufgelöst worden sind, das Phosphat-, Phosphit- u. Hypophosphitionen enthält. Auch die Erscheinungen in Verb., deren Anionen O-frei sind (NaCl, Na₂S usw.), werden qualitativ durch die Bldg. von Cl-, P- bzw. Thiophosphatkomplexen im Kristall u. deren Hydrolyse bei der anschließenden Aufslg. der Kristalle in W. gedeutet. (Physic. Rev. [2] 71. 641—42. 1/5. 1947. Eindhoven, Philips-Labor.)

SCHOENECK. 108

Arthur H. Compton, *Atomenergie als eine Bereicherung der Menschheit*. Vortrag. (Smithsonian Instn. Publ., Rep. 1946. 161—76., ausgeg. 1947.)

M. GEHLEN-KELLER. 110

Robert S. Richardson, *Atomenergie im Laboratorium und in den Sternen*. Historisches über die Energieerzeugung in der Sonne u. den Sternen u. Vgl. mit den Vorgängen bei Atombombenexplosionen. (Smithsonian Instn. Publ., Rep. 1946. 151—59. ausgeg. 1947.)

M. GEHLEN-KELLER. 110

P. F. Gast, *Die Unbestimmtheitsrelationen und die Kernaussbeute bei der Kernspaltung*. Vf. nimmt an, daß die Ausbeutekurve bei der Kernspaltung in ähnlicher Weise zustande kommt wie die Linienbreite bei den Atomspektren. Im Moment der Trennung der Bruchstücke können die Nucleonen durch die Kontaktfläche hindurchtreten, die durch die therm. Bewegung der Kernteilchen entsteht. Die quantenmechan. Wellen, die mit den Teilchen verknüpft sind, haben eine Ausdehnung, die mit der der Kerne vergleichbar ist. Die Zeit, die die Welle braucht, um die Kontaktfläche zu durchschreiten, ist die BETHESche charakt. Kernzeit ($3 \cdot 10^{-22}$ Sek.). Aus der Unbestimmtheitsrelation folgt daraus eine Unsicherheit in der Energie von ~ 18 MeV, was in guter Übereinstimmung mit den DEMPSTERSchen Werten steht. (Physic. Rev. [2] 72. 1265. 15/12. 1947. Richland, Washington, Gen. Electric Comp., Hanford Engng. Works.)

RÜDIGER. 110

Enrico Fermi, *Elementare Theorie des Kettenreaktions-Meilers*. Vf. gibt eine Übersicht über die physikal. Grundlagen des Kettenreaktions-Meilers. Zunächst wird die Absorption von Neutronen durch C- u. U-Atome unter Berücksichtigung der Neutronengeschwindigkeiten diskutiert. Die Folgen der Absorption durch ²³⁸U, Spaltung oder (n,γ)-Prozeß, werden für schnelle, epitherm. u. therm. Neutronen in ihrer Häufigkeit miteinander verglichen u. die Erzeugung von „Sekundär“-Neutronen diskutiert. Allg. Berechnungen bezüglich der Größe des Reaktors u. der Anordnung des Graphit-„Gitters“ werden vorgenommen u. ein numer. Beispiel mit einer Leistung von 1 kW u. einer Neutronendichte von $4 \cdot 10^8$ n/cm²sec durchgerechnet. Anschließend werden Einzelheiten des ersten Reaktors des Argonne-Labor., der eine Dauerleistung von 2 u. eine kurzzeitige Leistung von 100 kW besitzt, angegeben. (Science [New York] 105. 27—32. 10/1. 1947. Chicago, Univ., Inst. for Nucl. Studies.)

HEINSOHN. 110

E. D. Courant und P. R. Wallace, *Schwankungen der Zahl von Neutronen in einem Atomreaktor*. (Vgl. C. 1947. E. 479.) Statist. Schwankungen in der Zahl der Neutronen in einem Meiler, der verteilte Neutronenquellen, wie sie etwa bei spontanen Spaltungen oder (α, n)-Rkk. etc. entstehen, enthält, werden für die beiden folgenden Fälle betrachtet: 1. die verzögerten Neutronen werden mit berücksichtigt, aber für den Meiler wird eine konst. mittlere Intensität vorausgesetzt, 2. die Intensität des Meilers schwankt period., aber die verzögerten Neutronen werden vernachlässigt. Bei der Berechnung wird durchweg die Meth. der Wahrscheinlichkeitsrechnung benutzt. Für beide Fälle wird der Ausdruck für die Standardabweichung der Neutronenzahl hergeleitet. (Physic. Rev. [2] 72. 1038—48. 1/12. 1947. Ontario, Can., Chalk River Labor.)

LIERMANN. 112

J. G. Rutherglen und J. F. I. Cole, *Eine Radiofrequenz-Ionenquelle mit hochprozentiger Ausbeute an Protonen*. Im Anschluß an THONEMAN (Nature [London] 158. [1946.] 61) entwickeln Vf. eine ähnliche Versuchsanordnung, bei der der Protonenanteil jedoch 60% beträgt. Arbeitsbedingungen sind: Radiofrequenzleistung 30 W, Magnetfeld 130 Gauß, Druck $\sim 15 \mu$, H₂-Verbrauch 15 cm³/Std., Potential 2,8 kV, Fokussierungspotential 14 kV, Probenstrom 6 mA, H⁺-Strom 240, H₂⁺ 110, H₃⁺ 12, schwere Ionen 40 μ A. (Nature [London] 160. 545—46. 18/10. 1947. Glasgow, Univ., Dep. of Nat. Philosophy.)

LIERMANN. 112

E. G. Linder, *Auf Kernreaktionen beruhender elektrostatischer Generator*. Verschiedentlich wurden elektrost. Generatoren vorgeschlagen, wobei die Hochspannung durch Aufladung eines Kollektors mit energiereichen Teilchen aus radioakt. Material erzeugt wurde. Da das Manhattan-Projekt nun die Liste der verfügbaren Isotope veröffentlicht hat, schlägt Vf. die Verwendung der β -Strahler ¹⁵⁴Eu, ¹³⁴Cs u. ⁶⁰Co vor, die eine Halbwertszeit von mehreren Jahren haben. Ein auf diesem Prinzip beruhender

elektrostat. Generator ist in Bau. (Physic. Rev. [2] 71. 129—30. 15/1. 1947. Princeton, N. J., RCA Labor.) O. ECKERT. 112

A. E. Shaw, *Eine starke positive Ionenquelle für feste Körper*. In einem W-Tiegel wird das feste Material mit Elektronen bombardiert, wodurch ein starker Strahl (geladener) Ionen erzeugt wird. Die Ausbeute beträgt z. B. für Pt-Ir 120 μ A bei 100 W Elektronenleistung, für La₂O₃ 212 μ A bei 105 W u. für Sm₂O₃ 40 μ A bei 150 W. Eine massenspektrograph. Analyse der positiven Ionen aus einer Mischung von La₂O₃ u. UN zeigt La⁺, LaO⁺, W⁺, WO⁺, U⁺, UN⁺, UO⁺ u. möglicherweise UO₂⁺. Voraussichtlich können die Verss. zur Ablagerung von Isotopen dienen. So wurde z. B. in 10 Min. eine Ablagerung von 0,50 γ der Sm-Isotope erzielt. (Physic. Rev. [2] 71. 277. 15/2. 1947. Argonne Nat. Labor.) LIERMANN. 112

D. Gabor, *Eine Raumladungslinse für die Fokussierung von Ionenstrahlen*. Eine früher vom Vf. für die Fokussierung u. Dispersion von Elektronenstrahlen angegebene magnetronartige Anordnung läßt sich auch für die Dispersion von Ionenstrahlen, bes. für solche hoher Energie verwenden. Es wird eine experimentelle Anordnung im Prinzip beschrieben u. ihre Leistungsfähigkeit theoret. diskutiert. (Nature [London] 160. 89—90. 19/7. 1947. Rugby, Brit. Thomson-Houston Co., Res. Labor.) REUSSE. 112

A. Mura, *Über die Empfindlichkeitsdauer der Wilson-Kammer*. Vf. findet die Formel von WILLIAMS (C. 1939. II. 3541) nicht bestätigt. In 2100 m Höhe stellt Vf. ein Empfindlichkeitsmaximum bei einem Spannungsverhältnis von 1,115 mit $\tau_{max} \approx 0,4$ sec fest. (Atti Accad. naz. Lincei, Rend., Cl. Sci. fisiche, mat. natur. [8] 2. 314—18. März 1947. Mailand, Univ., Ist. phys.) AMBERGER. 112

Res Jost, *Bemerkungen zur mathematischen Theorie der Zähler*. Unter einem Zähler wird irgendeine Anordnung verstanden, die zu zählende Impulse in neue Impulse umformt. Zu zählende Impulse sind Ereignisse, Zählerimpulse gleich registrierte Ereignisse. 1. Idealer Zähler: Es besteht kein Unterschied zwischen Ereignissen u. gezählten Ereignissen. Die interessierende Größe ist die mittlere Anzahl von Ereignissen pro Zeiteinheit. 2. Nichtidealer Zähler: Ereignisse u. gezählte Ereignisse sind durch eine Funktionalgleichung miteinander verbunden. Man hat zu unterscheiden: Zähler 1. Art: Maßgebend dafür, ob ein Ereignis gezählt wird oder nicht, ist die Zeit, die seit dem letzten gezählten Ereignis verlossen ist. Spezialfall: Fall einer bestimmten Auflösungszeit; steigert man bei gleichartiger Bestrahlung die Bestrahlungsintensität unbegrenzt, so strebt die registrierte Ereignisdichte gegen die reziproke Auflösungszeit. Zähler 2. Art: Maßgebend dafür, ob ein Ereignis gezählt wird oder nicht, ist die Zeit, die seit dem letzten Ereignis verlossen ist. Durch Spezialisierung wie unter Zähler 1. Art wird eine bekannte Beziehung hergestellt. Es wird sodann eine Zähleranordnung aus zwei Zählern beschrieben: Hintereinanderschaltung mit verschied. Kombinationen der Zähler 1. Art u. 2. Art. Abschließend wird die Frage diskutiert, wie groß die Wahrscheinlichkeit ist, in einem Zeitintervall eine bestimmte Zahl von Ereignissen zu registrieren. (Helv. physica Acta 20. 173—82. 30/4. 1947. Zürich, E. T. H., Phys. Inst.) W. E. REICHARDT. 112

Paul W. Reinhardt, *Ein tragbares Instrument für den Nachweis schneller Neutronen in Gegenwart von γ -Strahlung*. 2 Ionisationskammern, von denen die eine mit Paraffin ausgekleidet u. mit Butan von 30 at Druck gefüllt ist, während die andere mit 35 at Ar gefüllt ist, sind so geschaltet, daß sich an einem LINDEMANN-Elektrometer ihre γ -Ausschläge kompensieren. Rückstoßprotonen, die aus dem Butan oder Paraffin der einen Kammer stammen, können leicht nachgewiesen werden. 5 Neutronen/cm² können entdeckt werden. Potential der Sammelelektroden 450 V. (Physic. Rev. [2] 71. 836. 1/6. 1947. Clinton Labor.) RÜDIGER. 112

K. J. Keller, *Über die natürliche Präzision des linearen Ionisationskammerverstäärkers*. Im Anschluß an die Ergebnisse über die Messung des Frequenzspekt. des linearen Verstärkers für Ionisationskammern wird der Einfl. der Frequenz auf die Genauigkeit der Ionisationsmessung diskutiert. In diesem Zusammenhang wird eine Definition der natürlichen Präzision gegeben. Ein bestimmter Verstärkertyp wird beschrieben, der sämtlichen prakt. Erfordernissen entspricht u. der gleichzeitig der natürlichen Präzision befriedigend nahekommt. Bei den Verss. wird eine Präzision in der Größenordnung von 125 e erreicht, wobei e die Ladung des Elektrons bedeutet. (Physica 13. 326—36. Juli 1947. Utrecht, Univ., Physikal. Labor.) GERHARD SCHMIDT. 112

Giorgio Salvini, *Ein Geiger-Müller-Zähler sphärischer Form*. Ein GEIGER-Zähler, bei dem Anode wie Kathode sphär. ausgebildet sind, wird beschrieben u. abgebildet. Die Anode stellt den inneren Ring von 3—25 mm Durchmesser, die Kathode die äußere Umhüllung dar. Die Impulshöhe nahm mit dem Durchmesser des Rings zu. Der Zähler wurde mit 8 mm A. u. 50 mm Ar gefüllt, das Plateau erstreckte sich von

1350—1450 Volt. Die Zähler wurden auch für Koinzidenzmessungen an Höhenstrahlen verwendet u. die Abhängigkeit vom Abstand u. von der Richtung geprüft. (Ric. sci. Ricostruzione 17. 914—16. Juni 1947. Milano, Ist. di Fisica Super. dell'Univ.)

WIEDEMANN. 112

L. Bell und W. Weksler, *Ein flacher Proportional-Zähler*. Vf. gibt Konstruktion u. Arbeitsweise eines neuen Proportionalzählers an, der voll befriedigende Arbeitscharakteristika besitzt. Die Prüfverss. ergaben, daß jeder Proportionalzähler mit beliebigiger Kathodenanordnung dann brauchbar ist, wenn die gesamte Ionisation nur in unmittelbarer Nähe der Anode verläuft, das Feld im Hauptteil des Arbeitsraumes des Zählers überall gleich oder größer ist als das „Sättigungsfeld“ u. die Bldg. negativer Ionen im Arbeitsgas vermieden wird. (Журнал Экспериментальной и Теоретической Физики [J. exp. theoret. Physik] 17. 170—75. 1947. Physikal. Lebedew-Inst. der Akad. der Wiss. der UdSSR.)

HELMS. 112

Gerhard Borrmann, *Ein Zählmotor*. Vf. beschreibt ein mechan. Zählwerk mit zeitlich konstantem u. definiertem Zahlvermögen, bei dem durch Impulse ein Drehfeld erzeugt u. durch dieses ein Zeiger schrittweise bewegt werden kann. (Z. Naturforsch. 2a. 573—74. Okt. 1947. Berlin-Dahlem, KWI für Physik.)

GOTTFRIED. 112

S. S. Friedland, *Eine massenspektroskopische Analyse der vielatomigen Gase in einem schnellen Zähler*. Es werden zwei GEIGER-MÜLLER-Zählrohre mit 8 cm Ar u. 1,2 cm Äthylacetat hergestellt, das eine unbenutzt gelassen, während das andere 10^{10} Stöße nachweisen mußte. Anschließend wurde eine massenspektroskop. Analyse des Dampf-inhaltes vorgenommen mit dem Ergebnis, daß bei dem benutzten Zähler MM. oberhalb 46 nicht mehr vorkommen. Die große Häufigkeit bei 44, 28 u. 16 zeigt an, daß sich hauptsächlich CO_2 , CO u. CH_4 gebildet haben. Diskussion des Ergebnisses im Lichte der Vorstellungen von KORFF u. PRESENT (C. 1946. I. 865). (Physic. Rev. [2] 71. 377 bis 378. 15/3. 1947. New York.)

RÜDIGER. 112

Lennart Simons und Bengt Grotenfelt, *Eine selbst speisende Apparatur für Geiger-Müller-Zähler*. (Soc. Sci. fenn., Comment. physico-math. 13. 1—7. 1947.)

H. HAUSWALD. 112

H. Greinacher, *Vereinfachter Funkenzähler*. Es wird ein Zählgerät für Elementarteilchen (α -, β -, γ -Strahlen) beschrieben. Die Netzwechselspannung 220 V wird über einen Transformator auf 2200 V transformiert u. liegt über einem Widerstand von $5 \cdot 10^5$ Ohm, der kapazitiv überbrückt ist, an einer Funkenstrecke (Elektroden aus Pt-Kügelchen). Die Funkenstrecke ist in ein Glaskölbchen eingeschmolzen, dem gerade soviel Luft entzogen ist, daß sie gute Zählwrkg. zeigt. Da die vorliegende Anordnung symm. bezüglich der Elektroden ist, spielt die Polarität der angelegten Spannung keine Rolle, so daß der Betrieb mit Wechselspannung möglich ist. In den Stromkreis der Anordnung ist zur Registrierung eine Glimmlampe sowie ein Telephon eingeschaltet. Durch eine angeschaltete Antenne kann eine radiotelegraph. Übermittlung der Zählstöße auf größere Distanzen erreicht werden. (Helv. physica Acta 20. 222—24. 30/4. 1947. Bern.)

W. E. REICHARDT. 112

H. L. Schultz, *Die Bestimmung kurzer Zeitintervalle zwischen zusammenhängenden Kernereignissen*. (Sitzungsbericht.) Mit dem beschriebenen Verf. werden sehr kurze Zeitintervalle zwischen elektr. Impulsen sehr genau gemessen. Zwei gleiche Zähler arbeiten über getrennte Breitbandverstärker auf einen Koinzidenzkreis mit großem Auflösungsvermögen. Die Anzahl der Koinzidenzen wird als Funktion der Zeitverzögerung gemessen, die elektr. in einen der Kanäle eingeführt wird. Änderungen in der elektr. Verzögerung von ca. 10^{-9} Sek. können noch nachgewiesen werden. (Physic. Rev. [2] 71. 134—35. 15/1. 1947. Yale Univ.)

RAVE. 112

R. V. Pound, *Hochfrequenzspektrometer zur Untersuchung von Resonanzabsorption durch Kernmomente*. Die zu untersuchende Substanz wird in den Resonanzkreis eines Hochfrequenzoscillators mit langsam variabler Frequenz gebracht u. unterliegt dort dem Einfl. eines veränderlichen Magnetfeldes. Eine automat. elektron. App. registriert Absorptionslinien u. ist auch zur Unters. der Linienform geeignet. (Physic. Rev. [2] 72. 527. 15/9. 1947. Harvard Univ.)

E. REUBER. 112

Norman D. Coggeshall, *Randkorrekturen bei der magnetischen Fokussierung*. Es werden die Randkorrekturen für das Magnetfeld eines Massenspektrometers berechnet. (J. appl. Physics 18. 855—62. Okt. 1947. Pittsburgh, Gulf Res. and Development Co.)

STEIL. 112

L. Marton und P. H. Abelson, *Mikrographie von Spuren*. (Vgl. C. 1948. I. 1235.) Der Mangel der Kontaktmeth. zum Nachweis von radioakt. Isotopen besteht in dem schwachen Auflösungsvermögen. Vff. erreichen eine wesentliche Verbesserung durch Anwendung elektronenopt. Abbildung. Die techn. Durchführung u. erzielte Ergebnisse werden angegeben. Die Vorteile einer Nachbeschleunigung der β -Teilchen

werden diskutiert. (Science [New York] 106. 69—70. 18/7. 1947. Washington, Nat. Bur. of Standards and Carnegie Inst.) LIERMANN. 112

R. A. Peck jr., *Photographischer Neutronennachweis*. Die feinkörnige α -Teilchen-Emulsion von EASTMAN, die man zum photograph. Neutronennachweis u. zu Energiemessungen benutzt, zeigt einen großen Präexpositionuntergrund, der eine gewisse Unsicherheit bei der Festsetzung des Beginns der Protonenspuren mit sich bringt. Es ist daher eine vorherige „Entschleierungsbehandlung“ notwendig. Das hierzu benutzte KMnO_4 muß stark genug sein, um die Untergrundkörner zu entfernen, andererseits darf es nicht so stark sein, daß es die Emulsion für den Protonennachweis desensibilisiert. Innerhalb dieses Konzentrationsbereiches zeigt das KMnO_4 sogar einen sensibilisierenden Effekt, insofern, als es die sichtbare Länge der Protonenspuren vergrößert. Als optimale Behandlung hat sich ein Bad von 18 Min. Dauer in einer Lsg. erwiesen, die 0,66 g KMnO_4 pro Liter enthält. (Physic. Rev. [2] 71. 464. 1/4. 1947. Yale Univ.) GOTTFRIED. 112

Sylvan Rubin, *Ein photographischer Apparat für Winkelverteilungsmessungen*. Es wurde eine Streukamera konstruiert, um die Winkelverteilung schwerer, geladener Teilchen, die bei Kernrk. emittiert werden, auf Grund ihrer in photograph. Emulsionen erzeugten Spuren auszumessen. Die Kamera enthält eine 2.4-in.-Platte, um Teilchen, die im Winkelbereich von 25—160° zum einfallenden, beschießenden Strahl liegen, aufnehmen zu können. Die Kamera wurde angewandt, um die Winkelverteilung der aus der Rk. ${}^7\text{Li}(p,\alpha)$ stammenden α -Teilchen, weiter der aus der Rk. ${}^{19}\text{F}(p,\alpha){}^{16}\text{O}$ stammenden weitreichenden α -Teilchen u. der Resonanzstreuung von Protonen in ${}^9\text{Be}(p,\gamma){}^{10}\text{B}$ zu messen. Die Streukamera erweist sich als hochauflösendes Instrument, auch für Rkk. mit sehr geringer Ausbeute. (Physic. Rev. [2] 72. 1176—86. 15/12. 1947. Pasadena, Calif., California Inst. of Technol., W. K. Kellogg Radiation Labor.) GOTTFRIED. 112

A. W. Lawson und Robert Fano, *Zur Wirksamkeit von Strahlungsschirmen*. Unter Anwendung der Rechenregeln der Matrix-Algebra leitet Vf. für die Wirksamkeit dicker Strahlungsschirme, also das Verhältnis von der zur Aufrechterhaltung der Temp. einer mit n Schirmen abgeschirmten Fläche erforderlichen Leistung P_n zu der entsprechenden Leistung P_0 für die unabgeschirmte Fläche, übersichtliche Gleichungen ab, die sich aus dem Energieerhaltungssatz sowie dem STEFAN-BOLTZMANNschen Gesetz ergeben. Die Emissionsfähigkeit ϵ_0 u. Temp. der strahlenden Fläche sowie Emission u. Durchlässigkeit des Schirmmaterials müssen bekannt sein. Für den Fall von n dünnen Schirmen

ergibt sich für die Wirksamkeit $E = P_n/P_0 = \left[\left\{ \sum_1^n (1/\epsilon_{mk} + 1/\epsilon_{ml}) \right\} - (n-1) \right]^{-1}$,

worin ϵ_{mk} bzw. ϵ_{ml} die Emissionsfähigkeit des m -ten Schirmes auf der Vorder- bzw. Rückseite bedeuten. (Rev. sci. Instruments 18. 727—29. Okt. 1947. Chicago, Ill., Univ., Inst. for the Study of Metals; Cambridge, Massachusetts Inst. of Technology, Res. Electronics Labor.) K. SCHAEFER. 112

A₂. Optisches Verhalten der Materie.

Göran Beskow und Lars Treffenberg, *Über den sogenannten prästellaren Zustand der Materie und die Häufigkeitsverteilung der chemischen Elemente*. I. Mitt. *Der Einfluß der angeregten Zustände*. (Ark. Mat., Astronomi Fysik, Ser. A 34. Nr. 13. 1—6. Sept. 1947. Stockholm, Högskola, Inst. för mekanik och matematisk fysik.)

GOTTFRIED. 113

Fred L. Whipple, *Überschallprobleme in der Astronomie*. Vorgänge, die mit Überschallgeschwindigkeit ablaufen, kommen in der Astronomie in folgenden Fällen vor: Bewegungen der Meteore u. V-2-Geschosse, Sonnenatmosphäre, veränderliche Sterne (Novae u. Supernovae), Sterninneres, stoßartige Wellen im Medium des interstellaren Raumes (damit zusammenhängend Bldg. neuer Sterne, Milchstraßenproblem, Auftreten von Strahlungen im Weltenraum). (Physic. Rev. [2] 71. 474. 1/4. 1947.)

FUCHS. 113

André Lallemand und François Lenouvel, *Verwendung des elektronischen Teleskops zur Sternphotometrie*. Das elektron. Teleskop arbeitet nach dem Prinzip des Bildwandlers. Die durch das Sternlicht hervorgerufene Elektronenemission einer durch Kohlenäureschnee gekühlten Photokathode wird durch eine Elektronenlinse auf einen Fluoreszenzschirm abgebildet. Ein ebenfalls projizierter künstlicher Vergleichssterne dient zur Photometrierung. Das Teleskop eignet sich vorwiegend zur Messung roter C- u. M-Sterne bis zur (visuellen) Größe 14 mit einem Auffangspiegel von 0,80 m Durchmesser. (C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 225. 1129—30. 10/12. 1947.) MECKE. 113

Leverett Davis jr., *Elektromagnetische Felder von Sternen*. Das elektromagnet. Feld in der Nähe eines magnetisierten rotierenden Körpers wird theoret. behandelt. Die Potentiale u. Feldstärken werden für Sonne, Erde u. 2 Sterne abgeschätzt. Der Einfl.

u. die Bewegung umgebender Ionen werden betrachtet. Die Überlegungen dienen dazu, die Aussendung kosm. Strahlen durch das zugrunde gelegte Sternmodell zu untersuchen. (Physic. Rev. [2] 72. 632—33. 1/10. 1947. Pasadena, Calif., California Inst. of Technol.)

SCHOENECK. 113

Paul Preisy, *Das Schwächungsgesetz einer monochromatischen Strahlung im Inneren der Sonnenatmosphäre. Ein Fall, wo das Strahlungsgleichgewicht verwirklicht ist.* Die Intensitätsänderung einer an der Sonnenoberfläche beobachteten Strahlung im Inneren der Sonnenatmosphäre wird berechnet. Für den Fall, daß Strahlungsgleichgewicht besteht, werden, mit dem Abstand vom Sonnenmittelpunkt, Emissions- u. Absorptionskoeff. als Veränderlichen, Differentialgleichungen abgeleitet, die von einem durch LUNDBLAD (vgl. Astrophysic. J. 58. [1923.] 118) benutzten Polynom ausgehen. (C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 224. 1334—36. 12/5. 1947.)

SCHOENECK. 113

A. D. Thackeray, *Eine kurzlebige Sonnenerscheinung in hoher Breite.* Vf. berichtet über die von ihm am 19. 6. 47 beobachteten intensiv dunklen Absorptionsflocken in hoher Sonnenbreite, die eine Radialgeschwindigkeit von 74 bis 171 km/Sek. besaßen. Gleichzeitig wurde vom CAVENDISH FIELD LABOR. ein starkes Anwachsen des Radorauschens (175 MHz) festgestellt. Vf. diskutiert die Beziehung zwischen beiden Phänomenen. (Nature [London] 160. 439—40. 27/9. 1947. Cambridge, Engl., Solar Phys. Observ.)

LIERMANN. 113

Otto Burkard, *Die F-Strahlung der Sonne.* 1. Mitt. Als Maß für eine bestimmte Sonnenstrahlungskomponente wird aus der Grenzfrequenz der ionosphär. F₂-Schicht eine Größe berechnet u. deren Monatsmittel für einen Zeitraum von 5 Jahren veröffentlicht. (Acta physica austriaca 1. 98—102. 1947. Graz, Univ., Inst. für Meteorol. u. Geophys.)

STEIL. 113

Mario Girolamo Fracastoro, *Untersuchungen über die atmosphärische Streuung und über die Sonnenstrahlung.* Vf. beschreibt ein einfaches Photometer, mit dem sowohl die direkte Sonnenstrahlung als auch die diffuse Strahlung des Himmels bis in die unmittelbare Nähe des Sonnenrandes gemessen wird. Mit diesem Instrument wird der Koeff. beider Größen an verschied. Orten auf 190, 1561 u. 3174 m Höhe bestimmt, um einen geeigneten Ort zur Aufstellung des geplanten Coronographen zur Unters. der Corona-Strahlung zu finden. Die Messungen in 2877 m Höhe in den Pyrenäen stimmen mit exakter durchgeführten befriedigend überein. (Ric. sci. Ricostruzione 17. 2012—16. Dez. 1947. Arcetri, Osserv. Astrofis.)

WIEDEMANN. 113

Hans Kienle, *Das ultraviolette Spektrum und die Temperatur der Sonne.* Ausführungen über Messungen des UV-Spektr. der Sonne mittels einer C. 1948. I. 974 angegebenen Apparatur. (Forsch. u. Fortschr. 21/23. 72. Juni 1947. Potsdam, Astrophys. Observ.)

BEHRLE. 113

C. G. Abbot, *Eine überprüfte Analyse von Werten der Solarkonstanten.* Die aus den Beobachtungen der Jahre 1920—1939 gemachten Voraussagen bis 1945 stimmen nur teilweise mit den Messungen überein. Mittels krit. Betrachtung der alten Werte sowie einer andersartigen Analyse erzielt der Vf. überraschend gute Übereinstimmung bis Ende 1945. (Smithsonian Instn. Publ., misc. Collect. 107. 1—9. 30/8. 1947. Washington.)

LINDBERG. 113

Jean-François Denisse, Pierre Seligmann und Roger Gallet, *Ergebnisse der ionosphärischen Messungen während der totalen Sonnenfinsternis vom 20. Mai 1947.* Bericht über den Einfl. der Sonnenfinsternis auf die Ionosphärenschichten E, F₁, F₂ u. D nach Beobachtungen in Bebedouro (Brasilien). (C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 225. 1169 bis 1173. 10/12. 1947.)

MECKE. 113

Heinz Lettau, *Zur Theorie der partiellen Gasentmischung in der Atmosphäre.* In Fortsetzung früherer theoret. Betrachtungen (vgl. C. 1947. E. 499) stellt Vf. fest, daß der Austausch in der realen Atmosphäre tatsächlich niemals unendlich groß oder Null ist, so daß die bisherige Theorie nur Idealzustände lieferte. Diffusion u. Gravitation wirken stets in der realen Atmosphäre, die Wrkg. des Austauschs überdeckt dieselbe mehr oder weniger stark. Jeder stationäre Zustand läßt sich durch einen Entmischungsfaktor u. dessen Variation mit der Höhe kennzeichnen. Die prakt. Folgerungen aus der Theorie der partiellen Gasentmischung für Troposphäre u. Stratosphäre ergeben in der unteren Stratosphäre neue Gesichtspunkte. Es wird nachgewiesen, daß He 25mal empfindlicher als O₂ auf die partielle Entmischung reagieren sollte. Für die Ozonverteilung liefert die Anwendung der abgeleiteten Austauschwerte den scharfen Anstieg der Konz. in der Stratosphäre, der aus fast allen Beobachtungen folgt. Die Schicht des O₃-Anstiegs liegt in unseren Breiten bei 14—15 km. (Meteorol. Rdsch. 1. 65—74. Sept./Okt. 1947. Bad Kissingen.)

GOTTFRIED. 113

Renato Cialdea, *Systematische Aufnahme des Polarisationszustandes des Himmels.* Es wird eine Anordnung zur photoelektr. kontinuierlichen Aufnahme der Polarisation

des Himmels beschrieben u. an Beispielen das den verschied. Bewölkungstypen entsprechende Aufnahmebild gezeigt u. erläutert. (Ric. sci. Ricostruzione 17. 633—42. Mai 1947. Rom, Ist. naz. di Geofis.) R. K. MÜLLER. 113

Karl Gustav Malmfors, *Untersuchungen über das Nordlicht*. Vf. untersucht an einem Modell der Bldg. des Nordlichts die Bewegung von geladenen Teilchen in einem magnet. Dipolfeld unter dem Einfl. eines homogenen elektr. Feldes. (Ark. Mat., Astronomi Fysik, Ser. B 34. Nr. 1. 1—8. März 1947.) GOTTFRIED. 113

Aurel Wintner, *Stabilität und Spektrum in der Wellenmechanik der Gitter*. Die Lsg. der SCHRÖDINGER-Gleichung führt für den Fall, daß das Potential $U(x)$ eine period. Funktion ist, zu der Gleichung: $\psi(x) = c_1 \cdot \pi_1(x) \exp(G(E)x) + c_2 \cdot \pi_2(x) \exp(-G(E)x)$ mit c_1 u. c_2 als Integrationskonstanten, $\pi_1(x)$ u. $\pi_2(x)$ period. Funktionen, die unabhängig von den c_1 u. c_2 sind. Ein Energieniveau E eines Kristallgitters existiert oder existiert nicht, je nach dem der entsprechende Wert von $G(E)$ rein imaginär ist oder einen reellen Anteil hat. Vf. fordert a) eine allg. Definition des Spektr., unabhängig vom period. Charakter des Potentials. Es soll b) bewiesen werden, daß für den Fall der Periodizität von $U(x)$, die Folge der E -Werte, die gemäß Forderung a) definiert ist, mit den E -Werten übereinstimmt, für die $G(E)$ stabil wird. Die allg. Definition eines Spektr. der SCHRÖDINGER-Gleichung wird durch die Theorie des HILBERTSchen Raumes gegeben. Der Beweis zu b) wird angedeutet. (Physic. Rev. [2] 72. 81—82. 1/7. 1947. Baltimore, Md., John Hopkins Univ.) RÜDIGER. 114

J. Gillis, *Die Spektrochemie, ihre Geschichte, Entwicklung und Anwendung*. Nach einem Rückblick auf die Geschichte der Spektroskopie werden ihre Anwendungen speziell auf die Analyse von Metallegierungen kurz besprochen. (Verh. schweiz. naturforsch. Ges. 127. 31—48. 1947.) A. REUTER. 114

I. M. Liwshitz, *Über reguläre Anregungen*. 2. Mitt. *Quasi-kontinuierliche und kontinuierliche Spektren*. (1. vgl. Журнал Экспериментальной Теоретической Физики [J. exp. theoret. Physik] 17. [1947.] 1017.) In Fortsetzung der Unters. über die Arten der Anregungen, die durch Operatoren hervorgerufen werden, werden die Ergebnisse auf die Fälle des quasikontinuierlichen und des kontinuierlichen Spektrums des nicht abgelenkten Operators erstreckt. Die Meth. veranschaulicht den Einfl. der örtlichen Strukturänderungen des Kristallgitters auf die freien Schwingungen der Atome des Gitters. (Журнал Экспериментальной и Теоретической Физики [J. exp. theoret. Physik] 17. 1076—89. Dez. 1947. Charkow, Physiko-Techn. Inst. der Acad. der Wiss. der Ukr SSR.) GERHARD SCHMIDT. 114

Ta-Yu Wu, *Ein zur Entdeckung der $1^2S_{1/2}$ Termverschiebung von H und He^+ vorgeschlagenes Experiment*. Zur Prüfung der Termverschiebungstheorie von BETHE wird die Messung der $1^2S_{1/2}$ -Verschiebungen von H u. He^+ vorgeschlagen. Bei der LYMAN α von H (1210 Å) beträgt diese Verschiebung 0,0039 Å, bei La von He^+ (300 Å) dagegen 0,00315 Å. Mittels eines großen Vakuumgitterspektrographen ist es möglich, die H-Linie in der 1. Ordnung u. die He-Linie in der 4. Ordnung gleichzeitig aufzunehmen. Erstere wird als nicht aufgelöstes Dublett, letztere als Dublett mit 0,0215 Å Abstand auftreten. Die von BETHE vorhergesagte Termverschiebung würde in diesem Falle 0,425 Å betragen u. erfordert nun keine absol. Wellenlängenmessungen mehr. Das erforderliche Auflösungsvermögen des Gitterspektrographen liegt bei 1 Å/mm. (Physic. Rev. [2] 72. 976—77. 15/11. 1947. Ann Arbor, Mich., Univ., Randall Labor of Physics.) SPEER. 114

E. Je. Wainstein, *Über eine röntgenspektroskopische Methode zur Bestimmung des Diffusionskoeffizienten von Atomen und Ionen*. Es wird eine Meth. zur röntgenspektroskop. Best. des Diffusionskoeff. von Atomen u. Ionen vorgeschlagen, die darauf beruht, daß die Intensitätsabschwächung des gewählten Dubletts $Ka_{1,2}$ des Röntgenspektr. beim Durchgang eines geeignet langen Reflexes (bis 4—5 cm Länge) durch eine bes. konstituierte Diffusionsküvette beobachtet wird. (Природа [Natur] 36. 48—50. Aug. 1947.) R. RICHTER. 116

Vola P. Barton und George A. Lindsay, *Die K-Röntgenabsorptionskante von Silicium*. Gemessen wurden die Wellenlänge der K-Röntgenabsorptionskante von Si in Si-Metall, Quarz, SiC, Na_2SiO_3 , Muskowit, Phlogopit, Biotit, Lepidolith u. Monoäthylsiloxan. Die Messungen wurden durch Absorption im Kristall bzw. durch Absorption in Absorptionsschirmen durchgeführt. Es wurden folgende Wellenlängen der K-Röntgenabsorptionskante gemessen (alle in X-Einheiten): Muskowit 6703,0; Phlogopit 6703,2; Biotit 6703,7; Lepidolith 6699,0; Quarz 6702,7; Na_2SiO_3 6698,4; Si-Metall 6715,2; SiC 6717,9 u. Monoäthylsiloxan 6706,2. In den ersten 6 Verbb. liegt das Si-Atom im Mittelpunkt eines Tetraeders, dessen Ecken mit O-Atomen besetzt sind. Alle anderen Atome werden keinen oder nur einen geringen Einfl. auf die Si-Energieniveaus ausüben. In Si sind die Si-Atome tetraedr. von vier Si-Atomen anstatt von O-Atomen umgeben. In dem

SiC sind die Si-Atome von 4 C-Atomen umgeben. Die Si- u. C-Atome werden die Energieniveaus des Si weniger stören als die mehr negativen O-Atome. Das Ergebnis ist eine um etwa 17 X-Einheiten größere Wellenlänge für Si u. SiC. Die Struktur des Monoäthylsiloxans ist nicht genau bekannt, aus der Formel geht jedoch hervor, daß eines der benachbarten O-Atome durch die Äthylgruppe ersetzt ist. Man sollte daher erwarten, daß die Wellenlänge für die Kante zwischen der für die Glimmer u. die für Si u. SiC liegen sollte, u. zwar näher an die der Glimmer; dies wurde in der Tat beobachtet. — Nicht untersucht wurde die Feinstruktur der Kante, obwohl sie, bes. bei SiC, beobachtet werden konnte. Sie bestand in diesem Fall aus zwei starken weißen Linien. (Physic. Rev. [2] 71. 406—08. 1/4. 1947. Ann Arbor, Mich., Univ. and Baltimore, Md., Goucher Coll.) GOTTFRIED. 116

Russell H. Morgan, *Die Charakteristiken von Röntgenfilmen und -schirmen*. Vf. hat die charakterist. Daten, u. zwar Auflösungsvermögen (in Linien pro mm), Kontrastfaktor u. Nachleuchten von den in USA gebräuchlichsten Röntgenfilmen u. -verstärkerfolien zusammengestellt. (Radiology 49. 90—94. Juli 1947. Baltimore, Md.) RUDOLPH. 116

L. Giulotto, *Feinstruktur von H_α*. (Vgl. C. 1947. E. 1217). Mit LUMMER-Platte u. FABRY-PÉROT wurde die Feinstruktur von H_α (mit fl. Luft gekühltes H₂-Entladungsröhr) untersucht. Die Trennung des scheinbaren Dubletts ergab den Mittelwert $0,310 \pm 0,007 \text{ cm}^{-1}$. Das nach der DIRACSchen Theorie erhaltene Dublett unterschied sich von dem experimentell erhaltenen bzgl. Intensität u. Abstand beider Maxima ($0,327 \text{ cm}^{-1}$). Um das theoret. u. experimentelle Dublett ohne Änderung der Abstände der Komponenten in Übereinstimmung zu bringen, müßte man die Intensität der dritten Komponente verdreifachen. Eine solche Änderung würde jedoch nicht mit der Annahme von SOMMERFELD u. UNSÖLD (Z. Physik 36. [1926.] 259) übereinstimmen, nach der die Abweichungen der Metastabilität des 25-Niveaus zuzuschreiben ist. Eine Störung durch Überlagerung des Mol.-Spektr. ist unter den vorliegenden experimentellen Bedingungen ausgeschlossen. Vf. nimmt daher an, daß die Quantenmechanik zur Deutung von Problemen, die aus Bereichen von der Größe des Kernradius resultieren, nicht hinreicht. (Physic. Rev. [2] 71. 562. 15/4. 1947. Pavia, Univ., Ist. di Fisica „A. Volta“.) GOTTFRIED. 118

Cl. Duval und J. Lecomte, *Bemerkungen über das Schwingungsspektrum von Kaliumborfluorid*. In dem Gebiet zwischen 6 u. 18 μ zeigt das Spektr. von KBF₄ 2 Absorptionsmaxima, 1 starkes bei 900 cm^{-1} ($10,1 \mu$) u. 1 schwächeres bei 1535 cm^{-1} ($6,51 \mu$). Daraus läßt sich schließen, daß das Mol. eine erhöhte Symmetrie aufweist. Man kann annehmen, daß das B-Atom sich inmitten eines Tetraeders befindet, an dessen Spitzen die F-Atome angebracht sind. Das K-Atom erscheint, wie viele andere einfache Kationen, „transparent“. (Bull. Soc. chim. France, Mém. [5] 14. 1057. Nov./Dez. 1947. Paris, Sorbonne, Labor. de Rech.) WESLY. 118

Marie Freymann, *Über die Klassifikation der Fluoreszenzbanden verschiedener Uranylsalze*. Die Banden für $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ sowie das Chlorid u. Fluorid werden auf Grund der bisher bekannten, sowie eigener neuer Messungen, zusammengestellt. Hierzu wurden die drei Grundfrequenzen $860-230-930 \text{ cm}^{-1}$ für das Nitrat, $875-230-930$ für das Chlorid u. $860-210-930$ für das Fluorid benutzt. Für das Chlorid existieren, ähnlich wie beim Fluorid, zwei Bandenserien. Dies wird durch die Annahme erklärt, daß das Chlorid zwei verschied. Formen des UO_2^{++} -Ions enthält, entsprechend der verschied. Störungen durch die Moll. des Kristallwassers. (C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 225. 529—31. 29/9. 1947.) RUDOLPH. 118

L. I. Demkina, *Über die Additivität optischer Eigenschaften von Gläsern*. Vf. schlägt statt des WINKELMANN-SCHOTTschen Ansatzes $p = \sum_1^t a_1 p_1 / \sum_1^t a_1$ einen Ansatz vor, in dem in beiden Summen a_1/s_1 statt a_1 steht; dabei bedeuten die p_1 Parameter irgendeine opt. Eigenschaft. Zunächst beschränkt sich Vf. auf $p = n$ (Brechungskoeff.). Die s_1, n_1 können so gewählt werden, daß Übereinstimmung mit der Wirklichkeit erfolgt, führen aber auf die Lsg. von 2 t Gleichungen. Vf. beschränkt sich daher zunächst auf 2-Komponentensysteme, deren eine Komponente ein Glas mit den Koeff. n_0 u. s_0 u. deren andere ein Oxyd mit den Koeff. n_0 u. s_0 in der Menge a_0 darstellt, u. erhalten unter Beschränkung auf kleine $a_0 \Delta n = s_0/s_0 (n_0 - n_c) a_0$. Vf. gewinnt als Ergebnis der experimentellen Auswertung von etwa 1000 Gläsern die Koeff. von $\text{SiO}_2, \text{B}_2\text{O}_3, \text{Al}_2\text{O}_3, \text{Sb}_2\text{O}_3, \text{PbO}, \text{BaO}, \text{ZnO}, \text{CaO}, \text{MgO}, \text{K}_2\text{O}, \text{Na}_2\text{O}$ (Tabelle). Die erhaltenen s_1, n_1 können dann zur Berechnung von n dienen. (Доклады Академии Наук СССР [Ber. Akad. Wiss. UdSSR] [N. S.] 58. 807—10. 11/11. 1947.) AMBERGER. 119

Subodh Kumar Majumdar und Sasadhar Digar, *Untersuchungen in Glassystemen: Refraktometrische Messungen von Alkalisulfaten, die in geschmolzenem Boraxglas gelöst sind*. Best. der Molrefraktion R von Lsgg. reinsten $\text{Li}_2\text{SO}_4, \text{Na}_2\text{SO}_4$ u. K_2SO_4 in ge-

schmolzenem Glas im Konzentrationsbereich von ca. 5 bis 20%. Msung der D. mit Schwebemeth., des Brechungsindex n_D nach BECK mit PULFRICH-Photometer. Die gefundenen R-Werte sind sämtlich niedriger als die des reinen Kristalls u. der wss. Lsg. in unendlicher Verdünnung, was auf starke Deformation dieser Salze im Glas schließen läßt. Die positive Neigung der R—c Kurven weist auf geringe Dissoziation hin. Die Differenzen zwischen berechneten u. gemessenen DD können nach WARREN u. ZACHARIASEN durch die Art der Struktur des Boraxglases erklärt werden. (J. Indian chem. Soc. 24. 142—47. April 1947. Kalkutta, Presidency Coll., Phys. Chem. Labor.)

LINDBERG. 119

J. M. Hansen und **H. W. Webb**, *Spiegelreflexion von Quecksilberdampf*. Bei der Unt. des Übergangs von diffuser Streuung der Resonanzlinie 2537 Å von Hg, die bei niedrigem Dampfdruck auftritt, zu Spiegelreflexion, die bei hohen Druck eintritt, ergab sich, daß diffuse Streuung bei Drucken oberhalb 247 mm (300⁰) kaum merkbar ist; Spiegelreflexion tritt nicht auf bei Drucken unterhalb 0,27 mm (100⁰). Zwischen 100—300⁰ treten beide Arten auf. Aus der Änderung der Reflexionsfähigkeit mit dem Einfallswinkel wurden die opt. Konstanten des Dampfes für die Linie 2537 berechnet. (Physic. Rev. [2] 71. 483. 1/4. 1947.)

GOTTFRIED. 119

F. Mäder und **H. König**, *Eine Methode zur Bestimmung von Reflexionszahlen mit Hilfe der Ulbrichtischen Kugel*. Vff. beschreiben eine Meth. zur Best. der Reflexionszahlen R für diffusen Lichteinfall mit einfachen Hilfsmitteln (Einhängen einer Probe in die Kugel u. Ersatz eines Teiles der Kugelwand durch die Probe). Genauigkeit von $R \pm 0,003$. Für die *Baryt*platten der Ciba wurde so erhalten: R = 0,978 für blaues u. 0,986 für rotes Licht. (Helv. physica Acta 20. 468—69. 31/12. 1947. Bern, AMG.)

FUCHS. 119

B. S. Blaisse und **J. J. van der Sande**, *Über die exakte Berechnung des Reflexionsvermögens von Glas, das mit einer willkürlichen Anzahl nichtabsorbierender Schichten bedeckt ist*. Vff. haben eine Rekursionsformel für das jeweilige Amplitudenverhältnis an einer opt. Grenzfläche bei beliebig vielen Schichten, mit beliebigen konstanten Brechungsindices u. Einfallswinkel von monochromat. linear polarisiertem Licht abgeleitet. Aus ihr ist das Verhältnis der insgesamt reflektierten zur einfallenden Lichtintensität zu errechnen. Die endgültige Formel enthält die FRESNELSchen (für unbedeckte Reflexionsfläche) u. die Formeln von BLODGETT u. von MOONEY als Spezialfälle. (Physica 13. 413—16. Juli 1947. Delft, N. V. Opt. Ind. „De Oude Delft“.)

v. EICHBORN. 119

Robert Mertens, *Über die Beugung von Licht an stehenden Überschallwellen*. Allgemeine Übersicht über die Theorie der Beugung monochromat. Lichtstrahlen in einer Fl. durch stehende Überschallwellen. (Simon Stevin, wis-en natuurkund. Tijdschr. 25. 62—68. 1946/47.)

v. HARLEM. 119

C. L. Andrews, *Beugungsbilder einer kreisförmigen Öffnung bei kurzen Abständen*. Vf. untersuchte die Beugungsbilder von 12,8 cm-Wellen im Abstand von 0 bis 5 Wellenlängen von einer kreisförmigen Öffnung, deren Durchmesser stetig von 0 bis 6 Wellenlängen variiert wurde. Strahlrichtung senkrecht zur Ebene der Öffnung. Die gemessene Intensitätsverteilung längs des Durchmessers wird für die verschied. Bedingungen graph. dargestellt. (Physic. Rev. [2] 71. 777—86. 1/6. 1947. Schenectady, N. Y., Gen. Electric Comp., Res. Labor.)

FUCHS. 119

S. Tolansky und **W. L. Wilcock**, *Interferenzuntersuchungen von Diamantflächen. Ein Kreuzränderverfahren*. Interferenzverf. werden zur Unt. der Topographie oktaedr. Flächen von Diamanten angewandt. Ein neues Kreuzränderverf. von hoher Empfindlichkeit wird beschrieben. Die Annahme, daß die Krümmung der Diamantflächen u. das Vork. dreieckiger Höhlungen dem Wachstum u. nicht der Lsg. zuzuschreiben sind, findet eine Stütze. Beobachtete, regelwidrige Depressionen werden einem Lösungsvorgang zugeschrieben. Neue, mit den dreieckigen Wachstumshöhlen in Zusammenhang stehende Beobachtungen, Kristalloberflächen mit Gebieten eines regelwidrigen hohen Grades von opt. Gleichheit, sowie die Oberflächen polierter Diamanten werden beschrieben. (Proc. Roy. Soc. [London], Ser. A 191. 182—94. 2 Tafeln. 11/11. 1947. London u. Manchester, Univ.)

WESLEY. 119

L. A. Tumerman, *Eine photoelektrische Methode zur Messung des Polarisationsgrades der Emission*. Vf. schlägt zur Messung der Größe $p = (1 - \Delta)/(1 + \Delta)$ ($\Delta = I_M/I_m < 1$; I_m, I_M Intensitäten der beiden aufeinander senkrechten Richtungen) eine Kompensationsmeth. mit Sekundärelektronenvervielfacher u. Sb-Cs-Kathode vor, prüft sie an der Polarisation der Fluoreszenz von Fluoresceinlsgg. in Glycerin bei Erregung mit 436 u. 365 m μ u. findet bis herunter zu $p = 1\%$ Konstanz von p_{436}/p_{365} auf 5%. (Доклады Академии Наук СССР [Ber. Akad. Wiss. UdSSR] [N. S.] 58. 1945—48. 21/12. 1947. Physikal. Lebedew-Inst. der Akad. der Wiss. der UdSSR.)

AMBERGER. 119

I. L. Fabelinski, *Über den Einfluß der Viscosität auf die Breite der Rayleighlinie*. Es wird die Intensitätsverteilung der RAYLEIGH-Linie von Salol bei der Viscosität $\eta = \sim 3 \cdot 10^{-2}$ bis $\sim 10^{13}$ Poise (glasartiger Zustand) gemessen. Die Verss. ergaben, daß bei bedeutender Temp.-Erniedrigung die Breite sich stark verringert u. bei -45° die Intensität der Linie sich der Lichtquelle nähert, weshalb sichere Verss.-Daten nur im Temp.-Bereich 120° ($\eta \sim 3 \cdot 10^{-3}$) — 0° ($\eta \sim 1,2$) erzielt werden konnten. Nach der gleichen Meth. wurde auch die Relaxationszeit für die Anisotropie bei verschied. Temp. bestimmt. Temp.-Änderung hatte eine Änderung der Relaxationszeit u. der Viscosität zur Folge. Wenn man mit Hilfe der Formel $\tau = 4 \pi a^3 \eta / 3 k T$, wo a^3 das Mol.-Vol. u. k die BOLTZMANN-Konstante bedeutet, die Relaxationszeit für die Anisotropie, τ berechnet, so zeigt sich, daß die berechneten Werte eine sehr große Abweichung von den Verss.-Daten aufweisen. (Доклады Академии Наук СССР Ber. Akad. Wiss. UdSSR] [N. S.] 57. 341—42. 1/8. 1947. Physik. Lebedew-Inst. der Akad. der Wiss. der UdSSR.) WILIP. 119

Friedrich Lauscher, *Zur Strahlungstheorie der Hydrosphäre*. Theoret. Unters. des Verlustes der ursprünglichen Beleuchtung durch Streuung als Ober-, Seiten- u. Unterlicht im Wasser. Bes. prim. u. sek. Unterlicht werden mit einem Hinweis auf die Summierung sämtlicher Streufolgen beliebiger Ordnung untersucht. Die numer. Angaben beziehen sich auf reinstes W. u. Sonnenlicht. (S.-B. österr. Akad. Wiss., math.-naturwiss. Kl., Abt. IIa 155. 281—308. 1947. Wien.) LINDBERG. 119

N. W. Below, *Über abgeleitete Strukturen und abgeleitete Symmetriegruppen*. Es wird auf einige Verwandtschaften zwischen Strukturen hingewiesen, die unter verschied. Typ aufgeführt werden, aber in ihrer Stereometrie enge Beziehungen zueinander aufweisen. Die Deckungsverschiebungen des unsymmetr. Typs sind oft Untergruppen derjenigen des symmetr. Typs. (Доклады Академии Наук СССР [Ber. Akad. Wiss. UdSSR] [N. S.] 58. 645—46. 1/11. 1947. Akad. d. Wiss. d. UdSSR, Inst. f. Kristallographie.) K. SCHUBERT. 119

R. Pepinsky, *Ein elektronisches Rechenggerät zur Kristallstrukturanalyse*. (Vgl. auch C. 1947. E. 670.) Kurze Mitt. zu der C. 1947. II. 833 referierten Arbeit. (Physic. Rev. [2] 72. 175. 15/7. 1947. Alabama, polytechn. Inst.) RÜDIGER. 119

P. M. De Wolff, *Eine Theorie der Röntgenstrahl-Absorption in Pulvergemischen*. Der Einfl. der Teilchengröße auf die Absorption der Röntgenstrahlen in Pulvergemischen wird berechnet. Obgleich dabei ein eindimensionales Modellpulver eingesetzt wird, kann das Ergebnis mit Hilfe einer kleinen Korrektur auf reale Pulver angewandt werden. Insbes. wird der Einfl. der Teilchengröße auf den Absorptionskoeff. des Pulvers u. auf die Streuintensität einer der Komponenten berechnet. (Physica 13. 62—78. März 1947. Delft, Techn.-Phys. Dienst.) RÜDIGER. 119

B. C. Kar, *Eine empirische Gleichung für die Beziehung zwischen Extinktionskoeffizient und Frequenz in einem Absorptionsband*. Nach einem kurzen krit. Überblick über einige bisher von anderen Seiten aufgestellte Beziehungen zwischen Extinktionskoeff. u. Frequenz entwickelt der Vf. eine neue Beziehung. Er teilt zu diesem Zweck die Absorptionskurve in 2 Komponenten, eine Komponente auf der Niederfrequenzseite von ϵ_{\max} u. die andere auf der Hochfrequenzseite von ϵ_{\max} , wo ϵ_{\max} den maximalen Wert des Extinktionskoeff. in der experimentellen Kurve entsprechend der Frequenz ν_0 bedeutet. Der irgendeiner Frequenz ν auf der Niederfrequenzseite entsprechende Extinktionskoeff. ϵ kann durch die folgende Gl. wiedergegeben werden: $\epsilon = \epsilon_{\max} \cdot e \exp - (\nu_0 - \nu / \Theta_1)^2$ mit $\Theta_1 = (\nu_0 - \nu_1) / 0,8326$, wo ν_1 die Frequenz des Punktes auf der experimentellen Kurve auf der Niederfrequenzseite bedeutet, bei dem ϵ gleich $\epsilon_{\max} / 2$ ist. Analog erhält man für die Hochfrequenzseite $\epsilon = \epsilon_{\max} \cdot e \exp. - (\nu - \nu_0 / \Theta_2)^2$ mit $\Theta_2 = (\nu_2 - \nu_0) / 0,8326$, in der ν_2 die Frequenz des Punktes auf der Hochfrequenzseite bedeutet, bei dem $\epsilon = \epsilon_{\max} / 2$. Ist die Kurve symm., dann hat man $(\nu_0 - \nu_1) = (\nu_2 - \nu_0)$, so daß $\Theta_1 = \Theta_2 = \nu_0 - \nu_1 / 0,8326 = 2 (\nu_0 - \nu_1) / 1,6652 = \nu' / 1,6652 = \Theta$ ist u. wo ν' die Halbwertsbreite der Bande genannt wird. Die Anwendbarkeit der neuen Absorptionsgleichungen wurde an den unsymmetr. Absorptionskurven von Aceton in W. u. A. u. an der Absorptionskurve von Acetaldehyd in W. geprüft u. eine gute Übereinstimmung mit den experimentellen Daten gefunden. Ähnliche Ausdrücke erhält man für die Beziehungen zwischen ϵ u. den Wellenlängen. Von der gleichen Form ist eine ebenfalls hergeleitete Beziehung zwischen der Frequenz u. dem Zirkulardichroismus. Schließlich wurden noch Gleichungen entwickelt für den Beitrag einer opt. akt. Absorptionsbande im oder außerhalb des Absorptionsgebietes auf die partielle Drehung. (J. Indian chem. Soc. 24. 461—65. Nov. 1947. Dacca, Univ., Dep. of Phys. Chem.) GOTTFRIED. 119

Henry S. Frank und Robert L. Oswalt, *Die Stabilität und die Lichtabsorption des komplexen Ions FeSCN⁺⁺*. Das Gleichgewicht zwischen Fe³⁺ u. SCN⁻ in HClO₄-Lsg. wurde bei Zimmertemp. untersucht. In Übereinstimmung mit den Ergebnissen anderer Autoren wurde als Träger der Farbe das FeSCN²⁺ gefunden. Sein Absorptionsspektr. wurde zwischen 4000 u. 5000 Å gemessen. Das Maximum der Absorption liegt bei 4475 Å u. hat den molaren Extinktionskoeff. 4700 + 2% (bei 5000 Å 2900, bei 4000 Å 3000). Für die Gleichung Fe³⁺ + SCN⁻ = FeSCN²⁺ wurde bei Zimmertemp. u. $\mu = 0,50$ für K₁ der Wert $138,0 \pm 1,9$ (korr. für Hydrolyse) gefunden. Ist die SCN⁻-Konz. höher als 0,003 mol., so macht sich der Einfl. von Komplexen der Zus. Fe(SCN)_n³⁻ⁿ bemerkbar. (J. Amer. chem. Soc. **69**. 1321—25. Juni 1947. Berkeley, Calif., Univ. of California, Chem. Labor.)

WERNER ALBRECHT. 119

B. C. Kar, *Untersuchungen über zirkularen Dichroismus und Rotationsdispersion*. 2. Mitt. *Analyse der Kurven für zirkularen Dichroismus und Rotationsdispersion von Ammoniumvanadyl-d-tartrat*. (1. vgl. J. Indian chem. Soc. **22**. [1945.] 278.) Die Analyse der früher (l. c.) gemessenen Kurven für den zirkularen Dichroismus u. die Rotationsdispersion von Ammoniumvanadyl-d-tartrat ergibt, daß ersterer durch die Gleichung von KUHN u. SZABO dargestellt werden kann, letztere durch die Gleichung von KUHN u. BRAUN. Die Diskrepanzen zwischen gemessenen u. theoret. Werten werden erklärt. Es wird gezeigt, daß die zweite Gleichung auch eine Erklärung für die Rotationsdispersion von absorbierenden Medien gibt. (J. Indian chem. Soc. **24**. 117—22. März 1947. Dacca, Univ., Chem. Labor.)

LINDBERG. 119

M. J. Mich. Van Eyck, *Der Faraday-Effekt von Nickelnitrat in wäßriger Lösung*. Vf. bestimmte die magnet. Drehung der Polarisationsebene von Ni(NO₃)₂ in wss. Lsg. bei zwei Konz. in Abhängigkeit von der Wellenlänge im Sichtbaren bei Zimmertemp. u. in Abhängigkeit von der Temp. bei 4854 Å. Die VERDET-Konstante verhält sich völlig n., die mol. Rotation ist positiv u. vollständig unabhängig von der Konzentration. Es wird aus den Messungen die magnet. Rotation des zweiwertigen Ni-Ions zwischen 460 u. 640 m μ abgeleitet. Da Ω eine nichtlineare Funktion von 1/T ist u. da der Gang mit der Temp. außerdem klein ist, wird geschlossen, daß es sich hier nicht um einen paramagnet. Effekt handelt, sondern um einen sek. Effekt, wie etwa Änderung der D. u. der Absorption. (Naturwetensch. Tijdschr. **29**. 115—20. 18/8. 1947.)

V. HARLEM. 119

Jordan J. Markham, *Ultraschwingungen in NaCl*. (Vgl. C. 1949. II. 280.) Die Fortpflanzungseigg. von Gitterschwingungen werden theoret. untersucht. Die Phasengeschwindigkeit, die Gruppengeschwindigkeit, der Verschiebungswinkel, d. h. der Winkel zwischen der Teilchenverschiebung u. der Fortpflanzungsrichtung sowie das Verschiebungsverhältnis wurden als eine Funktion der Wellenlänge für 3 Fortpflanzungsrichtungen berechnet. Die Durchlässigkeitscharakteristik des Kristalls ähnelt einem Filter mit einem tiefen (akust.) u. einem oberen (opt.) Band. Bei der tiefsten Frequenz sind die Wellen einfache elast. Wellen. Steigt die Frequenz, dann zeigt die Struktur starke Dispersion. An der Grenze der kürzesten Wellenlänge erreicht die Gruppengeschwindigkeit den Wert Null. Der opt. Zweig zeigt bei allen Frequenzen hohe Dispersion. Die Gruppengeschwindigkeit ist negativ u. Null an den kurzwelligen u. langwelligen Grenzen. Für beide Zweige geht an der kurzwelligen Grenze die Teilchenverschiebung in Richtung auf die nächsten Nachbarn. (Physic. Rev. [2] **71**. 473. 1/4. 1947. Brown Univ.)

GOTTFRIED. 120

Raymonde Duval, Clément Duval und Jean Lecomte, *Infrarot-Absorptionsspektren von komplexen Salzen mit der Koordinationszahl 6*. Ausführlichere Fassung der C. 1947. 1824 referierten Arbeit. (Bull. Soc. chim. France, Mém. [5] **14**. 1048—56. Nov./Dez. 1947. Paris, Sorbonne, Labor. de Rech.)

WESLY. 120

J. H. Van Vleck, *Die Absorption von Mikrowellen durch Sauerstoff*. Das O₂-Mol. kann wegen seiner paramagnet. Eig. Mikrowellen absorbieren, da Übergänge zwischen dicht benachbarten Komponenten des Grundzustandes erlaubt sind u. daher Anlaß zu magnet. Resonanzstrahlung im Mikrowellenbereich geben können. Für Wellenlängen um 1/2 cm (Resonanzmaximum) ist die durch O₂ verursachte Absorption der Atmosphäre bes. stark, doch wurden auch, allerdings wesentlich schwächer, längerwellige Mikrowellenbereiche absorbiert. Die berechneten Absorptionswerte sind tabellar. zusammengestellt. Die Ergebnisse im 1/2 cm-Bereich werden mit experimentellen Ergebnissen anderer Autoren verglichen. Als besten Wert für $\Delta\nu/c$ ($\Delta\nu$ Linienbreite durch Stoß) findet Vf. 0,02 cm⁻¹. Die Abhängigkeit der Absorption vom Druck wird kurz diskutiert. (Physic. Rev. [2] **71**. 413—24. 1/4. 1947. Cambridge, Mass., Harvard Univ.)

GOTTFRIED. 121

Gilbert W. King, R. M. Hainer und Paul C. Cross, *Erwartete Mikrowellenabsorptionskoeffizienten von Wasser und verwandten Molekülen*. Vf. berechneten die Linienstärken

aller Übergänge von H_2O bis zu $I = 6$; außerdem werden die Umwandlungsmatrizen explizit gegeben. Die berechneten Werte sind tabellar. zusammengestellt. Ebenso wurde die Mikrowellenabsorption von HDO u. D_2O unter Benutzung des Dipolmoments u. Halbwertsbreite von H_2O , die wahrscheinlich die gleichen in den isotopen Moll. sind, berechnet. Weiter wird ausgeführt, daß HDO Komponenten entlang der kürzesten u. der mittleren Trägheitsachse besitzt. Die Auswahlregeln für die erstere sind ganz verschied. von denen der letzteren u. bedingen Übergänge zwischen Niveaus, welche Komponenten von doppelt entarteten Niveaus in dem Grenzfall des symmetr. Rotors sind. Diese Aufspaltung ändert sich in der Größe, so daß Linien von HDO in dem Radio- u. Mikrowellenbereich auftreten sollten. Eine dieser Linien wurde bei $0,7441 \text{ cm}^{-1}$ beobachtet u. als der bei $0,79 \text{ cm}^{-1}$ vorhergesagte $5_{3,2}-5_{3,3}$ -Übergang gedeutet. Der berechnete Absorptionskoeff. ist $26 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^{-1}$ in guter Übereinstimmung mit dem beobachteten Wert von $30 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^{-1}$. Diskutiert wird noch die Mikrowellenabsorption von H_2S u. H_2Se ; es wird darauf hingewiesen, daß auch HDS u. HDS_e viele Linien in diesem Gebiet haben werden. Die für H_2S u. H_2Se berechneten Werte sind tabellar. zusammengefaßt. (Physic. Rev. [2] 71. 433—43. 1/4. 1947. Cambridge, Mass., Inst. of Technol. and Arthur D. Little, Inc.; Rhode Island, Providence, Brown Univ.)

GOTTFRIED. 121

Karl F. Lindman, Über die anomale elektrische Dispersion in Wasser im Wellenlängenbereich $0,014-10,4 \text{ cm}$. Die Wellen wurden mit Metallspiegeln u. Metalldrahtnetzen aus der Strahlung eines HERTZschen Senders ausgesondert. Der Verlauf von n (von $9,00$ für $10,4 \text{ cm}$ bis $2,15$ für $0,014 \text{ cm}$) stimmt sehr nahe mit den von RUBENS nach der Dipoltheorie von DEBYE berechneten überein. Diese anomale Dispersion dürfte auf drehbare mol. Dipole zurückgehen. (Acta Acad. Aboensis, Math. Physica 15. Nr. 9. 1—39. 1947. Åbo, Akad., Phys. Inst.)

LINDBERG. 121

Karl F. Lindman, Über die in der elektromagnetischen Strahlung eines kurzen HERTZschen Erregers vorkommenden Wärmewellen. Die schon in früheren Arbeiten des Vf. als Ursache der schwachen Wärmewrk. eines HERTZschen Senders gefundenen dunklen Wärmewellen wurden weiter untersucht. Mit einer Thermosäule wurde die von verschied. dielekt. Platten u. verschied. Metalldrahtnetzen durchgelassene Intensität gemessen. Die größte wirksame Wellenlänge wurde zu ca. $0,9 \text{ mm}$ ermittelt. (Acta Acad. Aboensis, Math. Physica 15. Nr. 4. 1—14. 1945, ausgegeb. 1947. Åbo, Akad., Phys. Inst.)

LINDBERG. 121

William V. Smith, José L. Garcia de Quevedo, R. L. Carter und W. S. Bennet, Frequenzstabilisierung von Mikrowellenoscillatoren durch Spektrallinien. Nach dem von POUND (Rev. sci. Instruments 17. [1946.] 490) angegebenen Verf. wurde die Frequenz eines $2 \text{ K } 50\text{-Klystrons}$ durch die $NH_3\text{-}3\text{-}3$ -Absorptionslinie bei 23870 MHz stabilisiert. Für Reflektorspannungen von $68-82 \text{ V}$ blieb die Frequenz unabhängig von dieser Spannung innerhalb 1 MHz konstant. Angaben über die techn. Ausführung u. kurze Theorie des Verfahrens. (J. appl. Physics 18. 1112—15. Dez. 1947. Durham, N. C., Duke Univ., Dep. of Physics.)

W. MAIER. 121

J. Fassbender, Zu den optischen und elektrischen Eigenschaften von Kadmiumsulfid. Vf. ergänzt Unterss. von FRERICHS (vgl. C. 1947. 1161) über die opt. u. elektr. Eigg. von CdS . Unterss. über die Lage der Absorptionskante führten zu einem Wert von etwa 5080 Å für sehr dünne CdS -Plättchen, der sich mit wachsender Kristalldicke dem Wert 5200 Å nähert. Bei genügend intensiver Anregung zeigen die Kristalle bei visueller Beobachtung eine meist rein rote oder rein grüne Fluoreszenz. Bei spektraler Zerlegung treten 2 Banden auf, eine schmale grüne, die bis etwa 5200 Å reicht u. eine breite rote, die sich von 6000 Å bis zum Ende des Sichtbaren erstreckt. Die grüne Fluoreszenz ist teilweise polarisiert, die Polarisationssebene geht durch die Längsachse des Kristalls; es handelt sich bei dieser Fluoreszenz wahrscheinlich um eine Grundgitterfluoreszenz. Die rote Bande entspricht der üblichen Fluoreszenz von CdS -Pulvern, die sich durch das RIEHL-SCHÖNSCHE Modell erklären läßt. Bei der Photoleitfähigkeit unterscheidet Vf. 3 Gebiete u. zwar das Gebiet der Grundgitterabsorption, ein Gebiet dicht vor der Absorptionskante von etwa 150 Å Breite u. ein daran anschließendes Gebiet bis etwa 8000 Å . Die im Grundgitter eingestrahlte Energie wird in einer sehr dünnen Oberflächenschicht vollständig absorbiert; an der Leitung ist jedoch der ganze Kristall beteiligt. Dicht vor der Absorptionskante folgt ein Gebiet starker Leitfähigkeit, das in seiner spektralen Lage ziemlich gut mit dem Gebiet der grünen Fluoreszenz übereinstimmt. Nach langen Wellen schließt sich dann ein drittes Gebiet schwacher Leitfähigkeit an, das bis zu etwa 8000 Å reicht. Die Quantenausbeute im Gebiet der Grundgitterabsorption liegt der Größenordnung nach bei 10^3 , für das zweite Gebiet bei etwa 10^4 u. für das dritte Gebiet bei 10^2 . (Naturwissenschaften 34. 212—13. 1947. Berlin-Buch, Dtsch. Akad. d. Wiss., Inst. f. Festkörperforsch.)

GOTTFRIED. 125

E. J. Bowen, *Fluoreszenzlöschung in Lösungen*. Zusammenfassung neuerer Ergebnisse. (Analyst 72. 379—82. Sept. 1947. Oxford, Phys. Chem. Labor.)

FORCHE. 125

E. I. Adirowitsch, *Vom Leuchten der Kristallphosphore bei konstanter Anregung im Gebiet des Grundabsorptionsstreifens*. Ergänzend zur vorigen Mitt. (vgl. C. 1947. E. 662) wird der Fall betrachtet, in welchem die Strahlung zum Grundabsorptionsstreifen gehört, daher die Absorption im Grundstoff erfolgt. Die hierfür geltenden kinet. Gleichungen der Elektronenübergänge führen dann zum Ausdruck $I = \dots \kappa i - 1/S \cdot A_4 Nm$ für die Lumineszenz-Intensität I (κi — die in 1 Sek. in 1 cm²-Schicht der Leuchtsubstanz absorbierte Energiemenge, S — Fläche auf 1 g Leuchtsubstanz, N — Elektronenzahl im leitenden Streifen, m — Anzahl der „Löcher“ in der ausgefüllten Zone, A_4 — Rekombinationswahrscheinlichkeit des freien Elektrons mit einem Atom des Aktivators sowie Übergang in die untere Zone). Diese Gleichung (sowie eine zweite speziellere) ergaben nur in bestimmten Fällen Proportionalität ($I = \kappa i$) u. ermöglichen quantitative Schlüsse nur bei genauer Kenntnis aller Faktoren. Es läßt sich jedoch zeigen, daß die Unters. der Temp.-Abhängigkeit dieser Kurven eine experimentelle Entscheidung über den Mechanismus der Absorption ermöglicht. Bei nichtlinearem Verlauf der Funktion $I = f(i)$ (der nicht nur bei Kristallphosphoren mit mehreren Aktivatoren auftreten kann) zeigt sich diese Abweichung, wenn die Absorption in den Atomen des Aktivators erfolgt, oder wenn die Grundsubstanz (das Kristallgitter) absorbiert: bei Phosphoren mit einem einzigen Lumineszenzstreifen. Im ersten Fall (Aktivator) steigt die Relativzahl der ionisierten Atome des Aktivators, die Absorption sinkt. Man muß dann die Ausdehnung des anfänglichen Linearbezirks möglichst klein halten, wozu nur eine genügend niedrige Vers.-Temp. erforderlich ist. Im zweiten Falle (Gitter) steigt die Anzahl der direkten Übergänge freier Elektronen in die untere Zone u. ergibt Abweichung vom linearen Verlauf. Hier bleibt die Länge des anfänglichen Linearbezirks endlich auch bei beliebiger Abkühlung. Die Erklärung, die Abweichung sei durch die Verminderung der Anzahl „nicht erregter Zentren“ zu deuten (NELSON, JOHNSON u. NOTTINGHAM (C. 1940. I. 2609), ist nicht zutreffend. (Доклады Академии Наук СССР [Ber. Akad. Wiss. UdSSR] [N. S.] 57. 25—28. 1/7. 1947. Physikal. Lebedew-Inst. der Akad. d. Wiss. der UdSSR.)

v. WILPERT. 125

H. P. Rooksby und A. H. McKeag, *Röntgenstrahlen bei der Untersuchung anorganischer Phosphore*. An einigen Beispielen wird die Anwendbarkeit röntgenograph. Methoden zur Herst. u. Unters. von anorgan. Phosphoren gezeigt. Man kann damit die Herstellungsmethoden kontrollieren, die Kristallstruktur u. Kristallitgröße prüfen, den Einbau von Aktivatoren verfolgen u. Änderungen in der Kristallstruktur oder -geometrie durch den Aktivatoreinbau erkennen. (Proc. XI. int. Congr. pure appl. Chem., London 1. 259—67. 1947. Wembley, Gen. Electr. Co., Staff of the Res. Labor.)

H. C. WOLF. 125

G. Nadjakoff und S. Ivanoff, *Über eine Methode der Registrierung der elektrischen Summertöne zur Messung der Änderungen der Dielektrizitätskonstanten von Phosphoren*. Durch Verwendung dreier Oszillatoren, davon 2 mit hoher Frequenz, von denen einer das zu untersuchende Dielektrikum enthält, u. einer von akust. Frequenz, konnten elektr. Schwingungen registriert werden, aus deren Häufigkeit sich Änderungen der DK. durch Licht entnehmen lassen. Auf diese Weise wurden ZnS—CdS—Cu-Phosphore untersucht. Durch Feuchtigkeit wurde der Lichteffect auf das 4—5fache erhöht, durch mechan. Einw. konnte er erniedrigt werden. (Proc. XI. int. Congr. pure appl. Chem., London 1. 577—83. 1947. Sofia, Univ., Physik. Inst.) WIEDEMANN. 125

A₃. Elektrizität. Magnetismus. Elektrochemie.

Lawton M. Hartman und Henry Margenau, *Harmonische Komponenten in der Wechselstromentladung*. Um die Frequenzabhängigkeit der Gasentladung zu bestimmen, wird eine FOURIER-Reihe der zeitlichen Funktion u. eine Reihe LEGENDRE'scher Funktionen in Abhängigkeit von der Elektronengeschwindigkeit abgeleitet. Differentialgleichungen werden durch Anwendung der BOLTZMANN-Gleichung erzielt u. angenäherte Lösungen für die zweite FOURIER-Komponente unter verschied. Bedingungen der Frequenz, des Gasdrucks u. der Feldstärke abgeleitet. Das Ergebnis zeigt, wie bei kleinen Frequenzen des äußeren Feldes die Entladungsfunktion zwischen der MAXWELL-Form u. der DRUYVESBYN-Form zweimal je Periode pendelt. (Physic. Rev. [2] 71. 481. 1/4. 1947. Yale Univ.)

A. KUNZE. 131

W. Bulat und Ss. Gwosdower, *Theorie einer Gasentladung von niedrigem Druck an einer glühenden Kathode unter den Bedingungen freien Verhaltens*. Vff. behandeln

Röhrenspannung u. Kathodenfall als Funktion von Gasdruck, Entladungsstrom u. den Abmessungen der Röhre bei einer von der glühenden Kathode aufrecht erhaltenen Niederdruckgasentladung, bei der der Entladungsstrom geringer ist als der emittierte Elektronenstrom. (Журнал Технической Физики [J. techn. Physics] 17. 661—68. Juni 1947. Moskau, Univ., Physikal. Inst.) AMBERGER. 131

Théodore V. Ionescu, *Über eine Erklärung einer Erscheinung der elektromagnetischen Induktion, verursacht durch negative Ionen*. Theoret. Behandlung einer früher gemeinsam mit MIHUL (vgl. C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 224. [1947.] 1349) beschriebenen Induktionserscheinung in einem eine Entladungsröhre enthaltenden Schwingungskreis. Die in dem FARADAYSchen Dunkelraum der Röhre vorhandenen negativen Ionen befinden sich in den mol. Magnetfeldern der Nachbarmoll. u. besitzen daher eine Eigenfrequenz, die von der Umlauffrequenz der Elektronen bestimmt wird. Diese Eigenfrequenzen wirken sich auf den Strom des Schwingungskreises aus. Der Zusammenhang zwischen den einzelnen charakterist. Größen wird formelmäßig dargestellt. (C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 225. 232—34. 28/7. 1947.) FUCHS. 131

John G. Trump und R. J. van de Graaff, *Hochspannungsisolation im Vakuum*. Neue Messungen der Durchschlagsspannung im Vakuum bei Gleichspannungen von 20—650 kV ergaben oberhalb 50 kV ein Absinken des Durchschlagsspannungsgradienten auf so niedrige Werte, daß die übliche Erklärung des Durchschlagsvorganges mit der Theorie der Feldemission in diesem Spannungsbereich nicht mehr aufrechterhalten werden kann. Statt dessen werden in erster Linie von der Gesamtspannung an der Überschlagstrecke — u. nicht so sehr von den Spannungsgradienten an Kathode u. Anode — abhängige Austauschvorgänge geladener Teilchen zwischen Kathode u. Anode als maßgebend angesehen, zu denen hauptsächlich die Emission positiver Ionen aus dem Elektrodenmaterial durch Aufprall der in der Überschlagstrecke stark beschleunigten Elektronen u. die Emission von Elektronen durch Aufprall positiver Ionen u. eventuell noch die Photonenemission (z. B. durch Röntgenstrahlenbildg.) Beiträge liefern. Die charakterist. Größenanteile der ersten beiden werden an einer Mehrfachelektrodenanordnung einzeln für Spannungen bis zu 225 kV gemessen. Da auch die Auslösung von Sekundärelektronen durch energiestarke Primärelektronen einen Beitrag zum Überschlagsmechanismus liefern kann, wird deren Auslöseverhältnis für Elektrodenmaterialien verschieden hoher Ordnungszahlen wie W, Fe, Al u. C (Graphit) für Beschleunigungsspannungen von 30—340 kV bestimmt. Das günstige Verh. von Vakuumstrecken bei Mikrowellenimpulsspannungen wird diskutiert u. die Möglichkeit der Voraussage u. Verbesserung der Isolationsfestigkeit von Hochvakuumelektrodenstrecken durch Studium der charakterist. Emissionskonstanten der Elektrodenmaterialien erörtert. — 4 Abbildungen. (J. appl. Physics 18. 327—32. März 1947. Cambridge, Mass., Massachusetts Inst. of Technol.) R. KLEIN. 131

Robert Champeix, *Einfluß des Sättigungsstroms auf den Raumladungsstrom in Vakuumröhren mit Oxydkathoden*. Unter Berücksichtigung der Schwankungen des Emissionsvermögens auf der Oberfläche der Oxydkathode erklärt Vf., warum eine Erhöhung des Sättigungsstroms sowohl eine Erhöhung als auch eine Erniedrigung als auch keine Veränderung des Raumladungsstroms bewirken kann. (C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 224. 1626—28. 9/6. 1947.) WIEDEMANN. 131

Else Holm und Ragnar Holm, *Über die vom Relais-Lichtbogen erzeugte Stoffwanderung*. Das beim Öffnen eines Kontaktes verdampfende Elektrodenmaterial schlägt sich teilweise auf den Elektroden wieder nieder, so daß aus Gewichtsänderungen noch nicht unmittelbar auf die verdampfte Materialmenge geschlossen werden kann. Variiert man dagegen die Elektrodenformen, so daß der Niederschlag sich vorwiegend auf einer und nur auf einer Elektrode ablagern kann, so lassen sich durch Vergleich der Messungen bei verschied. Elektrodenformen doch ziemlich genaue Aussagen machen. Versuchsanordnung u. tabellar. Zusammenstellung der Ergebnisse. (Ark. Mat., Astronomi Fysik, Ser. A 34. Nr. 8. 1—13. März 1947.) PIEPLOW. 131

Dharam Pal Goyal, *Die Abhängigkeit des Joshi-Effekts in einer stillen Entladung von der Einstellung eines stationären Leitwerts*. Vf. beobachtete eine Stabilisierung des Dunkelstroms während des Einbrennens der Entladung in Cl₂. Dieser stabilisierte Strom stellt eine optimale Bedingung für die Entstehung des JOSHI-Effekts dar. Die Beobachtungen entsprechen der Annahme, daß Δi durch Adsorptionsschichten an den Elektroden beeinflusst wird. (J. Indian chem. Soc. 24. 203—06. Mai 1947. Benares, Hindu Univ., Chem. Labors.) LIEPACK. 131

W. W. Hey und S. L. Sajenz, *Verzögerung der Zündung der Impuls-Korona*. Vf. bestimmen die Verzögerung der Zündung der Impuls-Korona mittels eines Kathoden-Oscillographen in einem zylindr. Kondensator. Die Verzögerung der Zündung der positiven Korona beträgt $\sim 0,05 \mu$ sek. Das Fehlen einer statist. Streuung wird durch

den Zerfall der negativen Ionen der Luft in einem starken Anodenfeld erklärt. Für die negative Korona beträgt die Zündungsverzögerung weniger als $0,006 \mu\text{sek}$. Die große Ausbildg.-Geschwindigkeit der negativen Korona kann durch Eigenemission aus der Kathode erklärt werden. (Журнал Экспериментальной и Теоретической Физики [J. exp. theoret. Physik] 17. 450—59. Mai 1947.) GERHARD SCHMIDT. 131

W. W. Hey und S. L. Saijenz, *Untersuchungen der Impuls-Korona mittels eines Kathoden-Oscillographen*. (Vg. vorst. Ref.) Kapazitätsmessungen mittels Kathoden-Oscillographen bestimmen u. a. die Abhängigkeit der Kapazität von der Spannung u. den Einfl. der Krümmung der Wellenfront. Es wird eine Verzögerung der Zündung der positiven Korona festgestellt. Die aufgenommenen Kurven zeigen abschnittsweise Sättigung. Bei positivem Vorzeichen wird die stationäre Korona in Übereinstimmung mit den Ergebnissen von KIP sowie von TRICHEL (Physic. Rev. [2] 55. [1937.] 382) erklärt. (Журнал Экспериментальной и Теоретической Физики [J. exp. theoret. Physik] 17. 437—49. Mai 1947. Leningrad, Polytechn.-Kalinin-Inst.) GERHARD SCHMIDT. 131

Charles G. Smith, *Freie Ringentladung in einem Metalltoroid*. (Sitzungsbericht.) Die Grenze der Anregungsintensität eines Gases bei Drucken unter $0,001 \text{ mm}$ kann ausgedehnt werden, wenn unerwünschte Magnetfelder vermieden werden. Das Feld des Stromes im Gas treibt die Entladung gewöhnlich gegen die Wände. Durch Verwendung eines Metalltoroids, das nur durch einen radialen isolierten Schnitt zur Verhinderung des Kurzschlusses der treibenden Spannung unterbrochen ist, wird eine Feldverteilung erreicht, die die Entladung von den Wänden fernhält. Hg-Dampf von $0,0004 \text{ mm}$ Druck wurde in einem Al-Toroid mit 8 V bei 890 Hz angeregt. Die Stromstärke im Dampf war mit 600 A größer als in einem vergleichbaren Glas-Toroid. (Physic. Rev. [2] 71. 135. 15/1. 1947. Waltham, Mass., Raytheon Manufacturing Comp.) RAVE. 131

J. D. Fast, *Die Dissoziation von Stickstoff im Schweißbogen*. Vf. berechnet aus spektroskop. (quantenmechan.) Daten nach 3 in ihrem Genauigkeitsgrad von einander verschied. Methoden den N_2 -Dissoziationsgrad im Bereich von 5000° bis 10000° K (Atmosphärendruck) u. für 1800° K . u. 2750° K . Mit Hilfe des GIBBS-HELMHOLTZschen Potentials werden die Energiegleichungen für atomaren u. mol. Stickstoff entwickelt. Die Größe der bei der Dissoziation benötigten Energie ist noch umstritten; daher wird der Dissoziationsgrad für $7,383$, für $8,573$ u. für $9,764 \text{ eV}$ berechnet. Bei 10000° K beträgt der N_2 -Dissoziationsgrad nach allen 3 Methoden u. für die 3 Energien mindestens 99% . Bei 5000° K u. bei $7,383 \text{ eV}$ 25% , bei $9,764 \text{ eV}$ $1,6\%$. Die 3 Methoden führen bei sehr niedriger u. sehr hohen Temp. auf gleiche Dissoziationsgrade, nämlich auf 0% bei niedriger u. auf 100% bei hoher Temp., während in dem mittleren Temperaturbereich auch bei roher Rechnung die Abweichung gegen die exakte Meth. 3% nicht überschreitet. (Philips Res. Rep. 2. 382—98. Okt. 1947. Eindhoven.) MICHELSEN. 131

Manfred A. Biondi und Sanborn C. Brown, *Hochfrequente Prüfmethode von Elektronensammlung und Diffusion*. Eine elektrodenlose Meth. zur Messung der Elektronensammlung u. -streuung in Gasen wurde entwickelt. Ein Hochfrequenzfeld wird benutzt, um ein Gas, welches sich in einem Glasgefäß innerhalb eines Hohlraumresonators bei 3000 MHz befindet, zu durchbrechen. Das Feld wird für $1000 \mu\text{sek}$. benötigt u. dann $4000 \mu\text{sek}$. abgeschaltet. Die in der Entladung erzeugten Elektronen sammeln oder zerstreuen sich abhängig von dem benutzten Gas. Wenn ein kleines Zentimeterwellenfeld an den Hohlraumresonator gelegt wird, schwingen die freien Elektronen, ohne daß ihre Energieverteilung gestört wird. Die Elektronenschwingung verursacht eine Verschiebung der Resonanzfrequenz des Hohlraums proportional zu der Zahl der freien Elektronen. So kann das Zentimeterwellenfeld als Prüfmeth. zur Feststellung der freien Elektronen dienen. Durch Messung der Zeit für die eine maximale Übertragung für verschied. Prüfsignalfrequenzen eintritt, wird die Reinigung des Gases von Elektronen bestimmt. (Physic. Rev. [2] 71. 481. 1/4. 1947. Massachusetts Inst. of Technol.) A. KUNZE. 131

Robert L. Sproull, *Übermäßiges Rauschen in Hohlraum-Magnetfeldröhren*. Die von Magnetfeldröhren erzeugten Schwingungen weisen eine das Schrotrauschen weit übersteigende Rauschmodulation auf, welche ihre Verwendbarkeit als Überlagerer in Höchstfrequenzempfängern wegen der damit verbundenen Verminderung der Empfangsempfindlichkeit herabsetzt. Das überstarke Rauschen setzt bei einer bestimmten Anodenspannung u. Magnetfeldstärke ein, nimmt mit beiden Größen zu u. ist zeitlich unbeständig. Nach Verss. des Vf. ist das überstarke Rauschen auf eine Ionisierung der Atome zurückzuführen, die von der Kathode zurückkehrenden Elektronen an der aus Erdalkalioxyden bestehenden Emissionsschicht losgelöst werden. Durch Verwendung einer Kathode mit sternförmigem Querschnitt, von der nur jede zweite Flanken-

fläche eine Emissionsschicht trägt, läßt sich das überstarke Rauschen fast ganz beseitigen, vorausgesetzt, daß die Richtung des Magnetfeldes so gewählt wird, daß die rückläufigen Elektronen nur die oxydfreien Flanken treffen. (J. appl. Physics 18. 314 bis 320. März 1947. Princeton, N. J., RCA Labor.) LUX. 131

A. N. Schidlowskaja und Ja. K. Ssyркин, Die Dipolmomente einiger Verbindungen des Platins. Es werden die Dipolmomente von $(CH_3)_2PtX$ (I) in Bzl., von (2-Amino-5-X-pyridin) $PtCl_2$ (II) in Dioxan, von $PtCl_2(NH_3)(C_2H_4)$ (III) in Bzl. u. in Dioxan (sowie von Komplexverb. des Pt mit 2-Amino-5-halogenpyridin) gemessen. Für I ist mit X = J, Br, Cl das Dipolmoment $\mu \cdot 10^{18}$ gleich 1,1; 0,98; 0,97; für II gleich 7,56; 7,22; 7,82; für III (in Dioxan) gleich 2,81. Außerdem sind noch die Werte von P_{∞} , P_{el} u. P_{op} sowie die Konzentrationsbereiche angegeben. Es wird ein Erklärungsvers. für die von JENSEN (Z. anorg. allg. Chem. 225. [1935.] 305; 229. [1936.] 225) erhaltenen größeren Werte der Pt-Verbb. des Typs $PtCl_2(YR_2)_2$ (Y = P, S; R = aliph. Radikal) gegeben. (Доклады Академии Наук СССР [Ber. Akad. Wiss. UdSSR] [N. S.] 55. 235—36. 21/1. 1947. Moskau, Lomonossow-Inst. für chem. Feintechol.) AMBERGER. 132

W. P. Mason, Gleichungen erster und zweiter Ordnung in Tensorform für piezoelektrische Kristalle. Ausführliche mathemat.-theoret. Ableitung. (Bell System techn. J. 26. 80—138. Jan. 1947.) R. STEIN. 133

J. A. Becker, C. B. Green und G. L. Pearson, Eigenschaften und Anwendungen der Thermistoren. — Wärmeempfindliche Widerstände. Ausführlicher Überblick u. Beschreibung einiger spezieller Anwendungen. — 15 Literaturzitate. (Bell System techn. J. 26. 170—212. Jan. 1947.) R. STEIN. 133

H. C. Hamaker, H. Bruining und A. H. W. Aten jr., Über die Aktivierung von Oxydkathoden. Die Verss. zeigen, daß während der Aktivierung von Ba-Sr-Carbonat- oder -Oxyd-Kathoden eine Vergiftung der Emissionsoberfläche durch Cl-Atome oder -Ionen erfolgt. Das übliche Kolbenglas enthält als Verunreinigung auch etwas NaCl u. wird bei dem Pumpvorgang auf 400° geheizt. Dann ist folgende Rk. möglich: $2NaCl + SiO_2 + H_2O = 2HCl + Na_2SiO_2$. Das aus dem Glas freierw. HCl reagiert mit den Ba- oder Sr-Carbonaten oder -Oxyden der Kathode. Während des anschließenden Heizens der Kathode verdampfen die Ba- oder Sr-Chloride u. bilden auf Gitter oder Anode einen Niederschlag. Wird jetzt bei der Aktivierung die Anodenspannung angelegt, so zerfallen die Chloridndd. unter dem Einfl. des Elektronenbombardements u. das freigewordene Cl vergiftet die aktiv gewordene Oxydoberfläche. Der Vorgang verläuft bei einem Vergiftungs-Potential von ca. 10 V, das aber anscheinend nicht als Zers.-Potential bei dem Elektronenbombardement der Halogen-Verbb. angesehen werden darf. Auch andere Ndd. wie BaF_2 , CaF_2 , NaCl usw. wurden untersucht. Die Höhe des „Vergiftungs“-Potentials ist abhängig vom Aktivierungsgrad, von der Kathodentemp. u. vom Abstand Anode-Kathode. Zwischen der Aktivierung der Kathode u. dem vergiftenden Material, das die Kathode erreicht, muß sich also ein dynam. Gleichgewicht einstellen, welches die Höhe der Emission bestimmt. (Philips Res. Rep. 2. 171—76. Juni 1947. Eindhoven.) MICHELSEN. 134

R. Loosjes und H. J. Vink, Die i-V-Charakteristik des Oxydkathodenüberzugs während kurzzeitiger thermionischer Emission. Die Emission von Oxyd-Kathoden u. wahrscheinlich auch ihr elektr. Leitungsvorgang weichen nach COOMES (J. appl. Physics 17. [1946.] 647) stark voneinander ab, je nachdem ob sie unter Gleichspannung oder unter Impulsspannungen von ca. 10^{-6} Sek. betrieben werden. Vff. untersuchen diese Erscheinung auch für den Zwischenbereich, d. h. für Impulse von ca. Millisek. Dauer. An Dioden werden die i-V-Charakteristiken bei Anoden-Impulsen von 10^{-4} Sek. bei verschied. Anoden-Kathoden-Abstand aufgenommen. Die Potentialdifferenzen an der Oxyd-Schicht selbst wurden nach einer neuen Meth. gefunden. Die mit der Stromdichte als Parameter dargestellte Abhängigkeit der Anodenspannung vom Anoden-Kathoden-Abstand wird auf den Abstand Null extrapoliert. Bei großen Stromdichten treten an der Oxydschicht selbst beträchtlich hohe Spannungen auf. Bei n. Kathoden-Tempp. ca. 10 A/cm², u. Impulsen von 10^{-4} Sek. wurden für die Oxyd-Schicht selbst durch Extrapolation der Beobachtungswerte Potential-Differenzen von 200 V u. mehr gefunden, die die Spannung an der eigentlichen Vakuumstrecke beträchtlich überschreiten. (Philips Res. Rep. 2. 190—204. Juni 1947. Eindhoven.) MICHELSEN. 134

B. G. Breshnew, Die Elektronenemission aus einer Antimon-Cäsiumkathode unter der Einwirkung starker elektrischer Felder. Die Elektronenemission einer Cs-Sb-Kathode unter Einw. starker elektr. Felder nimmt bei Vergrößerung der Wellenlänge des einfallenden Lichtes merklich zu. Felder von 10^5 V/cm rufen schon ohne Licht eine bedeutende Eigenemission hervor, wobei die Elektronen ein sehr schmales Energiespektrum besitzen. Bei der Photoemission emittiert die ganze Oberfläche gleichmäßig, bei Feldemission geben nur die Punkte mit dem größten Feldgradienten Elektronen ab. (Журнал

Экспериментальной и Теоретической Физики [J. exp. theoret. Physik] 17. 108 bis 114. 1947. Leningrad, Physiko-Techn. Inst. der Akad. der Wiss. der UdSSR.)

HELMS. 134

N. D. Morguliss, Zur Frage der autoelektronischen Entladung zusammengesetzter Halbleiterkathoden. Für Feldstärken $E \leq 5 \cdot 10^6$ V/cm werden wesentlich von der Formel von FOWLER u. NORDHEIM für Metalle verschied. Ausdrücke für die autoelektron. Emission von Halbleiterkathoden (300—500° K) angegeben. (Журнал Технической Физики [J. techn. Physics] 17. 983—86. Sept. 1947. Kiev, Physikal. Inst.)

AMBERGER. 135

Shepard Roberts, Dielektrische und piezoelektrische Eigenschaften von Bariumtitanat. Gemessen wurden die DK u. die Verluste von BaTiO₃ u. (Ba, Sr)TiO₃ (75% BaTiO₃ u. 25% SrTiO₃) bei Gleichstromfeldstärken von 0—5 MV pro m, Temp. von —50° bis +135° u. bei Frequenzen von 0,1—25 MHz. Die Versuchskörper lagen in Form von dünnen keram. Platten vor. Trägt man die Werte der DUK gegen die Temp. graph. auf, dann zeigt sich, daß die Proben oberhalb des CURIE-Punktes dem CURIE-WEISSCHEN Gesetz folgen. Die Temp., bei der die DUK einen maximalen Wert besitzt wurde als ein CURIE-Punkt identifiziert. Für BaTiO₃ liegt der CURIE-Punkt bei 116° u. für (Ba, Sr)TiO₃ bei 15°. Bei Temp. oberhalb des CURIE-Punktes besteht eine relativ einfache Beziehung zwischen der DUK u. der Gleichstromfeldstärke. Die erhaltene Kurve kann durch Postulierung einer einfachen Gleichung zwischen der Intensität des elektr. Feldes E u. der elektr. Verschiebung D gedeutet werden: $E = \alpha D + \beta D^2$, wobei α u. β Parameter sind, die nur von der Temp. abhängig sind. Bei Temp. unterhalb des CURIE-Punktes sind die Ergebnisse komplizierter, wahrscheinlich weil spontan polarisierte Bereiche auftraten, welche Hysterese u. Remanenz bewirken. Bei Feldstärken, die tief genug sind, um Hysterese u. remanente Polarisation zu vermeiden, wurden keine Anomalien zwischen dielekt. Charakteristiken u. Frequenz beobachtet. Bei Polarisation durch ein plötzliches Anlegen eines starken Gleichstromfeldes tritt in den Substanzen ein Resonanzspektr. auf. Diese Resonanzen werden auf einen piezoelektr. Effekt zurückgeführt, das nur in polarisierten Proben auftritt. Direkt gemessen mit einem Vakuumröhrenelektrometer wurde die nach Pressen einer polarisierten BaTiO₃-Probe entwickelte piezoelektr. Spannung. Beobachtet wurde sowohl der longitudinale als auch der transversale Effekt. (Physic. Rev. [2] 71. 890—95. 15/6. 1947. Cambridge, Mass., Inst. of Technol., Labor. for Insulation Res.)

GOTTFRIED. 135

Georges Ney, Methode zur Bestimmung der Zeitkonstanten von Widerständen bei Niederfrequenz. Es wird eine Meth. beschrieben, um die Zeitkonstante von Widerständen mit einem Fehler in der Größenordnung von 10^{-9} Sek. zu bestimmen, sie benutzt die SCHERING-Brücke und eine Halb-Substitution. Metallisierte Widerstände folgen dem OHMSCHEN Gesetz bis zu Frequenzen von mehreren 100 kHz u. dienen darum teilweise zur Substitution. (C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 225. 227—28. 28/7. 1947.)

H. LORENZ. 136

A. A. Smirnow, Theorie des elektrischen Widerstandes von Legierungen mit entstehendem Ordnungsgefüge. Bei der Unters. wird die nähere Atomanordnung, als un wesentlich, nicht in Betracht gezogen, desgl. auch nicht irgendwelche Verzerrungen der Kristallform. Es wird nur der Restwiderstand bei Unordnung in der Atomfolge ermittelt, ohne daß die Gittergeometrie mit der Ordnung u. Zus. der Legierung eine Änderung erfährt. Zuerst wird die Wahrscheinlichkeit des Elektronenübergangs von einem Zustand in einen anderen unter dem Einfl. der Unordnung der Atomverteilung untersucht u. eine allg. Formel gefunden, aus welcher der Restwiderstand $\rho = A [c(1 - \nu) - \nu / (1 - \nu) \cdot (q - c)^2 \eta^2]$ gleichfalls allg. berechenbar ist, in Abhängigkeit von c (relative Konz. des ersten Metalls) u. η (Fernordnungsgrad) einer bin. Legierung; ν = relative Konz. der Knoten der 1. Sorte; $q = c/\nu$ für $c \leq \nu$, oder $q = 1$ für $c \geq \nu$; $\rho = 1/\sigma$ (Leitfähigkeit). Das Verhältnis der Knotenzahlen der 1. u. 2. Sorte bleibt beliebig. Die Formel stimmt qualitativ mit den Versuchsergebnissen von JOHANSSON u. LINDE, sowie KOMAR (Diss. 1942), überein, die theoret. Schlüsse von MUTO (C. 1937. I. 3605) sind nicht folgerichtig. — Die Formel wird auf mehrere Spezialfälle angewandt (beliebiges ν , ungeordnete Legierung, stöchiometr. Fall, gleiche u. ungleiche Knotenzahl). (Журнал Экспериментальной и Теоретической Физики [J. exp. theoret. Physik] 17. 743 bis 752. Aug. 1947. Swerdlowsk, Uraler Staatl. Gorki-Univ.)

v. WILPERT. 136

A. P. Komar, Die Fernordnung der Atome in Legierungen des Systems Au—Cu und der elektrische Widerstand dieser Legierungen. (Vgl. vorst. Ref. u. C. 1947. E. 494.) Es werden die vom Vf. u. anderen Autoren gefundenen Abhängigkeitsformen des spezif. elektr. Widerstandes ρ vom Fernordnungsgrad der Atome der Legierungen in der Nähe der Zus. AuCu₃ u. AuCu zusammengestellt u. gefunden, daß diese Abhängigkeit für ρ eine von $1 - \eta^2$ lineare ist; die Übereinstimmung mit der quantenmechan. Theorie von

SMIRNOW (Diss. Swerdlowsk) u. RYSHANOW (C. 1940. II. 1840) ist gut bei den Meßergebnissen, diese Theorien sind daher richtig — allerdings nur in erster Annäherung, da sie grobe Vereinfachungen enthalten. Die Theorie von МУРО (C. 1937. I. 3605; C. 1937. II. 1751) hingegen bringt in der Formel ($\rho_{at} = A + B\eta + C\eta^2$) ein zusätzliches Glied mit η^2 (Fernordnungsgrad) u. widerspricht hierin den Versuchsergebnissen. Bei $\eta = 0$ gilt die gut bekannte NORDHEIMSche Formel (Ann. Physique 9. [1931.] 607) für ρ_{at} ungeordneter Legierungen. (Журнал Экспериментальной и Теоретической Физики [J. exp. theoret. Physik] 17. 753—56. Aug. 1947. Inst. für Metallphysik der Zweigstelle Ural der Akad. der Wiss. der UdSSR.) v. WILPERT. 136

Luigi Giulotto und Alberto Gigli, *Elektrische Leitfähigkeit von Natrium-Ammoniaklösungen bei tiefen Temperaturen.* (Vgl. C. 1947. E. 1222.) Ogg hatte beobachtet (Physic. Rev. [2] 69. [1946.] 243), daß der elektr. Widerstand einer etwa 1 mol. Lsg. von Na in fl. NH_3 abnimmt, wenn die Lsg. schnell gefroren wird, so daß der Widerstand der festen Lsgg. sehr klein war im Vgl. mit dem Widerstand der fl. Lösungen. Weitere Vers., die ausgeführt worden waren mit einer Anpassung an das klass. „Ringexperiment“ im magnet. Feld, ließen Ogg vermuten, daß sich diese Lsgg. bis 180°K wie Supraleiter verhalten. Spätere Vers. anderer Forscher u. der Vff. konnten die Existenz von Supraleitfähigkeit nicht bestätigen. Leitfähigkeitsunters. an festen u. fl. Lsgg. ergaben, daß der Widerstand in der Nähe des Erstarrungspunktes sehr stark zunimmt. Dicht unterhalb des Erstarrungspunktes nimmt der Widerstand plötzlich stark ab u. erreicht Werte, die sehr viel kleiner sind, als man sie bei der fl. Lsg. erhält. Diese plötzliche Abnahme des Widerstandes gerade am Erstarrungspunkte läßt sich vielleicht erklären durch eine Zustandsänderung, jedoch nicht durch Supraleitfähigkeit. (Physic. Rev. [2] 71. 211—12. 1/2. 1947. Pavia, Univ., Ist. di Fisica „A. Volta“.)

GOTTFRIED. 136

Robert T. Webber, *Magnetische Übergangskurven in supraleitendem Tantal.* Gemessen wurde das Verh. von dünnen Drähten von reinstem Ta in gleichmäßigen, longitudinalen magnet. Feldern bei den Temp. des fl. He. Die Widerstände der Drähte wurden potentiometr. gemessen. In unangelernten Drähten, welche eine kleine, aber unbekannte Menge Gas enthielten, waren die Ergebnisse in mancher Hinsicht ähnlicher dem Verh. einer Legierung als dem eines reinen Metalls. Die Nullfeldübergangstemp. war $4,16^\circ\text{K}$. Die Neigung des krit. Feldes war $dH_c/dT = 1300$ Gauß pro Grad in guter Übereinstimmung mit den Ergebnissen von MENDELSSOHN u. MOORE (Philos. Mag. [7] 21. [1936.] 532), aber viel größer als die Ergebnisse der Induktionsmessungen von DAUNT u. MENDELSSOHN (Proc. Roy. Soc. [London], Ser. A 160. [1937.] 127). Hysteresis wurde nicht gefunden, dagegen ein Hinweis auf einen intermediären Zustand, bes. bei den tiefsten Temperaturen. Untersucht wurde der Einfl. des Anlassens u. des Entgasens der Drähte bei hohen Temp. u. hohem Vakuum. (Physic. Rev. [2] 71. 471—72. 1/4. 1947. Yale Univ.)

GOTTFRIED. 136

W. Crawford Dunlap jr., *Halleffekt und magnetischer Widerstand in Germanium.* An verschied. Proben von polykristallinem Ge u. Ge-Einkristallen wurde die Widerstandsfähigkeit, der HALL-Effekt u. der magnet. Widerstand gemessen. Die Widerstandsfähigkeit bei Zimmertemp. lag zwischen 2 u. 30 Ohm · cm. Zur Anwendung kamen magnet. Felder bis zu 15 000 Gauß, die Temp. lagen zwischen -195 u. 450° . Der HALL-Koeff. nahm in den meisten Fällen linear mit zunehmendem Feld ab, die Abnahme betrug 50% bei 12 500 Gauß. Die Widerstandsfähigkeit nahm von 10 auf 20% bei 12 500 Gauß u. 25° zu; diese Zunahme erstreckte sich von 40—100% bei -195° u. demselben Feld. Eine Tendenz zur Sättigung wurde bei 15 000 Gauß nicht beobachtet. $\Delta\rho/\rho_0$ nahm mit Temp.-Zunahme etwa proportional der Beweglichkeit R/ρ ab. Die Beweglichkeit bei Zimmertemp. erstreckte sich von 1200—3000 $\text{cm}^2/\text{Volt} \cdot \text{Sekunde}$. Der magnet. Widerstandseffekt in Ge scheint um wenigstens eine Größenordnung größer zu sein, als er an der Freielektronentheorie für Halbleiter zu erwarten wäre. (Physic. Rev. [2] 71. 471. 1/4. 1947. General Electric Co.)

GOTTFRIED. 137

Jean Bequerel, *Allgemeine magnetische Eigenschaften verschiedener Verbindungen der Elemente der Eisenreihe und eine besondere Untersuchung von eisenhaltigen Materialien.* Vf. gibt eine Zusammenfassung der magnet. Ergebnisse an kristallinen Verb. der Elemente der Fe-Reihe unter Berücksichtigung der Temp.-Abhängigkeit insbes. auch am absol. Nullpunkt, der Feldstärkeabhängigkeit u. der Abhängigkeit von der Kristallstruktur u. der kristallograph. Orientierung. Neben den rein magnet. Suszeptibilitätsmessungen stehen auch magneto-opt. Versuchsergebnisse zur Diskussion, die Vf. in großer Zahl im Inst. in Leiden gewonnen hat. Diese umfangreichen Ergebnisse bes. auch an Fe-Reihen, Mineralien u. Erzen sucht er mit neueren theoret. Erkenntnissen auf dem Gebiete des Paramagnetismus, Antiferromagnetismus u. Ferromagnetismus zu erklären. (Mém. Sci. physiques 1947. 1—77.)

FAHLENBRACH. 137

K. W. Wladimirski, *Über Schwingungserscheinungen bei paramagnetischen Kernen*. Es werden die Erscheinungen untersucht, welche entstehen bei der Vergrößerung der Modulationsfrequenz u. bei der Verkleinerung der Amplitude des radiofrequenten Feldes im Bereich um das Gebiet des adiabatischen Resonanzdurchgangs. Im experimentellen Teil wird das magnet. Moment der Protonen in Wasser u. in wss. Lsgg. paramagnet. Salze ermittelt, wobei die Ergebnisse nicht sehr voneinander abweichen. (Доклады Академии Наук СССР [Ber. Akad. Wiss. UdSSR] [N. S.] 58. 1625—28. 11/12. 1947. Physikal. Lebedew-Inst. der Akad. der Wiss. der UdSSR.) A. KUNZE. 137

Roop Chand Sahney, S. L. Aggarwal und Mahan Singh, *Struktur der Perjodate*. 3. Mitt. *Magnetische Untersuchung der paramagnetischen Perjodate des Cu, Ni, Ce und Y*. (2. vgl. C. 1946. II. 1009.) Die magnet. Suszeptibilität der Perjodate des Cu, Ni, Co, Ce u. Y wurde gemessen. Der Vgl. der daraus bestimmten Werte für das magnet. Moment in BOHRschen Magnetonen dieser Ionen (Cu⁺⁺ 1,731; Ni⁺⁺ 3,174; Co⁺⁺ 3,67; Ce⁺⁺⁺ 2,356; Y⁺⁺ 2,909 μ_B) mit den theoret. berechneten Werten zeigt, daß diese Perjodate einfache Salze der Perjodsäure u. keine Komplexsalze sind. (J. Indian chem. Soc. 24. 193—96. Mai 1947. Lahore, Gov. Coll., Dep. of Chem.) v. HARLEM. 137

Je. K. Sawoisski, *Die Messung der paramagnetischen Suszeptibilität mit Dezimeterwellen*. Vf. gibt eine Meßmeth. für die magnet. Suszeptibilität von paramagnet. Stoffen im Frequenzgebiet $> 5 \cdot 10^7$ Hz an. Für H₂O-freies MnSO₄ wird bei $\lambda = 16$ cm u. T = 290° K der Zusammenhang der wirklichen u. scheinbaren Suszeptibilität mit der konstanten Feldstärke untersucht u. die Kurve auf Grund der Theorie der paramagnet. Relaxation in senkrechten Feldern diskutiert. (Журнал Экспериментальной и Теоретической Физики [J. exp. theoret. Physik] 17. 155—61. 1947. Kasan, Zweigstelle der Akad. der Wiss. der UdSSR.) HELMS. 137

Walter M. Elsasser, *Induktionseffekte beim Erdmagnetismus*. 3. Mitt. *Elektrische Arten*. (2. vgl. C. 1946. II. 1008.) Im Anschluß an frühere Unterss. (vgl. I. c.) zeigt Vf. theoret., daß die Ströme in der Erdkruste, die Anlaß zum Magnetfeld der Erde geben, keine vollständige Lösung der Feldgleichungen geben. Eine zweite Lösungsgruppe trägt dem Magnetfeld innerhalb der metall. Sphäre Rechnung. Es handelt sich dabei um ein Quadrupolfeld, das näher betrachtet wird. (Physic. Rev. [2] 72. 821—33. 1/11. 1947. Princeton, N. J., RCA Labors. Div.) FAHLENBRACH. 137

Julius A. Marcus, *Temperaturabhängigkeit der diamagnetischen Suszeptibilität von γ -Messing*. Für eine Reihe von aus Cu u. Zn höchster Reinheit synthetisierten polykristallinen Proben von γ -Messing wurde im Temp.-Bereich von 14—290° K die Temp.-Abhängigkeit der magnet. Suszeptibilität relativ zu der einer reinen Bi-Standardprobe durch Messen der Kraft in einem inhomogenen magnet. Feld bestimmt. Die Kräfte in der Größenordnung von zwei Dynen wurden mit Hilfe einer STUCKSMITTSchen Ringwaage gemessen. Bei Zimmertemp. änderte sich die Suszeptibilität linear mit der Zus., in Übereinstimmung mit den Ergebnissen anderer Forscher. An dem Cu-reichen Ende der Phase nahm die Suszeptibilität linear mit abnehmender Temp. ab, wobei die Gesamtabnahme 10% betrug; an dem Zn-reichen Ende der Phase nahm sie mit abnehmender Temp. zu, wobei die Gesamtzunahme jedoch nur 3% betrug. Aus der Bandtheorie der Metalle folgt, daß die γ -Phase magnet. sehr ähnlich dem Bi sein sollte; außerdem erklärt die Bandtheorie die große diamagnet. Suszeptibilität bei Zimmertemperatur. Die obigen Ergebnisse zeigen jedoch, daß der Temperaturkoeff. der Suszeptibilität für γ -Messing bei tiefen Temp. wesentlich niedriger ist als für Bi. Die Suszeptibilität von γ -Messing erwies sich als unabhängig von der Feldstärke bei 14° K. (Physic. Rev. [2] 71. 471. 1/4. 1947. Yale Univ.) GOTTFRIED. 137

Gabriel Kane, *Magnetische Ionen und magnetische Ströme*. Vf. nimmt Stellung zu den Beobachtungen von EHRENSHAFT (vgl. C. 1945. II. 955; C. 1946. I. 870; vgl. auch Physic. Rev. 65. [1944.] 62), der in ihnen einen Beweis für die Existenz magnet. Ströme sieht. So wurde die polare Bewegung metall. Teilchen durch die Annahme wahrer magnet. Ladungen gedeutet. Eine Erklärung für die Bewegung solcher Teilchen (Fe, Ni, Co, W u. Cr) im Felde eines starken Elektromagneten bei Umschaltung des Feldes ohne Einw. von Licht rührt jedoch von der Ggw. induzierter, in der Phase um mehr als 90° gegen den Strom im Elektromagneten verschobenen Strömen in den Teilchen her. Das zeigen die Verss. des Vf. daran, daß bei Benutzung eines schwachen Feldes die Teilchen bei der Umkehr des Feldes nur ein kurzes Stück hochsprangen u. dann wieder auf den unteren Pol zurückfielen, u. sofern der Strom vor der Umkehr allmählich erst auf Null red. u. nach der Umkehr langsam wieder erhöht wurde, alle Teilchen ruhig liegen blieben. (Physic. Rev. [2] 71. 458—59. 1/4. 1947. New York, N. Y., Manhattan Coll., Dep. of Phys.) GOTTFRIED. 137

H. J. Williams, *Richtung von Gebietsmagnetisierung in Pulverdiagrammen*. (Vgl. C. 1948. I. 788.) Mit Hilfe von koll. Magnetitteilchen wurde die Richtung der Ge-

bietsmagnetisierung zuerst auf der (100)-Fläche eines Einkristalls von Siliciumeisen mit 3,8 Gw.-% Si untersucht. Die elektrolyt. polierte Oberfläche war spannungsfrei. Ferner wurden Diagramme auf Oberflächen mit mechan. Kratzern u. auf einer in horizontaler Richtung durch Zug beanspruchten Fläche sowie von Proben, welche auf der Oberfläche ein Loch enthielten, hergestellt. Die Diagramme sind wiedergegeben. (Physic. Rev. [2] 71. 646—47. 1/5. 1947. Murray Hills, N. J., Bell Telephone Labor.)

GOTTFRIED. 137

E. C. Gregg, Wechselstromsonde zur Messung von magnetischen Feldern. Magnet. Feldstärken können durch die Änderung der Wechselstrompermeabilität eines mit stetigen magnet. Feldern überlagerten Transformators mit Permalloykern gemessen werden. (Physic. Rev. [2] 71. 482. 1/4. 1947. Case School of Appl. Sci.)

GOTTFRIED. 137

S. J. Barnett und D. S. Webber, Notiz über eine Frequenzabhängigkeit des Torsionsmoduls von Neusilberdraht und ihre Beziehung zu kreiselmagnetischen Messungen. Vff. finden, daß der aus schnellen Schwingungen bestimmte Torsionsmodul von Neusilberdrähten 4—5% kleiner als der stat. gemessene ist. Diese nicht hinreichend erklärte Tatsache ist der Grund dafür, daß die Messungen des kreiselmagnet. Verhältnisses einiger ferromagnet. Stoffe durch SUCKSMITH u. BATES (Proc. Roy. Soc. [London], Ser. A 104. [1923.] 499) von den Ergebnissen BARNETTS (C. 1941. I. 338) stark abweichen. (Physic. Rev. [2] 71. 896—902. 15/6. 1947. Los Angeles, Univ. of California; Pasadena, Calif., Inst. of Technol.)

FAHLENBRACH. 137

V. Čupr, Über Beziehungen zwischen den Überführungszahlen und der elektrolytischen Überführung des Wassers. Inhaltlich ident. mit der C. 1947. E. 489 referierten Arbeit. (Chem. Listy Vědu Průmysl 42. 7—12. Jan. 1948. Spisy vydávané přírodovědeckou Fak. Masarykovy Univ. [Publ. Fac. Sci. Univ. Masaryk] Nr. 291. 17 Seiten. 1947.)

STAHL. 138

G. Bianchi, Neue Versuche über den Elektrizitätstransport der Ionen in flüssigen und festen Metallen. System Kupfer-Quecksilber und System Eisen-Quecksilber. Vorläufige Unterss. an Cu-Hg. — Im Fall der beiden in festem Zustand ineinander völlig unlösl. Metalle Fe u. Hg ist in 8 Std. bei 200° u. ca. 10 A/mm² nur eine schwache Korrosion der Fe-Stäbe (Armco-Eisen u. Stahl) festzustellen, die mikr., aber noch nicht gewichtsmäßig, nachgewiesen werden kann. Der in Berührung mit Hg gewesene Teil der Stäbe rostet im Verlauf von wenigen Tagen, während der übrige Teil blank bleibt; dies wird auf Lokalelemente Fe-Hg zurückgeführt u. als Beweis für die Bldg. einer Oberflächenlegierung angesehen. (Atti Accad. naz. Lincei, Rend., Cl. Sci. fisiche, mat. natur. [8] 2. 58—62. Jan. 1947.)

REITZ. 138

G. Bianchi, Elektrizitätstransport von Ionen in flüssigen und festen Metallen. System Kupfer-Kupferamalgalam, bzw. Zinkamalgalam, bzw. Cadmiumamalgalam, bzw. Blei amalgalam. (Vgl. vorst. Ref.) Für alle angegebenen Amalgame wurde eine Versuchsreihe bei 200°, 125 mA u. einer achtstündigen Versuchsdauer durchgeführt. Dabei verwandte Vf. 5 Kupfer-Zylinder von 3 mm Durchmesser, von denen 2 mit Gleichstrom, 2 mit Wechselstrom beschickt wurden u. der 5. Zylinder stromlos war u. als Vgl. diente. Die Verkürzung der Cu-Zylinder wird mit zunehmendem Cu-Geh. (0—4,2% Cu) im Amalgam kleiner analog dem Ergebnis für das Syst. Cu-Zn u. qualitativ gleich den Ergebnissen für reines Hg. Ganz andere Ergebnisse erhält Vf. für Zn-Amalgam mit 0 bis 2% Zn. Hier ist kaum eine Verkürzung auch schon bei kleinen Prozentzahlen festzustellen. Bei 0,5% korrodieren die stromdurchflossenen Zylinder wie auch der Vergleichszylinder u. alle bei den übrigen Systemen beobachteten Vorgänge verschwinden. Für das Cd-Amalgam (0 bis 8% Cd) wächst mit zunehmendem Cd-Anteil die Verkürzung der Zylinder. Die Unterss. des Systems Cu-Pb-Amalgam ergaben ähnliche Verhältnisse wie für Cd-Amalgam. (Atti Accad. naz. Lincei, Rend. Cl. Sci. fisiche, mat. natur. [8] 2. 627. Mai 1947.)

FALKENHAGEN. 138

N. M. Tarassowa, Die spezifische elektrische Leitfähigkeit des ternären Systems CdCl₂-KCl-PbCl₂. Vf. untersucht die Isothermen der elektr. Leitfähigkeit bei T = 440, 460, 480 u. 500° für das Syst. CdCl₂-KCl. Die Minima dieser Kurven entsprechen sehr genau der Verb. CdCl₂·KCl; für das Syst. PbCl₂-KCl u. T = 460, 480, 500, 520° finden sich auf den Isothermen Minima bei der Zus. 2PbCl₂·KCl. Bei dem bei T = 460, 480, 500, 520° untersuchten Syst. zeigte sich eine Abweichung der Isothermen der elektr. Leitfähigkeit von der Additivitätsregel durch die Bldg. eines Maximums, das dem Eutetikum entsprach. Von dem tern. Syst. wurden 3 Schnitte bei denselben Temp. untersucht u. die Ähnlichkeit ihrer Isothermen für die elektr. Leitfähigkeit mit den entsprechenden Isothermen der bin. Systeme CdCl₂-KCl u. PbCl₂-KCl festgestellt. Im Temp.-Bereich von 460—520° wurde die spezif. Leitfähigkeit des Syst. CdCl₂-KCl-PbCl₂ untersucht u. für 500° die typischste Leitfähigkeitsisotherme konstruiert, wobei Minimal-

linien, die etwa den chem. Verb. $\text{CdCl}_2 \cdot \text{KCl}$ u. $2\text{PbCl}_2 \cdot \text{KCl}$ entsprechen, u. 2 Gratlinien auffallen, die sehr von den entsprechenden eutekt. Linien des Schmelzdiagramms abweichen. Die Punkte höchster Leitfähigkeit liegen auf der bin. Seite $\text{CdCl}_2\text{-PbCl}_2$, u. nach dieser Seite zu erhöht sich ganz allg. die Leitfähigkeit. Bin. Systeme mit ähnlichen Schmelzdiagrammen haben auch ähnliche Diagramme für die spezif. Leitfähigkeit. Die Eutektika werden in den Leitfähigkeitsdiagrammen als irrationale Maxima ausgedrückt, die von einer geringen Viscosität der eutekt. Mischung herrühren. Chem. Verb. in Schmelzen, die von höherer Temp. sind als ihr F., zeigen sich in den Leitfähigkeitsdiagrammen bin. Systeme in Form rationaler oder irrationaler Minima u. bei tern. Systemen in Form von Minimallinien, die sich bei Temp.-Erhöhung je nach Beständigkeit der Verb. miteinander vermischen können. Chem. Verb., die unter Zers. schmelzen, zeigen sich auf den Leitfähigkeitsisothermen als irrationale Minima. Das tern. Syst. $\text{CdCl}_2\text{-KCl-PbCl}_2$, ebenso wie die bin. $\text{CdCl}_2\text{-KCl}$, $\text{PbCl}_2\text{-KCl}$, liegt zwischen den rationalen u. irrationalen Systemen. In bezug auf Leitfähigkeit kann das tern. Syst. in Klasse 17 der Einteilung tern. Systeme durch КЛОТСЧКО untergebracht werden. (Журнал Физической Химии [J. physik. Chem.] 21. 825—38. Juli 1947. Woronesh, Staatl. Univ., Lehrstuhl für anorgan. Chem.) HELMS. 138

O. Jessin, Über den Mechanismus der Überführung von Sauerstoffionen in geschmolzenen Silicaten. Die fl. Orthosilicate des Fe u. Mn besitzen im Gegensatz zu Ca_2SiO_4 eine bemerkenswerte elektr. Leitfähigkeit, die wegen der großen Viscosität der Silicate ungewöhnlich ist. Die röntgenograph. Analyse u. das Schmelzdiagramm zeigen, daß dieser Effekt durch den verschied. Dissoziationsgrad von SiO_4^{4-} in O^{2-} u. komplizierte Kieselsäure-Ionen hervorgerufen wird. Dazu kommt noch die bes. Art der Überführung von O_2^{2-} , die ähnlich der von H_3O^+ u. OH^- in wss. Lösungen ist. Bei stark bas. Schlacken, die Fe-, Ca-, O_2^- u. SiO_4 -Ionen enthalten, können Austauschvorgänge, wie der Übergang von SiO_4^{4-} -Ionen vom Fe- zum Ca-Kation, vorkommen. Vf. bringt die Inkonzanz der Verteilung von S zwischen Metall u. Schlacke zu diesen Austauschvorgängen in Beziehung. In Tabellen finden sich Angaben über den Einfl. des Austausches von FeO gegen CaO auf die Viscosität des Orthosilicates bei 1350°, die elektr. Leitfähigkeit des Syst. FeO, SiO_2 bei 1350, 1500, 2000° u. die Viscosität des Syst. FeO, SiO_2 bei 1350 u. 1450°. (Журнал Физической Химии [J. physik. Chem.] 21. 479—86. 1947. Swerdlowsk, Uraler Industr. Kirow-Inst.) HELMS. 138

Ram Gopal, Die Änderung μ einer spezifischen Leitfähigkeit mit der Temperatur. Messung der spez. Leitfähigkeit μ einer großen Anzahl von Salzen in wss. Lsg. als Funktion der Temp. t oberhalb u. unterhalb der Sättigungstemp. ergibt für viscose Lsgg. eine Bestätigung des KOHLRAUSCH-Gesetzes $\mu_t = \mu_0 (1 + \alpha t + \beta t^2)$, während bei geringerer Viscosität die WALDENSCHE Gleichung $\mu_t = \mu_0 (1 + \alpha t)$ weitgehend erfüllt ist. Meßergebnisse von HEIM, die für übersätt. Lsgg. dem teilweise zu widersprechen scheinen, werden als Anomalien durch Hydratation u. Depolymerisierung der Wasser-Molekülkomplexe erklärt. (J. Indian chem. Soc. 24. 483—86. Dez. 1947. Lucknow, Univ., Chem. Labor.) H. C. WOLF. 138

R. P. Bell, Der Gebrauch der Bezeichnungen „Säure“ und „Base“. Vf. diskutiert die Begriffe Säure u. Base an Hand der geschichtlichen Entwicklung. Er behandelt sie nach der klass. Theorie der elektrolyt. Dissoziation, nach der Definition von BRÖNSTED-LOWRY u. nach der von LEWIS. Der Einfl. des Lösungsm. u. die Frage der sogenannten Pseudosäuren, z. B. Nitromethan, u. Pseudobasen, z. B. Carbinolbasen, werden ebenfalls erörtert. (Quart. Rev. [chem. Soc. London] 1. 113—25. 1947. Oxford, Balliol Coll.) WIEDEMANN. 139

Henry Guiter, Untersuchung der Hydrolyse von Cäsiumcarbonat. Die Hydrolyse vollzieht sich auf Grund der ausgeführten pH -, [Cs]- u. $[\text{CO}_3]$ -Messungen mit steigender Verdünnung in der Reihenfolge der Gleichungen: $\text{CO}_3^{--} + \text{Cs}^+ + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CsHCO}_3 + \text{OH}^-$, $2\text{CO}_3^{--} + 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons (\text{HCO}_3)_2^{--} + 2\text{OH}^-$, $\text{CO}_3^{--} + 4\text{Cs}^+ + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons (\text{Cs}_4\text{CO}_3\text{H})^{+++} + \text{OH}^-$, $\text{CO}_3^{--} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HCO}_3^- + \text{OH}^-$. (Bull. Soc. chim. France, Mém. [5] 14. 1044—45. Nov./Dez. 1947.) WESLY. 139

Henry Guiter, Untersuchung der Hydrolyse von Rubidiumcarbonat. (Vgl. vorst. Ref.) Die Hydrolyse vollzieht sich auf Grund der ausgeführten pH -, [Rb]- u. $[\text{CO}_3]$ -Messungen mit steigender Verdünnung in der Reihenfolge der Gleichungen: $(\text{CO}_3^{--})_3 + 3\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 3\text{HCO}_3^- + 3\text{OH}^-$, $\text{CO}_3^{--} + \text{Rb}^+ + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{RbHCO}_3 + \text{OH}^-$, $2\text{CO}_3^{--} + 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons (\text{HCO}_3^-)_2 + 2\text{OH}^-$, $\text{CO}_3^{--} + 4\text{Rb}^+ + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons (\text{Rb}_4\text{HCO}_3)^{+++} + \text{OH}^-$, $\text{CO}_3^{--} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HCO}_3^- + \text{OH}^-$. (Bull. Soc. chim. France, Mém. [5] 14. 1046—48. Nov./Dez. 1947.) WESLY. 139

G. B. Clark und G. W. Akimow, Vielelektroden. Zum Teil polarisierte Systeme. Einfluß des Ohmschen Widerstandes auf die Polarisation binärer elektrochemischer Systeme. In Weiterführung einer früheren Arbeit (АКИМОВ u. СЛАВК, Доклады Академии Наук

СССР [Ber. Akad. Wiss. UdSSR] [N. S.] 58. [1947.] 1669) wird der Einfl. der OHMSchen Widerstände auf Polarisationsspannung u. -strom einer Cu-Zn-Kette in n. NaCl-Lsg. bestimmt u. ein graph. Verf. zur Auswertung der Messungen angegeben. In einer Tabelle sind die Werte für die anod. u. kathod. Polarisation der untersuchten Kette zusammengestellt. (Доклады Академии Наук СССР [Ber. Akad. Wiss. UdSSR] [N. S.] 58. 1973—76. 21/12. 1947. Akad. d. Wiss., Labor. für Legierungskorros.)

SACHSE. 140

Roger G. Bates, *Aktivitätskoeffizienten in wäßrigen Mischungen von Phosphaten mit Natriumchlorid, Natriumbromid und Natriumjodid und die pH-Werte von Phosphatpufferlösungen*. An Zellen mit H₂-u. Ag, AgBr, bzw. Ag, AgJ-Elektroden wurde bei 25° die EMK gemessen. Die Zellen enthielten als Elektrolyten wss. Mischungen von KH₂PO₄, Na₂HPO₄ gleicher Molalität u. NaBr bzw. NaJ, während NaJ in Molalitäten angewandt wurde, die das 1-; 0,5- u. 0,2fache von der der Phosphate betrug. Die Ionenstärken lagen zwischen 0,04 u. 0,25. Bei gegebener Ionenstärke wächst der Ausdruck für die Aktivitätskoeff. $f_{\text{H}_2\text{PO}_4} \cdot f_{\text{H}^+} / f_{\text{HPO}_4}$, wenn man bei gleichbleibender Konz. vom Chlorid zum Bromid, vom Bromid zum Jodid übergeht. Genaue pH-Werte für Phosphatpufferlsgg. mit u. ohne Fremdsalzzusätze können nur bei kleinen Ionenstärken gewonnen werden. (J. Res. nat. Bur. Standards 39. 411—17. Nov. 1947.)

E. G. HOFFMANN. 140

Ja. F. Meshenny, *Elektrodenpotentiale in nicht-wäßrigen Lösungen*. 2. Mitt. *Potentiale des Natriums und Kaliums in Äthylbromid*. (1. vgl. Журнал Физической Химии [J. physik. Chem.] 20. [1946.] 493.) Messungen der Elektrodenpotentiale des Na u. K im C₂H₅Br ergaben (bezogen auf die Kalomelektrode) für Na: —2,450 u. für K: —2,595 V, mithin positiver als die entsprechenden Werte in NH₃, C₆H₆NO₂ und H₂O. (Журнал Физической Химии [J. physik. Chem.] 21. 839—41. Juli 1947. Kiew, Lehrstuhl für Chemie des Kiewer Landw. Inst.)

HELMES. 140

T. I. Borissowa und M. A. Prosskurnin, *Die Bestimmung der Kapazität der Quecksilberelektrode in Lösungen von Chloriden, Bromiden und Jodiden mittels der Kommutatormethode*. Nach einer verbesserten Kommutatormeth. wurden Kapazitätmessungen für die Hg-Elektrode mit 1,10⁻¹, 10⁻², 10⁻³ nKCl- u. KBr-Lsgg. u. mit 1,10⁻¹, 10⁻², 10⁻³, 10⁻⁴, 10⁻⁵ nKJ-Lsg. durchgeführt. Der mit Wechselstrom festgestellte Effekt in starken Lsgg. von KCl, KBr u. KJ (die Existenz eines anod. Punktes der Nullladung u. des Anstiegs des anod. Zweiges bis zur anod. Polarisation, die zur Auflsg. des Hg führt) konnte bestätigt werden. Da Br⁻ u. J⁻ leichter deformierbar sind als Cl⁻, tritt der anod. Anstieg bei diesen Ionen früher ein als beim Cl⁻, wobei beim J⁻ das Maximum vollständig, beim Br⁻ teilweise verdeckt ist. (Журнал Физической Химии [J. physik. Chem.] 21. 463—67. 1947. Moskau, Physik.-Chem. Karpow-Inst., Labor. für Oberflächenscheinungen.)

HELMES. 140

P. D. Lukowzew, *Über den Wirkungsmechanismus der Kohle-Mangandioxyd-Elektrode*. Verwendung von H₂ an Stelle von O₂ in der Gasphase bei Abwesenheit von Pt ändert die Potentiale der MnO₂(I)-Graphit(II)-Elektrode u. ihrer Komponenten nicht, wenn eine 4n-Lsg. von NH₄Cl, pH = 5,5, benutzt wird. Wenn aber Pt in Berührung mit I oder II ist, beobachtet man beim Übergang von O₂ zu H₂ ein Sinken der Potentiale. Es wurden 3 Sorten I bei der Messung der Potentiale der I/II-Elektroden in 4n(NH₄)₂SO₄-Lsg. in Abhängigkeit vom pH des Elektrolyten verwendet. Das inaktive I hat im sauren Medium dasselbe stationäre Potential wie im alkalischen. Beim Entfernen der adsorbierten O₂-Schicht ist der Einfluß auf das Potential beim inaktiven I sowohl in sauren als auch in alkal. Medium größer als beim aktiven. Mn²⁺-Ionen zeigen nur beim inaktiven I in saurer Lsg. eine Wirkung auf das Potential. (Журнал Физической Химии [J. physik. Chem.] 21. 469—77. 1947. Mytischtschi, Inst. für Nachrichtenwesen des Landheeres.)

HELMES. 140

G. Ss. Woswidzenski, *Über den Mechanismus der elektrolytischen Abscheidung des Nickels*. 4. Mitt. *Elektrofällung von Nickel bei der direkten Einwirkung von atomarem Wasserstoff*. (3. vgl. C. 1947. E. 1973.) Zur Feststellung der direkten Rolle des Wasserstoffs bei der Elektrokristallisation von Metallen wurde die kathod. Polarisation einer Seite der in H₂SO₄ getauchten Fe-Plattenelektrode an deren anderen Seite im sauren Nickelsulfatbad sich die Elektrofällung vollzieht, untersucht. Je nach den Vers.-Bedingungen bildet der durch die Elektrode diffundierende atomare Wasserstoff H₂-Moll. oder aber er diffundiert in den Ni-Ndd. u. verursacht in demselben Strukturänderungen. Bei der Diffusion u. Aufnahme großer Mengen von atomarem H entstehen glänzende Niederschläge. Strukturänderungen des Nd. beweisen die Beteiligung des atomaren H. Bei erhöhter Polarisationsdauer steigen die Spannungen im Nd., so daß sogar Unterbrechungen auftreten. Durch die bei erhöhter Temp. beschleunigte H-Diffusion bildet sich an der gesamten Elektrode ein gleichmäßiger Niederschlag. Die Temp.-Erhöhung

begünstigt auch die Mol.- u. Blasen-Bldg., die auf der polarisierten Seite festgehalten werden. Das Haften der Glasbläschen wird durch Potentialerniedrigung begünstigt. Zugabe von die H-Sättigung der Elektrode fördernden Stoffen führt zur deutlichen Strukturänderung. Bei Zugabe des akt. SeO_2 entsteht auf der polarisierten u. auf der unpolarisierten Seite ein glänzender Niederschlag. Wird die Polarisationszeit auf 10 Min. herabgesetzt, so wird die Aktivatorwrkg. gestört. Auf der unpolarisierten Fläche entsteht eine grobkörnige Struktur. Wie zu erwarten, wird die Struktur des Ni-Nd. nicht verändert. (Журнал Прикладной Химии [J. appl. Chem.] 20. 1255 bis 1260. Dez. 1947. Kasan, Chem.-Technol. Inst., Lehrstuhl für anorgan. Chem.)

LEBTAG. 141

O. Kudra und Je. Gitman, *Über dichte und poröse kathodische Abscheidungen von Cadmium und Mangan*. In Lsgg. von Cd-Salzen treten an der Kathode 2 Zersetzungsspannungen auf, wobei bei der unteren dichtes u. bei der oberen poröses Cd abgeschieden wird. In 5%ig. Lsgg. von $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ändert sich bei gleichmäßiger Kathodenstromdichte das Zersetzungspotential von 2,1 auf 2,6 V unter sprunghaftem Wechsel der Abscheidungsform. Das 1. Potential ist unabhängig von der Konz. der Lsgg., das 2. wächst bei Verdünnung der Lsg. von 20 auf 0,62% von 2,44 auf 3,14 V. In Mn-Salz-Lsgg. wurden 3 Zersetzungspotentiale erhalten. Beim unteren tritt Bldg. von H_2S ein, beim mittleren wird dichtes, beim oberen poröses Mn gebildet. In 1%ig. Lsg. von $\text{MnSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ sind die entsprechenden Werte 1,8; 2,75; 3,21 V; in 0,15%ig. Lsg. von $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 1,75; 2,5; 3,0 V. Das Auftreten der porösen Form ist nicht der auflockernden Wrkg. von H_2 zuzuschreiben noch von der Bildungsgeschwindigkeit der Kristallisationszentren u. des Kristallwachstums abhängig, sondern auf Bldg. komplexer Kationen zurückzuführen. Die Ergebnisse wurden aus I-V-Kurven abgeleitet, die mit verschied. Kathodenstromdichten erhalten werden. (Журнал Прикладной Химии [J. appl. Chem.] 20. 605—12. Juli 1947.)

E. FÖRSTER. 141

M. Haissinsky, *Abscheidung von Polonium auf Quecksilber*. Hg absorbiert Po aus seinen Lsgg., wenn das Radioelement sich dort in ionisiertem u. nicht in koll. Zustand befindet. Dieser Vorgang entspricht der freiwilligen Abscheidung des Po auf Ag u. anderen festen Metallen. Die Versuchsanordnung wird im einzelnen beschrieben. (J. Chim. physique Physico-Chim. biol. 44. 197—98. 1947. Paris, Inst. du Radium.)

WESLY. 141

G. W. Akimow und G. B. Clark, *Teilweise polarisierte Systeme mit mehreren Elektroden. Untersuchung der anodischen und kathodischen Polarisation in binären elektrochemischen Systemen*. Es wird experimentell die Gesetzmäßigkeit der Stromverteilung in fl., mehrelektrod., galvan. Systemen untersucht. Es werden Cu-Zn-Elemente mit InNaCl im Elektrolyten verwendet u. zwei Elemente mit Anoden- u. Kathodenpolarisation in einer Brückenschaltung aufgestellt. Bei Vergrößerung der Stromstärke bei kathod. Polarisation ist das Potential vom n. Wert etwas nach der linken Seite versetzt. Am kathodenseitigen Ende wird der Strom vergrößert u. umgekehrt. Die Resultate stimmen mit der Berechnung gut überein. (Доклады Академии Наук СССР [Ber. Akad. Wiss. UdSSR] [N. S.] 58. 1669—72. 11/12. 1947. Inst. für physikal. Chem. der Akad. der Wiss. der UdSSR, Labor. für Korrosion der Legierungen.)

A. KUNZE. 142

G. W. Akimow und G. B. Clark, *Elektrischer Widerstand der polarisierten Elektrode*. Verss. an polarisiertem Zn-Cu in InNaCl -Lsg. ergaben, daß die bei einem äußeren Widerstand von 1Ω in ihrer Neigung stark divergierenden Kurven für den Stromdurchgang bei 50 u. noch mehr bei 500 Ohm in ihrem Verlauf ähnlicher werden. Die Anodenpolarisation verändert bei geringem äußeren Widerstand fast linear die Stromstärke im Anodenteil (Zn), während an Cu die Stromstärke fast unverändert bleibt. Ähnliches gilt für die kathod. Polarisation. Die Ergebnisse werden theoret. gedeutet. (Доклады Академии Наук СССР [Ber. Akad. Wiss. UdSSR] [N. S.] 58. 819—22. 11/11. 1947. Inst. für physikal. Chem. der Akad. der Wiss. der UdSSR, Labor. für Korrosion der Legierungen.)

E. FÖRSTER. 142

V. Caglioti, G. Sartori und P. Silvestroni, *Elektrochemische Untersuchungen über die Nickel-Cyan-Komplexe*. Aus dem polarograph. Verhalten der Ionen $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^-$ u. $[\text{Ni}(\text{CN})_5]^{2-}$ wurden die Red.- u. Oxydationspotentiale bestimmt. Weiter ergaben sich einige Aussagen über die Stabilität der Ionen. (Proc. XI. int. Congr. pure appl. Chem., London 1. 31—34. 1947. Rom, C. N. R., Centro di Chim. Gen. und Univ., Ist. Chim.)

H. C. WOLF. 142

A. Hickling und J. E. Spice, *Das anodische Verhalten von Metallen*. 3. Mitt. Nickel. (2. vgl. Trans. Faraday Soc. 42. [1946.] 518.) Das anfängliche Anwachsen der anod. Polarisation wird unter verschied. Bedingungen mit Hilfe eines Kathodenstrahlscillo-

graphen untersucht. In alkal. Lsgg. bestehen zwei Hauptstadien, die der Aufladung der Doppelschicht u. der Abscheidung von O₂ an der Elektrode entsprechen, die hier zur Bldg. von Ni₂O₃ führt, wie die Übereinstimmung des in diesem Stadium gemessenen Potentials mit dem reinen Ni-Ni₂O₃-Potential in den verschied. Lsgg. zeigt. Änderungen der Stromdichte oder der Temp. oder anod. Vorbehandlung unterhalb des zur Ni₂O₃-Bldg. erforderlichen Potentials haben keinen oder nur geringen Einfl. auf die Form der Oscillogramme. Eine kurze Überschlagsrechnung zeigt, daß die passivierende Ni₂O₃-Schicht wesentlich dicker als ein Mol. ist. In Pufferlsgg. (pH 5—10) kann die Nickelanode durch die prim. Bldg. eines wenig lösl. Salzfilms passiv werden, worauf Oxydbldg. folgen kann, wenn der Film porös ist. In sauren Lsgg. hängt das Verh. von der Ggw. oder Abwesenheit eines Schutzfilms — je nach der Vorbehandlung der Elektrode — ab. (Trans. Faraday Soc. 43. 762—69. Nov./Dez. 1947. Liverpool, Univ., Dep. of Inorganic and Physic. Chem.) GABRIELE GÜNTHER. 142

A₄. Thermodynamik. Thermochemie.

I. Prigogine, Bemerkung zum Onsager'schen Reziprozitätsprinzip und zur Verkopplung chemischer Reaktionen. Vf. leitet zu den Transformationsformeln zwischen den Affinitäten (Rk.-Arbeiten) A_0 u. A'_0 , bzw. den Rk.-Geschwindigkeiten v_0 u. v'_0 , nach DE DONDER auch die Transformationsformel zwischen den Rk.-Leitkoeffizienten a_{0i} u. a'_{0i} ab. Mit deren Hilfe läßt sich leicht zeigen, daß das Prinzip von ONSAGER (Phys. Rev. 37. [1931.] 405, 38. [1931.] 161; I. PRIGOGINE u. R. DEFAY, Thermodynamique chimique conformément aux méthodes de GIBBS et DE DONDER, Liège, éd. Desoer, Bd. III, 1947 im Druck), wonach die Rk.-Leitkoeff. a_{0i} den Gl. $a_{0i} = a_{i0}$ gehorchen, gegenüber der Wandlung eines Rk.-Gleichungssystems in ein ihm äquivalentes invariant ist, d. h. wenn das ursprüngliche Syst. das ONSAGERSCHE Prinzip $a_{0i} = a_{i0}$ befolgt, gehorcht auch jedes abgeleitete Rk.-Syst. den Gleichungen $a'_{0i} = a'_{i0}$, nach ONSAGER. Weiterhin untersucht Vf. die Möglichkeit, ein gegebenes Rk.-Gleichungssystem in ein äquivalentes zu verwandeln, dessen wechselseitige Rk.-Leitkoeff., d. h. Rk.-Leitkoeff. mit gemischten Indizes $a'_{0i} = 0$ verschwinden, was soviel bedeutet, daß man Beziehungen allein zwischen den v'_0 u. den zugehörigen A'_0 , hat. Am Beispiel eines Syst. von nur $r = 2$ Rk.-Gleichungen, das dem ONSAGERSCHEN Prinzip gehorcht, wird die Bedingungsformel der geeigneten Transformation in ein Syst. aufgestellt, dessen Rk.-Leitkoeff. $a'_{12} = a'_{21} = 0$ ist. Es gibt dann u. nur dann unendlich viele solcher Transformationen u. also keine unaufhebbare Verknüpfung der Rk.-Gleichungen bzw. zwischen Rk.-Geschwindigkeiten u. Affinitäten fremder Rkk., wenn die drei Funktionen $a_{11}(p, T)$, $a_{12}(p, T)$, $a_{22}(p, T)$ von Druck u. Temp. nicht alle unabhängig voneinander sind. Sind diese Funktionen alle drei voneinander unabhängig, so besteht eine echte Verknüpfung zwischen den Rkk., andernfalls lassen sich scheinbare Verknüpfungen von solchen immanenten Verknüpfungen in äquivalenten Rk.-Gleichungssystemen nach der angegebenen Meth. unterscheiden. (Bull. Cl. Sci., Acad. roy. Belgique 32. 30—35. 1946, ausgegeb. 1947. Brüssel, Univ. libre, Fac. des Sci.)

v. EICHBORN. 146

Joseph E. Mayer, Integralgleichungen zwischen Verteilungsfunktionen von Molekülen. Mit der Meth. der Matrizen- u. Variationsrechnung hat Vf. Integralgleichungen der Veränderungen der Potentiale der Durchschnittskraft zwischen den Moll. eines Syst. mit 2 verschied. DD. oder Aktivitäten abgeleitet. Sie gestatten die Berechnung der Veränderung der thermodynam. Eigg. oder der Veränderung in der Raumverteilung der Moll. im fl. oder kristallinen Zustand, wenn entweder die Temp. variiert wird, oder wenn ein Wechsel des gegenseitigen Potentials zwischen den Moll. angenommen wird. Die Gleichungen erscheinen in Matrixform. Die Matrixelemente sind Kombinationen der Verteilungsfunktionen der Moleküle. Die Matrix nähert sich der Einheitsmatrix in dem Maße, wie die Aktivitätsdifferenz gegen Null geht. Die Matrix, die von der Aktivität α zu der Aktivität β überführt, ist reziprok zu der Matrix mit der entgegengesetzten Wirkung. Die Arbeit enthält eine Menge wichtiger Folgerungen über Aktivität, freie Energie, Potentialveränderungen usw. (J. chem. Physics 15. 187—201. April 1947. Chicago, Ill., Univ., Inst. of Nuclear Studies.) LIERMANN. 146

Domingo Maturo, Das chemische Potential und die Grundlagen der Thermodynamik. Die Grundgleichungen der Thermodynamik führen in der Formulierung $F = RT \cdot \log A + F_0(T)$ mit $A = P, f$ oder a zu einem Grenzwert (für $p \rightarrow 0$) $F = -\infty$, der offenbar sinnwidrig ist. Unter Verwendung des GIBBSschen chem. Potentials φ wird gezeigt, daß der Grenzwert tatsächlich null sein muß u. daß die Funktionen $\Phi(m_1)$ u. $\psi(m_1)$ (mit $\Phi = m_1 \varphi_1 + m_2 \varphi_2 + \dots + m_c \varphi_c$; $m = M.$; $\psi = \Phi - m_1 \varphi_1$) nicht nur einen gemeinsamen Grenzwert haben, sondern daß auch an diesem Punkt ihre Tan-

genten zusammenfallen, also: $\Phi > 0$; $(\partial^2\Phi/\partial m_1) > 0$; $(\partial\Phi/\partial m_1) > 0$; $\psi > 0$; $(\partial^2\psi/\partial m_1) < 0$; $(\partial\psi/\partial m_1) < 0$. (Rev. Fac. Quím. ind. agric., Santa Fe, Argentina 15 u. 16. 5—21. 1946/47.)

R. K. MÜLLER. 146

Vladimir Kourganoff, *Über die Lösung des Problems der Modell-Atmosphäre, wobei der Absorptionskoeffizient eine beliebige Funktion der Frequenz ist.* Das Problem wird nach der Variationsmeth. behandelt. Eine Beziehung für das Temperaturfeld ist angegeben. (C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 225. 1124—26. 10/12. 1947.)

WIEDEMANN. 146

Lawton M. Hartman, *Thermisches Analogon der Hochfrequenzelektronenverteilung.* Wenn zwischen Elektronen u. Gasmoll. nur elastische Zusammenstöße auftreten, kann der isotrope Teil der Verteilungsfunktion unter einem Hochfrequenzfeld unter geeigneten Bedingungen durch eine Maxwell'sche Funktion bei einer effektiven Temp. T' approximiert werden, die durch die Feldstärke u. die Frequenz bestimmt wird u. sich von der Gastemp. T unterscheidet. Entsprechend gilt für nichtelast. Zusammenstöße: wenn die Periode des Feldes viel kleiner ist als die mittlere freie Zeit des Elektrons, dann ist der isotrope Teil der Verteilungsfunktion immer ident. mit der Verteilungsfunktion in einem feldfreien Gas, dessen Temp. T' ist. Danach wurde die Verteilungsfunktion für den Fall eines einzelnen Typs von nichtelast. Zusammentreffen erhalten, u. zwar unter Annahme eines linearen Wirkungsquerschnitts. Physic. Rev. [2] 71. 469. 1/4. 1947. Yale Univ. GOTTFRIED. 146

S. F. Tschuchanow, *Die Intensivierung des konvektiven Wärmeaustausches durch künstliche Turbulenzerzeugung in der Grenzschicht.* Es wird die Verstärkung des konvektiven Wärmeaustausches durch künstliche Turbulenzerzeugung in der Grenzschicht behandelt, die sich bei Kleinhaltung der entsprechenden REYNOLDSschen Zahlen u. bei zweckentsprechender Formgebung der Austauschkörper errechnen läßt. Behandlung einiger typ. Fälle (Zylinder, PRANDTLs Ring, Kugeln). (Доклады Академии Наук СССР [Ber. Akad. Wiss. UdSSR] [N. S.] 57. 35—38. 1/7. 1947.) v. WILPERT. 147

Marc Foëx, *Über die Geschwindigkeit des AnwachSENS der scheinbaren Dichte von Thoriumoxyd als Funktion der Temperatur.* Es wurde beobachtet, daß ein komprimiertes Aggregat von Thoriumoxyd (I), gewonnen durch Dehydratation von Thoriumoxydhydrat bei 150°, beim Erhitzen eine beträchtliche Kontraktion erfährt u. die D. des Prod. etwa doppelt so groß wie die des Ausgangsmaterials wird. Die Geschwindigkeit dieses Kontraktionsvorganges wurde durch Best. der scheinbaren DD. δ von Proben bei verschied. Temp. in Abhängigkeit von der Zeit bestimmt. Zwischen δ u. der Temp. besteht die Beziehung $\log d\delta/dt = \log a = -1/T \log b$, worin a u. b Konstanten sind, die von der D. des Prod. abhängen. δ variierte zwischen 6,88 u. 9,72 u. die Neigungen der Geraden für obige Gleichung ist bei größeren δ (= höherer Temp.) steiler. Röntgenunters. ergaben, daß die Dimension der Kristallite in den Ausgangsprod. $< 50 \text{ \AA}$ ist, während sie nach dem Erhitzen auf $1000^\circ > 1000 \text{ \AA}$ sind. (C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 225. 1149—51. 10/12. 1947.) NÖTH. 148

B. Souček, *Die Oberflächenspannung von Elementen.* Die Oberflächenspannung von 51 Elementen wurde aus deren Atomparachoren berechnet. Die gewonnenen Werte stehen in direkter Beziehung mit der Atomzahl des Elementes u. wachsen mit abnehmendem Atomvolumen. Die period. Wiederholung der Oberflächenspannungswerte hängt mit der Elektronenverteilung in den äußeren Sphären der Atome zusammen. Auf Grund des regelmäßigen Verlaufes dieser Werte wurde die Größe dieser Konstanten für weitere 16 Elemente schätzungsweise bestimmt. (Chem. Listy Vědu Průmysl 41. 81—89. April 1947. Ústav prac. lékařství, Praha.)

O. KNESSL/Prag. 148

Klaus Clusius und Gerhard Wolf, *Ergebnisse der Tieftemperaturforschung.* 4. Mitt. *Molwärmen, Umwandlungs- und Schmelzwärmen sowie Entropien von DCl, DBr und DJ.* (3. vgl. C. 1947. 1739.) Die kalor. Eigg. von DCl, DBr u. DJ zwischen 15° absol. u. dem Kp. werden in einem Goldkalorimeter untersucht. Die Deuteriohalogenide werden bequem durch Umsetzung geeigneter Halogenide mit Schwerem Wasser gewonnen. Es ergeben sich für das „normale“ Verh. der deuterierten gegenüber den leichten Verb. folgende Regeln: a) Die Molwärme der D-Verb. liegt an entsprechenden Stellen der Molwärmenkurve im festen u. fl. Zustand höher. b) Die Schmelztemp. der D-Verb. liegt um einige Zehntelgrade tiefer, ihre Schmelzwärme ist um einige cal kleiner. c) Der Tripelpunktsdruck der D-Verb. ist 5 bis 15% kleiner. d) Die Umwandlungstemp. liegen bei den D-Verbb. einige Grade höher, die Umwandlungswärmen sind um etwa 10% größer. Das auffallendste Ergebnis, daß HBr drei, DBr dagegen nur zwei Umwandlungspunkte zeigt, wurde von Vff. bereits eingehend erörtert (vgl. C. 1947. 174). Ein Vgl. der kalor. mit den statist. Entropien von DBr u. DJ bei einer Atm. Druck am Kp. zeigt gute Übereinstimmung. Bei DCl kann die Berechnung

mangels der Kenntnis seiner Verdampfungswärme u. der genauen Lage des Kp. noch nicht zu Ende geführt werden. (Z. Naturforsch. 2a. 495—504. Sept. 1947. Univ. München, Phys.-chem. Inst.) SCHÖNE. 149

O. K. Rice, *Über das Verhalten reiner Substanzen in der Nähe des kritischen Punktes.* Die Unters. wird mit rein thermodynam. Methoden durchgeführt. Das mit dem Experiment übereinstimmende Ergebnis ist die Ggw. eines horizontalen Teiles der Isotherme T_m bei der höchsten Temp., bei der noch ein Miniskus existiert. Oberhalb T_m ist ein krit. Gebiet, in welchem ein Übergang Dampf-Fl. in einem endlichen Vol.-Bereich stattfindet, wo aber die Isothermen eine endliche Neigung haben. Das steht im Widerspruch zu den Schlüssen von HARRISON u. MAYER (C. 1938. I. 4295) auf Grund ihrer statist. Theorie der Kondensation. (J. chem. Physics 15. 314—32. Mai 1947. Chapel Hill, North Carolina; Univ.) LINDBERG. 150

Raymond Lautié, *Über das Molekularvolumen der Dämpfe.* (Vgl. C. 1947. E. 334.) Bei gleichen Drucken weichen die Mol.-Voll. V_1 u. V_2 von 2 n. Dämpfen linear voneinander ab: $V_2 = B + aV_1$. Der Winkelkoeff. gilt von den absol. Kp.-Tempp. an. Diese Beziehung gestattet die Berechnung der Mol.-M. eines Dampfes, wenn man die Mol.-M. des Bezugdampfes kennt. (Bull. Soc. chim. France, Mém. [5] 14. 503—08. Mai/Juni 1947.) WESLY. 150

Matts Bäckström, *Eine besondere thermodynamische Analogie.* Vf. zeigt, daß zwischen der von EINSTEIN auf Grund der Quantentheorie abgeleiteten Formel für C_v von einatomigen Feststoffen u. einer anderen Formel, die den Temp.-Verlauf bei einem Wärmeaustauschvorgang wiedergibt, eine überraschende Analogie besteht. Die innere Energie von Feststoffen entspricht der Minimum-Temperaturdifferenz eines Wärmeaustausches zwischen der „Mehrenergie“-Temp. der Moll. u. der „Gleichgewichts“-Temp., u. die spezif. Wärme entspricht der Änderung dieser Temp.-Differenz mit der mittleren Temp.-Differenz dieses Wärmeaustausches, wenn die maximale Differenz dieser Mehrergetemp. des Molekülsyst. während dieser Änderung konstant bleibt. (Vgl. Proc. Roy. Swedish Inst. Engng. Res. Nr. 155.) (Kungl. Tekn. Högskolas Handl. 1947. 1—12.) CRAMER. 151

Paul W. Huber und Arthur Kantrowitz, *Messungen der Wärmekapazitätsverzögerung in verschiedenen Gasen.* Die Stoßrohrmeth. zur Messung der Relaxationszeiten für den Übergang der mol. Energie von den translator. auf die inneren Freiheitsgrade nach KANTROWITZ (C. 1946. I. 435) wurde auf eine Reihe von Gasen zur Messung von Relaxationszeiten, die mit akust. Methoden quantitativ schwer zu messen sind, angewandt. Die gemessenen Relaxationszeiten der Schwingungsenergie von H_2O , N_2 , N_2 durch H_2O aktiviert u. CCl_2F_2 werden angegeben. Die Ggw. einer meßbaren Verzögerung in der Einstellung der Rotationswärmekapazität von H_2 wurde bestätigt u. die Relaxationszeit gemessen. (J. chem. Physics 15. 275—84. Mai 1947. Langley Field, Va., Nat. Advisory Committee for Aeronautics.) LINDBERG. 151

D. Faggiani, *Die thermodynamischen Funktionen der zweiatomigen Gase bei hoher Temperatur.* (Vgl. C. 1942. II. 2242.) Für die Differenz zwischen der Enthalpie I_T eines 2-atomigen Gases bei der Temp. T u. I_0 beim absol. Nullpunkt wird unter Verwendung der Enthalpie I_{T_0} bei einer Bezugstemp. T_0 wird die Formel gegeben: $I_T - I_0 = I_{T_0} - I_0 + \alpha (T \ln T - T_0 \ln T_0)$ (cal/Mol) oder, wenn $K = I_{T_0} - I_0 - \alpha T_0 \ln T_0$ gesetzt wird, $I_T - I_0 = K + \alpha T \ln T$. Für $T_0 = 273,16^\circ$ (298,16°) absol. Temp. ergeben sich für α folgende Werte: H_2 0,944 (0,943); O_2 1,048 (1,048); N_2 0,995 (0,993); CO 1,002 (1,002); NO 1,022 (1,021); Luft 1,006 (1,004). Mit diesen Werten beträgt die Abweichung zwischen 300 u. 3000° K im Mittel maximal 0,34% für das thermodynam. Potential $G = U - TS + RT = U_0 + I_T - TS$, wobei für K folgende Werte gesetzt werden: H_2 421; O_2 290; N_2 385,5; CO 370; NO 465; Luft 366 ($T_0 = 298,16^\circ$). (Rend. Ist. lombardo Sci. Lettere, Cl. Sci. mat. natur.) 80 ([3.] 11). 18—26. 1947.) R. K. MÜLLER. 154

J. H. Hildebrand, *Die Entropie einer Lösung von Molekülen verschiedener Größe.* Vf. entwickelt einen Ausdruck für die Entropie einer Mischung von 2 Fl., deren Moll. verschied. Größe besitzen. Vf. kann speziellere Annahmen über das Gittergefüge vermeiden u. beschränkt sich nicht auf linear gebaute Polymere. Unter einigen vereinfachenden Annahmen ergibt sich die von anderen Autoren erhaltene Form mit den obigen Einschränkungen. Die Summe der tatsächlichen geometr. Voll. von je $6 \cdot 10^{23}$ Moll. läßt sich experimentell bestimmen. (J. chem. Physics 15. 225—28. Mai 1947. Berkeley, Calif., Univ., Dep. of Chem.) SPEER. 154

J. H. Hildebrand und T. S. Gilman, *Bemerkungen zur Hildebrandregel.* (Vgl. vorst. Ref.) Nach der HILDEBRAND-Regel sollten n. Fl. bei der Temp., bei der ihre Dämpfe das gleiche Molvol. haben, auch die gleiche Verdampfungsentropie besitzen. Nach PITZER trifft dies für Fl., die dem Theorem der übereinstimmenden Zustände gehor-

chen, dagegen für die Temp. zu, bei der das Verhältnis von Fl.- zu Dampfvol. gleich ist. Vff. zeigen am Beispiel von 2 Fl. mit verschied. Molvol., daß die HILDEBRAND-Regel genauer ist, da in der Annahme eines radialen Zentralfeldes für polyatomare Moll. eine unzulässige Vereinfachung liegt. (J. chem. Physics 15. 229—31. Mai 1947. Berkeley, Calif., Univ., Dep. of Chem.)

Domingo Maturo, *Das Theorem von Clausius und die Energetik*. Aus $U = U(S, V, x_1, \dots, x_c)$ wird abgeleitet $dU = TdS - PdV + \sum X_c dx_c$. Da nun $dU = dQ - d\tau - dw_c$, ergibt sich $dQ \leq TdS$; $d\tau \leq PdV$; $dw_c \leq \sum X_c dx_c$, eine Verallgemeinerung des Theorems von CLAUSIUS für jede Energieform. Der zweite Hauptsatz läßt sich in der Gleichung $dU \leq TdS - PdV + \sum X_c dx_c$ ausdrücken, wobei das Gleichheitszeichen für reversible Fälle gilt. Die durch ein Syst. in einem Prozeß in irgendeiner Form geleistete Arbeit ist also höchstens gleich der entsprechenden reversiblen Arbeit. Bei irreversibel umwandelbaren Systemen tritt die Umwandlung ein, für die $-dU/dt$ den höchsten Wert hat, entsprechend dem OSTWALDSCHEN Prinzip, also diejenige mit der größten Geschwindigkeit der Energiezerstreuung. Aus diesen Prinzipien läßt sich ableiten, daß das chem. Potential immer positiv ist. (Rev. Fac. Quim. ind. agric., Santa Fe, Argentina 15 u. 16. 35—47. 1946/47.)

SPEER. 164

R. K. MÜLLER. 154

W. A. Kirejew, *Entropie der Chromate des Natriums, Kaliums, Ammoniums und Quecksilbers unter Standardbedingungen*. Nach dem Verf. des Vergleichens werden zuerst die Werte für die atomare Entropie des Zusammentritts ΔS^\ddagger für Na', K', Ag', Hg', NH₄' mit SO₄' u. CrO₄' ermittelt, sodann daraus die Werte für S₂₉₈ u. ΔS_f (in Klammern) wie folgt bestimmt: Na₂CrO₄ 39,8 ± 2,0 (—88,4); K₂CrO₄ 46,2 ± 2,0 (—87,4); Hg₂CrO₄ 52,2 ± 2,0 (—88,6); (NH₄)₂CrO₄ 156,7 ± 2,0 (—117,82). Die Werte für S₂₉₈ sind bei Standardbedingungen für die Salze in krist. Zustand zu verstehen. Für die freie Energie ΔF_f (Bldg. aus den Elementen) ergeben sich für Na₂CrO₄: —293,45; K₂CrO₄: —307,35 kcal/Mol. (Журнал Общей Химии [J. allg. Chem.] 17 (79). 1229—30. Juli 1947. Moskau, Ingenieur-ökonom. Ordshonikidse-Inst., Lehrstuhl für Chem.)

v. WILPERT. 154

N. M. Tarassowa, *Die Schmelzbarkeit des ternären Systems CdCl₂—KCl—PbCl₂*. (Vgl. C. 1947. E. 1424.) Im Syst. CdCl₂—KCl—PbCl₂ wurden 7 Kristallisationsfelder festgestellt, von denen 3 die Felder reiner Komponenten u. 4 die von bin. Verb. sind. Tern. Verb. wurden nicht wahrgenommen. Zus. u. E. von 5 Tripelpunkten, davon 2 eutekt. u. 3 Übergangspunkten, wurden festgestellt. Der niedrigste E. ist 320°. Der untere trapezförmige Teil des tern. Diagrammes kann als reziprokes Salzpaar CdCl₂ + 2 PbCl₂ · KCl ⇌ CdCl₂ · KCl + 2 PbCl₂ gedeutet werden. (Журнал Физической Химии [J. physik. Chem.] 21. 487—502. 1947. Woronesh, Univ., Lehrstuhl für anorgan. Chem.)

HELMS. 155

Antonino Giacalone, *Gesamte Oberflächenenergie und Verdampfungswärme*. 4. Mitt. *Thermodynamische Bestimmung der Verdampfungswärme aus dem Dampfdruck*. (3. vgl. Gazz. chim. ital. 77. [1947.] 88.) Nach der Gleichung von GIBBS-HELMHOLTZ (GH) läßt sich die mol. Verdampfungswärme λ aus dem Dampfdruck p u. der mol. Entropie der Grundreaktion S₀ berechnen: $\lambda = -RT \ln p + TS_0$. Die Integration der CLAUSIUS-CLAPEYRON-Gleichung $(CC) R \ln (p_2/p_1) = S_{T_1} - S_{T_2}$ ist nicht korrekt, da sie p nicht berücksichtigt. Die Anwendung von GH ist also der von CC vorzuziehen. Es zeigt sich, daß λ keine homogene Wärmemenge ist, sondern eine heterogene Größe, wobei ein Teil mit steigender Temp. ab-, der andere zunimmt. Die Anwendung von GH auf eine Umwandlung im homogenen oder heterogenen Syst. muß zur Unabhängigkeit der gesamten Umwandlungsenergie von der Temp. führen. (Gazz. chim. ital. 77. 438—43. Okt.—Nov. 1947. Catania, Univ., Ist. di chim.-fis.) R. K. MÜLLER. 155

Antonino Giacalone, *Gesamte Oberflächenenergie und Verdampfungswärme*. 5. Mitt. *Genau Bestimmung der Verdampfungswärme aus der Oberflächenenergie*. (4. vgl. vorst. Ref.) Unter Berücksichtigung der Unabhängigkeit von der Temp. ergibt sich für die gesamte mol. Oberflächenenergie (äquivalent der mol. Verdampfungswärme) die Gleichung $E_{SM} = \lambda_S = 3 N_A^{1/3} V_M^{2/3} \gamma + 3 N_A^{1/3} T (\partial v_M^{2/3} \gamma / \partial T)_p$ (N_A, V_M, γ vgl. nachst. Ref.). In dieser Gleichung kommt die Symmetrie der (im 1. Ausdruck des 2. Gliedes enthaltenen) freien Energie u. der gebundenen Energie (2. Ausdruck des 2. Gliedes) genau zum Ausdruck, da bei steigender Temp. die erstere um genau ebensoviel abnimmt wie die letztere zunimmt. In einer Tabelle wird für Bzl. im Temperaturgebiet 0° K bis 561,7° K die Konstanz von λ_S (7317 cal) nachgewiesen. (Gazz. chim. ital. 77. 443—47. Okt.—Nov. 1947.) R. K. MÜLLER. 155

Antonino Giacalone, *Gesamte Oberflächenenergie und Verdampfungswärme*. 6. Mitt. *Bestimmung des Dampfdrucks aus der Oberflächenspannung und umgekehrt*. (5. vgl. vorst. Ref.) Wenn p_k der krit. Druck, p der Dampfdruck bei der Temp. T, N_A die

AVOGADROSche Zahl, V_M das Mol.-Vol. u. γ die Oberflächenspannung ist, dann gilt bei einer nicht-assozierten Fl. $RT \ln(p_k/p) = 3 N_A^{1/3} V_M^{2/3} \gamma$. In Tabellen für CCl_4 u. Bzl. wird gezeigt, daß der Mittelwert von $RT \ln(p_k/p)/(T_k - T)$ dem konstanten Wert von $N_A^{1/3} V_M^{2/3} \gamma/(T_k - T)$ sehr nahekommt. Man kann daher aus der Beziehung $RT \ln(p_k/p) = \lambda - ST$ ($S = \text{mol. Entropie}$) die mol. Verdampfungswärme λ mit annähernd derselben Genauigkeit berechnen wie aus γ u. erhält dabei einen von der Temp. unabhängigen Wert. (Gazz. chim. ital. 77. 448—51. Okt.—Nov. 1947.)

R. K. MÜLLER. 155

K. B. Jatzimirski, *Die thermochemischen Radien der Ionen und die Bildungswärmen der Salze*. Nach KAPUSSTINSKI (Журнал Физической Химии [J. physik. Chem.] 13. [1943. 4]97) wurden die thermochem. Radien u. Bildungswärmen von NH_2^- , OH^- , NO_2^- , $HCOO^-$, CH_3COO^- , HCO_3^- , CN^- , NO_3^- , HS^- , CNS^- u. ClO_3^- berechnet. Die daraus berechneten Bildungswärmen von 110 Salzen zeigten in den weitaus meisten Fällen eine Abweichung von höchstens ± 3 kcal von den experimentell bekannten Werten. Die berechneten Bldg.-Wärmen von $[Me(NH_3)_6] Hal_x$ ($Hal = Cl, Br$ oder J , $Me = Ni, Co, Fe, Zn, Mn, Cd, Mg$ oder Cu) stimmten mit den Werten von BILTZ, KLATTE u. RAHLFS (Z. anorg. allg. Chem. 166. [1927.] 345) in allen Fällen überein. Experimentell wurden die Lösungs- u. Bildungswärmen von $RbCNS$ (I) $[Mg(H_2O)_6]Br$ (II), $[Ni(NH_3)_6(ClO_3)_2]$, $Sr(ClO_3)_2$, $[Ni(H_2O)_6](ClO_3)_2$, CHC_3OOLi u. $HCOOLi$ bestimmt. Die Bildungswärmen von I u. II weichen von den Werten bei BICHOWSKY u. ROSSINI ab. Bei den Li-Salzen zeigten die berechneten u. experimentellen Werte starke Abweichungen voneinander. Daraus ist zu schließen, daß die angewandte Meth. nur für solche Salze gilt, deren Ionen einen Radius größer als 1 Å besitzen. (Известия Академии Наук СССР, Отделение Химических Наук [Bull. Acad. Sci. URSS, Cl. Sci. chim.] 1947. 453—57. Sept./Okt. Akad. der Wiss. der UdSSR, Kurnakow-Inst. für allg. u. anorgan. Chem.)

v. WILPERT. 156

A. F. Kapusstinski und **M. Ss. Stachanowa**, *Die Bildungswärme von Berylliumcarbonat*. Das der Formel $BeCO_3 \cdot 3 Be(OH)_2 \cdot BeO$ entsprechende Ausgangsprod. verliert bei 150° im 6std. N_2 -Strom das ganze Kristallw. u. geht in $BeCO_3 \cdot 4BeO$ über. Die therm. Dissoziation ergibt für $BeO + CO_2 = BeCO_3$ $\Delta H_{298} = -5,6$ kcal; die Bildungs-Wärme von $BeCO_3$ aus den Elementen ergibt sich unter Normalbedingungen zu $\Delta H_{298} = -235$ kcal. (Доклады Академии Наук СССР [Ber. Akad. Wiss. UdSSR] [N. S.] 57. 575—77. 21/8. 1947. Moskau, Chem.-Technol.-Mendelejew-Inst.)

AMBERGER. 156

H. D. Hagstrum, *Über die Dissoziationsenergie von CO*. Ausführliche Darst. vgl. C. 1948. II. 1035; vgl. auch C. 1948. I. 1275. (Physic. Rev. [2] 71. 376—77. 15/3. 1947. Murray Hill, N. J., Bell Telephone Labors.)

STAHL. 156

Joseph Weiss, *Die Elektronenaffinität von ClO*. (Vgl. C. 1948. I. 15 u. C. 1947. E. 3.). Die Summe aus Elektronenaffinität $[E(ClO)]$ u. Hydratationswärme $[S(ClO^-)]$ beträgt, berechnet aus photochem. Unterss. über Hypochlorite in Lsg., wahrscheinlich nur 105 kcal. — Unter Verwendung des von GOODEVE, MARSH (C. 1939. II. 3952) ermittelten Wertes von 67 kcal/Mol für die Dissoziations-Energie des ClO ergibt an Stelle des früher angegebenen Wertes (C. 1948. I. 842) unter der Annahme, daß $S(ClO^-) \sim 60$ kcal beträgt für $E(ClO) \sim 68$ kcal. (Nature [London] 160. 717. 22/11. 1947. Newcastle-upon-Tyne 1, Univ. of Durham, King's Coll.)

E. HOFFMANN. 156

M. Sch. Gelfman, *Bildungswärme und Wärmekapazität von Nitrooleum*. Vgl. bestimmt experimentell die beim Zusammenmischen von hochprozentigem Oleum mit HNO_3 auftretenden Wärmemengen u. die spezif. Wärmen dieser Gemische. Auf Grund der ermittelten Daten wurden die Bldg.-Wärmen von Nitrooleum verschied. Zus., die Absorptionswärme von SO_3 durch Nitrooleum, die Mischungswärmen von SO_3 mit HNO_3 u. die Wärmeeffekte für die Rkk. $2SO_3 + HNO_3 = HNO_3 \cdot 2SO_3$ (20 100 cal/Mol) bzw. $3SO_3 + 2HNO_3 = 2HNO_3 \cdot 3SO_3$ (~ 15000 cal/Mol) berechnet. Es wird gezeigt, daß der Maximalwert für die Mischungswärme dem stöchiometr. Verhältnis von SO_3 u. HNO_3 entspricht. Für die Mischungswärme von 96,5% SO_3 u. 3,5% HNO_3 wurde der Wert von 10,8 cal ermittelt. Die erhaltenen Daten ermöglichen es, die Berechnung des gesamten Wärmeumsatzes für die Absorption von SO_3 während des Darst.-Prozesses von Nitrooleum durchzuführen. (Журнал Прикладной Химии [J. appl. Chem.] 20. 762—68. Aug. 1947. Nowotscherkask, Ordshonikidse-Industrieinst.)

E. WILP. 156

Heinrich Mache, *Unselbständige Flammen und ihre Zündung*. Unselbständige Flammen bilden sich bei Zündung unterhalb oder oberhalb des Zündbereiches, also für gasärmste u. gasreichste Mischungen. Sie erlöschen nach Aufhören der Zündung. Unters. u. Beschreibung unselbständiger Flammen von Leuchtgas-Luft-Propan-Luft-Gemischen unterhalb u. oberhalb des Zündbereiches bei therm. u. elektr. Zündung.

Das benutzte Kreuzrohr, bestehend aus zwei verstellbaren Elektroden, die senkrecht zur Achse in das das Brennrohr u. den austretenden Strahl umgebende Glasrohr hineinragen, erwies sich als bes. gut geeignet zur Unters. der Wrkg. der verschied. Variablen auf die Zündfähigkeit des Gasmisches. (S.-B. Akad. Wiss. Wien, math.-naturwiss. Kl., Abt. IIa 155. 205—20. 1947. Wien.) LINDBERG. 157

K. O. Friedrichs, Über die Bestimmung der die Reaktionsfronten einschließenden Gasströmungen. Die Best. der ein-dimensionalen eine diskontinuierliche Front einschließenden Strömung hängt von der Natur des Rk.-Prozesses ab. Eine harte Detonation zeitigt das gleiche Ergebnis wie eine Stoßfront, während weiche Detonationen oder Entflammungen nicht auf der Basis der drei zusammenhängenden Gesetze bestimmbare Ergebnisse liefern. Der innere Mechanismus der Rk.-Prozesse wird unter stark idealisierten Annahmen in Rechnung gesetzt, so daß die CHAPMAN-JOUQUET-Hypothese unter Einschluß der von NEUMANN's als Spezialfall gerechtfertigt wird. (Physic. Rev. [2] 72. 171. 15/7. 1947. New York Univ.) SCHWARZHANS. 157

W. K. Bobolew, Über die Grenzdurchmesser von Ladungen chemisch gleichartiger Sprengstoffe. Vf. bestimmte den „Grenzdurchmesser“ für die Fortpflanzung der Detonation bei Sprengstoffen in Abhängigkeit von der Korngröße u. bei bestimmter Dichte des Sprengstoffes für die folgenden Substanzen in kristallisiertem Zustand: Trotil, Pikrinsäure, Kaliumpikrat, Bleipikrat, Ten, Hexogen, Nitroglycerin. Der Grenzdurchmesser hängt von dem Dispersitätsgrad ab; je größer die Zerkleinerung, um so kleiner ist bei sonst gleichen Bedingungen der Grenzdurchmesser u. um so stärker das Detonationsvermögen. Mit der Erhöhung der Schüttdichte nimmt der Grenzdurchmesser merkbar ab u. das Detonationsvermögen steigt an. Die verschiedenartige Abhängigkeit der Grenzdurchmesser von der Dichte der Sprengladung wird durch den unterschiedlichen Mechanismus der chem. Umwandlung durch die Detonationswelle bestimmt. (Доклады Академии Наук СССР [Ber. Akad. Wiss. UdSSR] [N. S.] 57. 789—92. 11/9. 1947. Akad. der Wiss. der UdSSR, Inst. für physik. Chemie.) HELMS. 157

K. P. Stanjukowitsch, Das Abströmen der Detonationsprodukte im Falle „schräger“ Detonationswellen. Es wird das Abströmen der Detonationsprodd. im Falle schräger Detonationswellen unter Heranziehung der Aufgabenstellung von PRANDTL-MATER theoret. behandelt. (Доклады Академии Наук СССР [Ber. Akad. Wiss. UdSSR] [N. S.] 55. 315—18. 1/2. 1947.) AMBERGER. 157

Kozo Hirota, Akira Takahashi und Tatsuya Yoshitomi, Die quantenmechanischen Beiträge der höheren Näherungsglieder zur Viskosität und Wärmeleitfähigkeit von Gasen. Die unbefriedigende Übereinstimmung zwischen theoret. u. experimentellen Daten für die Viskosität u. Wärmeleitfähigkeit von Gasen läßt sich nicht dadurch beseitigen, daß man die Glieder höherer Ordnung in der Formel von CHAPMAN u. ENSKOG für die Viskosität mit berücksichtigt, da die zahlenmäßige Auswertung selbst für He zu relativ sehr kleinen Korrekturen führt. Vff. vermuten, daß die Miterücksichtigung von Dreifachstößen in der Theorie die Übereinstimmung mit den experimentellen Daten, zumindest im Bereich tiefer Temp., verbessern würde. (Bull. chem. Soc. Japan 20. 1—7. Jan./Dez. 1947. [Orig.: engl.] LENZ. 158

S. R. Mohanty, Wärmeleitfähigkeit und molekulare Komplexbildung von Wasser. In graph. Darst. trägt Vf. Werte der Wärmeleitfähigkeit K des W. (interpoliert nach JACOB) gegen die Werte des Assoziationsfaktors n auf. Die Wärmeleitfähigkeit des W. wird dann eine lineare Funktion seines Assoziationsgrades. Diese einfache Beziehung der beiden nicht verwandten Erscheinungen wird vom Vf. als Stütze der Auffassung der positiven Temp.-Koeff. des W. angesehen. (Current Sci. 16. 339. Nov. 1947. Benares, Hindu Univ., Chem. Dep.) WINGCHEN. 158

Erwin Willy Becker, Zur Beeinflussung der Transportphänomene dipolloser Gase durch elektrische Felder. Vf. untersucht die Wrkg. eines radialen elektr. Feldes auf den Wärmeübergang zwischen waagrecht liegenden konzent. Röhren, welche N₂ oder CO₂ bei 16 Atm. enthalten. Es zeigt sich, daß eine bis zu 40%ig. Änderung des Wärmeüberganges erfolgt. Der Vorgang beruht auf Elektrostriktion. Ebenfalls wird der Einfl. eines Feldes auf die Zähigkeit der Gase untersucht. Das beschriebene Doppelrohr kann zur Best. der DK eines Gases verwendet werden. (Z. Naturforsch. 2a. 297—303. Mai 1947. Tailfingen, KWI für Chemie.) FALKENHAGEN. 158

Leonard Hall, Der Ursprung struktureller Absorption von Ultraschall in Wasser. Inhaltlich ident. mit der C. 1948. I. 872 referierten Arbeit. (Physic. Rev. [2] 71. 318. 1/3. 1947. Providence, Rhode Island, Brown Univ.) GOTTFRIED. 159

R. H. Cole und J. S. Coles, Ausbreitung kugelförmiger Stoßwellen in Wasser. Um die Differenzen zwischen der Theorie der Kugelwellen u. den Messungen von OSBORNE u. TAYLOR (C. 1946. I. 587) zu klären, haben Vff. Messungen von Unterwasserexplor-

sionen mit hochexplosiven Ladungen bei sehr verschied. Ladungsmengen u. Abständen durchgeführt. Die Ergebnisse bestätigen weitgehend die durch die Theorie vorhergesagte verstärkte Abnahme u. Ausbreitung des Wellenprofils. Die abweichenden Ergebnisse (l. c.) sind wahrscheinlich auf die verwendeten geringeren Ladungsmengen zurückzuführen. (Physic. Rev. [2] 71. 128—29. 15/1. 1947. Woods Hole, Mass., Oceanographic Inst.) LIERMANN. 159

Egon Hiedemann, *Wellenausbreitung in festen Körpern, Ultraschall.* (Naturforsch. Med. Dtschl. 1939—1946. 8. Teil I. 154—78. Nov. 1947. Karlsruhe, TH.) UMSTÄTTER. 159

E. Grossetti, *Über die Absorption und Diffusion des Ultraschalls durch Teile von Lösungen und Emulsionen.* Die vom Vf. benutzte BIEGUARDSche Meth. zur Best. von Absorptionskoeffizienten beruht auf der Ermittlung des Schalldruckes mit einem Torsionspendel. Die bei 18° gewonnenen Ergebnisse sind folgende (α Absorptionskoeffizienten in cm^{-1} , η Viskosität): W. (η) 0,0101, (α) 0,316; Emulsion Ricinusöl-W. (7% Öl) 0,0119, 0,0460; gesätt. wss. NaCl-Lsg. 0,0147, 0,0368. Nach der Theorie ist der durch Wärmeleitung verursachte Schallabsorptionskoeff. proportional η . Da diese Proportionalität im vorliegenden Fall nicht zurecht besteht, nimmt Vf. an, daß hier der Effekt noch von der Heterogenität abhängt. Die Durchmesser der Öltröpfchen lagen zwischen 10^{-4} u. 10^{-3} cm. Zur Prüfung der Diffusion des Ultraschalls wurde die Intensitätsverteilung, d. h. der Schalldruck in verschied. Entfernungen von der Schallquelle gemessen. (Atti Accad. naz. Lincei, Rend., Cl. Sci. fisiche, mat. natur. [8] 3. 88—90. Juli/Aug. 1947.) FALKENHAGEN. 159

R. W. Raitt, *Die vertikale Reflexion von Überschallwellen vom Seeboden.* Ultraschallstrahlen von 18 u. 24 kHz fielen senkrecht auf die W.-Oberfläche eines Sees. Sie wurden vom Seeboden diffus reflektiert, so daß kein scharfes Echo gemessen werden konnte. (Physic. Rev. [2] 72. 745. 15/10. 1947. Univ. of California Marine Physic. Labor.) FUCHS. 159

A₅. Kolloidchemie. Grenzschichtforschung.

M. Haissinsky und G. Boussières, *Der kolloide Zustand gewisser radioaktiver Lösungen.* Vff. betonen die Wichtigkeit der Rolle, die der koll. Zustand bestimmter Radioelemente, bes. in bezug auf ihre Reinigung, Zentrifugierung, die elektrochem. Abscheidung usw., spielt. Es wird nachgewiesen, daß die Radiokolloide in extrem verd. Lsgg. polydisperse Systeme darstellen, deren Weiterentw. mehr oder weniger langsam erfolgt. Sie befinden sich demnach nicht im thermodynam. Gleichgewicht, u. die makroskop. Gesetze der physikal. Chemie (z. B. Löslichkeitsprod.) können nur bedingt angewandt werden. — Ausfällungsbeispiele für die Hydroxyde des Pb, Fe(2), Zn, Cu(2) u. für das PbS. — 23 Literaturnachweise. (Proc. XI. int. Congr. pure appl. Chem., London 1. 139—43. 1947. Paris, Inst. du Radium.) H. ECKSTEIN. 160

O. Kratky, *Die Abhängigkeit der Röntgen-Kleinwinkelstreuung von Größe und Form der kolloiden Teilchen in verdünnten Systemen.* (Vgl. C. 1949. E. 68.) Der Stand der Röntgen-Kleinwinkel-Forschung u. die bestehenden Möglichkeiten, mit anderen Verff. zu Aussagen über die Form kleiner koll. Teilchen zu gelangen, werden erörtert. Die Kleinwinkelstreuung koll. Teilchen in verd. Systemen werden auf der Grundlage der DEBYESchen Streutheorie des Mol.-Gases berechnet. Auf diese Weise werden die Streukurven für eine Reihe aus Kugeln zusammengesetzter Körper bestimmt. Die Anwendung spaltförmiger Blenden bedingt bestimmte Veränderungen der Streukurven, die auf graph. Wege ermittelt werden. Zum Vgl. der Formen ist eine Umformung der Kurven in der Abscissenrichtung erforderlich, die an den „Grundkurven“ u. den „spaltverschmierten“ Kurven vorgenommen wird. Das Vorgehen bei der Auswertung der Röntgendiagramme wird an Hand der Streukurve des *Edestims* besprochen. Die ermittelten Werte sind in zahlreichen Zahlentafeln u. Schaubildern zusammengestellt. (Mh. Chem. 76. 325—49. Mai 1947. Graz, Univ., Inst. für theoret. u. physikal. Chem.) WESLEY. 160

M. R. Gay, *Beitrag zur Untersuchung der periodischen Fällung.* Nach einer Übersicht über die bisherigen Beobachtungen u. Erklärungsverss. period. Ausscheidungsprozesse werden neue Verss. beschrieben, die zeigen, daß in Übereinstimmung mit der Theorie von OSTWALD die Variation der Löslichkeit mit der Korngröße des ausgeschiedenen Materials für die period. Fällung wesentlich ist. Es läßt sich wahrscheinlich machen, daß die Periodizität überhaupt nicht die Abscheidung betrifft, sondern nur den Dispersitätsgrad. Soweit wie möglich wird das Phänomen auch mathemat. behandelt. — Zahlreiche Literaturangaben. (Bull. Soc. franç. Minéralog. 70, 251—87. Juli/Dez. 1947. Paris, Fac. des Sci., Labor. de Minéralog.)

H. C. WOLF. 161

P. P. Gyani, *Koagulation von Kolloiden durch bimetallische Verbindungen*. Die Beobachtung, daß Legierungen aus zwei Metallen koll. Lsgg. koagulieren können (vgl. Current Sci. 10. [1941.] 75), veranlaßte Vf., den Einfl. der Metallpaare Mg-Fe, Mg-Zn, Mg-Mn, Mg-Cu u. Mg-Ag auf die Koagulation von Fe₂O₃- u. Al₂O₃-Solen (positiv geladen) u. As₂O₃- u. V₂O₅-Sol (negativ geladen) näher zu untersuchen. Die Ergebnisse zeigen, daß sich die Koagulationsgeschwindigkeit in Abhängigkeit von der Natur der Metallpaare u. der Ladung des Koll. ändert. Eine theoret. Deutung dieser Ergebnisse wird gegeben; bes. wird der Einfl. des bei dem Prozeß entstehenden H₂, der in Form sehr kleiner Bläschen frei wird, auf die Koagulation diskutiert. (J. Indian chem. Soc. 24. 251—56. Juli 1947. Patna, Sci. Coll., Chem. Labor.) GISELA HEINRICH. 161

H. Garcia-Fernández, *Untersuchung über gewisse Reaktionen des Schwefels von kolloidaler Beschaffenheit*. Ausführliche Fassung der C. 1947. 1105 referierten Arbeit. (Vgl. auch C. 1949. I. 370.) (Bull. Soc. chim. France, Mém. [5] 14. 594—97. Juli/Aug. 1947. Lannemezan, Frankreich, Soc. des Produits azotés, Labor.) WESLY. 162

I. Shapiro und I. M. Kolthoff, *Untersuchungen über die Alterung von Niederschlägen und Mitfällung*. 38. Mitt. *Die Kompressibilität von Silberbromid-Pulvern*. (37. vgl. C. 1944. II. 721.) Vff. finden, daß die Konstanten einer empir. Funktion zwischen Porosität $P = (q_s - q_a)/q_s$ (q_s wahre, q_a scheinbare D.) u. äußerem Druck p in der Form $P = P_0 \exp(-kp)$ in theoret. begründeter Weise von Alterungszustand bzw. Partikelgröße abhängen. Die Anfangsporosität P_0 des unkomprimierten Pulvers ist unabhängig von der Partikelgröße bei homodispersen Pulvern u. unter sonst gleichen Bedingungen für diese größer als für Pulver mit Teilchen ungleicher Größe. Der Koeff. der Pulverkompressibilität nimmt dagegen mit dem Alterungszustand merklich zu, was die vorausgesagte Zunahme von k mit der Partikelgröße u. Zunahme dieser mit der Alterung bestätigt. Komprimiert wurden AgBr-Pulver folgender Vorbehandlung u. scheinbarer Dichten in gr/cm³ (q_a)_w mit Pyknometer in W. bei 25° (1. Zahl) u. (q_a)_A durch Wägung von Partikelaggregaten (s. u.) in Luft u. Vol.-Best. unter Annahme kugelförmiger Gestalt (2. Zahl): Frisch gefällt u. an Luft getrocknet (5,88) (1,8); 4 Std. bei 110° erhitzt (6,13) (3,5); 2 Std. bei 375° in Br-Dampf erhitzt, gepulvert u. durch Sieben nach Größen der porösen Aggregate kleinster verklebter Partikel getrennt (6,04) (5,1); geschmolzen bei 450° (F. 426°) in Ggw. von Br-Dampf, langsam abgekühlt, gepulvert u. gesiebt (6,42) (7,4). Wahre D. 6,478. Temp. 25° (u. 95° bei den geschmolzenen Prodd., wobei P_0 unverändert, k vergrößert entsprechend höherer Plastizität). Drucke bis zu 3000 atm. Gefundene P_0 - u. k -Werte (als Ordinatenabschnitte u. Neigung der logarithm. Geraden $\log P$ vs p) P_0 zwischen 36,4 u. 49%, k zwischen 1,33 u. $3,51 \cdot 10^{-3}$ atm⁻¹. (J. phys. Colloid Chem. 51. 483—93. März 1947. School of Chemistry, Univ. of Minnesota.) v. EICHBORN. 162

Antoni Basiński, *Untersuchungen über die Stabilität von Kolloiden*. 2. Mitt. *Einfluß des Mischens auf das Potential der Bromsilberelektrode in einer Hexol-Ionen enthaltenden Lösung*. (1. vgl. C. 1940. II. 1261.) Die Durchmischung der Lsg. beeinflusst das Potential der Ag-AgBr-Elektrode in einer Hexolsalz (I) enthaltenden Lsg. in Ggw. u. in Abwesenheit einer dispersen Phase von AgBr-Sol, u. zwar bes. ausgeprägt bei Überschub an Br⁻, zunehmend mit steigender I-Konz. u. fallender Br⁻-Konz., weniger deutlich mit der Ag⁺-Konz.; analoge Wrkgg. des Rührens sind auch bei der Ag-AgJ-Elektrode in Ggw. von I zu beobachten. Bei Anwendung einer Glaselektrode ist der Einfl. der Durchmischung nicht bemerkbar. (Roczniki Chem. [Ann. Soc. chim. Polonorum] 22. 41—47. 1947. Thorn. [Toruń], Univ. M. Kopernika, Zakt. Chem. fiz.) R. K. MÜLLER. 162

A. Frumkin und W. Lewitsch, *Über den Einfluß oberflächenaktiver Stoffe auf die Bewegung an der Grenze flüssiger Medien*. In Fortführung früherer Arbeiten (Журнал Физической Химии [J. phys. Chem.] 19. [1945.] 573; 21. [1947.] 689) wird der Einfl. oberflächenakt. Stoffe auf die Bewegung von Tropfen einer Fl. in einer anderen Fl. betrachtet u. eine ausführliche Theorie der Bremsung tangentialer Bewegungen bei Vorhandensein von adsorbierten Schichten an der die Fl. trennenden Grenzschicht gegeben. U. a. wird gezeigt, daß der Bremseffekt proportional dem Quadrat der Adsorbierbarkeit des oberflächenakt. Stoffes (bei geringen Konz. des letzteren) zunimmt. (Журнал Физической Химии [J. phys. Chem.] 21. 1183—1204. Okt. 1947. Moskau, Inst. für physikal. Chem. der Akad. der Wiss. der UdSSR.) AMBERGER. 166

L. A. Wainstein und M. I. Sacharowa, *Über die Beziehung zwischen Diffusion und Wachstumsgeschwindigkeit einer neuen Phase in festen Lösungen*. Die Geschwindigkeit der Abscheidung einer neuen Phase aus einer übersättigten festen Lsg. hängt von der Diffusion u. vom Einbau der Atome ab, der zweite Faktor kann jedoch meistens gegenüber dem ersten vernachlässigt werden. Die Bldg. der Phasenkeime ist ein anders-

artiger Prozeß. Für eine Kugel vom Radius a wird die vollständige Formel für die Wachstumsgeschwindigkeit dM/dt angegeben, für kleine t ist sie proportional $\sqrt{D/t}$, für große t wird sie konstant u. proportional dem Diffusionskoeff. D . Der Übergang findet etwa zur Zeit $t_0 = a^2/\pi D$ statt. Die Zahl der Zentren in der Volumeneinheit ist umgekehrt proportional a^3 . Es werden zwei Zahlenbeispiele angeführt: Lsg. von Al (10,2% Gewichts%) in Mg, 300°, $t = 2$ Std., $D = 1,5 \cdot 10^{-13}$ cm²/Sek., $a = 5 \cdot 10^{-5}$ cm, $N = 2 \cdot 10^{11}$ /cm³ u. Cu (2%) in Al, 140°, $t = 10$ Min., $D = 2 \cdot 10^{-15}$, $a = 1,9 \cdot 10^{-6}$, $N = 5 \cdot 10^{16}$ /cm³. Außer für die Kugel wurden auch für die flache Scheibe vom Radius a u. für die dünne Nadel von der Länge l , die als Umdrehungsellipsoid mit der Exzentrizität e betrachtet werden kann, die Wachstumsgeschwindigkeit u. die Konzentration in Abhängigkeit vom Abstand r vom Keimzentrum berechnet: Kugel: $dM/dt = 4\pi D a c_0$, $c = c_0(1 - a/r)$; Scheibe: $dM/dt = 8 D a c_0$, $c = c_0(1 - 2a/r\pi)$; Nadel: $dM/dt = 8\pi l c_0 D / \ln [2/(1 - e)]$; alle Formeln gelten für $t \gg t_0$. Die Tatsache, daß im Verlaufe der Zeit die Abscheidung bevorzugt an Ecken u. Kanten erfolgt, ist nicht berücksichtigt. (Доклады Академии Наук СССР [Ber. Akad. Wiss. UdSSR] [N. S.] 58. 1621—24. 11/12. 1947.) WIEDEMANN. 171

B. B. Lapuk, *Die Bewegung realer Gase in einem porösen Medium*. Vf. gibt eine Näherungslsg. für die Bewegung von Gasen in porösen Medien mit Berücksichtigung der Veränderung der Filtration in den einzelnen Schichten. (Доклады Академии Наук СССР [Ber. Akad. Wiss. UdSSR] [N. S.] 58. 377—80. 21/10. 1947.) HELMS. 171

L. G. Longworth, *Experimentelle Prüfungen einer Interferenzmethode zur Diffusionsuntersuchung*. Vf. bestätigt experimentell die Theorie von KEGELES u. GOSTING (vgl. nachst. Ref.). Darüber hinaus kann das Verf. durch Ausmessung der Lage der Interferenzstreifen, die bis auf $1-2 \mu$ genau bestimmt werden kann, zur Präzisionsbest. von Diffusionskoeff. dienen. Die Ergebnisse der Diffusion einer 0,6n KCl-Lsg. in eine 0,4n bei 0,5° in einer LAMM-Zelle werden angegeben u. mit der Theorie von ONSAGER-FUOSS verglichen. Für Präzisionsbest. an Proteinen ist die Zelle ebenso wie die nach TISELIUS nicht geeignet. (J. Amer. chem. Soc. 69. 2510—16. Okt. 1947. Rockefeller Inst. for Med. Res., Labor.) v. EICHBORN. 171

Gerson Kegeles und Louis J. Gosting, *Die Theorie einer Interferenzmethode zur Diffusionsuntersuchung*. (Vgl. vorst. Ref.) Vff. geben eine quantitative Theorie über die Lage u. Intensität der zuerst von GUOY (1880) qualitativ beschriebenen Interferenzstreifen, die durch ein von einem horizontalen Spalt ausgehendes, durch eine diffundierende Grenzschicht fallendes Lichtbündel in der Brennebene einer Linse entstehen. Die zunächst strahlenopt. entwickelte Theorie wird wellenopt. verbessert, wobei sich kleine systemat. Fehler bei den schlierenopt. Verff. ergeben, die der Genauigkeit solcher Methoden eine Grenze setzen. (J. Amer. chem. Soc. 69. 2516—23. Okt. 1947. Univ. of Wisconsin, Labor. of phys. Chem.) v. EICHBORN. 171

F. Kayser und J.-M. Bloch, *Einfluß einiger Agentien auf die Thixotropie von Bentonitsuspensionen*. (Vgl. C. 1949. I. 174.) Die Messung der Fließgeschwindigkeit u. der Thixotropie von Bentonitsuspensionen, die durch Elektrodialyse gereinigt worden sind u. gleiche Teilchen enthalten, durch Best. der Eindringtiefe eines Zylinders zeigt: Bei gleicher Konz. der Suspensionen tritt die Thixotropie um so rascher auf u. ist um so größer, je höher die Temp. ist. Mit zunehmender Vers.-Zeit steigt die Thixotropie, sofern diese nicht von vornherein sehr groß ist. Längere Erwärmung verringert die Thixotropie u. ruft Synerese hervor. Kochen begünstigt anfangs das Auftreten der Thixotropie, später führt es zur Flockung. Erstarrung der Suspensionen vermindert die Thixotropie; bei genügender Dauer erfolgt Flockung. Verschied. (11) Na-Salze beeinflussen die Thixotropie. In geringen Konz. erhöhen oder erniedrigen sie die Thixotropie (mehrere Diagramme). In 0,25—0,5 n. Konz. bringen einige dieser Salze die Thixotropie völlig zum Verschwinden. Die Struktur des Anions ist ohne Einfl. auf die Thixotropie. (Bull. Soc. chim. France, Mém. [5] 14. 741—46. Juli/Aug. 1947.)

I. A. Bagotzkaja und A. N. Frumkin, *Die Fallgeschwindigkeit von Quecksilbertropfchen in einem zähen Medium*. In der Versuchsanordnung fallen Hg-Tropfchen von 0,4—0,5 mm Radius unter dem Druck einer Hg-Säule in Glycerin, welches 1—3% W. u. Elektrolytzusatz (Na₂SO₄ u. KBr) enthält. Es wurde die Fallgeschwindigkeit in Ggw. von gelöster Luft gemessen u. gefunden, daß die einzelnen Tropfen genau nach der STOKES-Formel fallen. Für mit H₂ gesätt. Lsgg. wird gefunden, daß in Übereinstimmung mit der Theorie der Radius des fallenden Tropfens je nach der Ladung des Tropfens 1,03—1,47 mm beträgt. Die geringe Verschiebung der Vers.-Kurve nach den negativen Ladungswerten wird theoret. gedeutet. Vgl. mit den Ergebnissen anderer Autoren. (Доклады Академии Наук СССР [Ber. Akad. Wiss. UdSSR] [N. S.] 55. 135—40. 11/1. 1947.) v. WILPERT. 173

M. I. Gurewitsch, *Einige Bemerkungen über stationäre Schemata der Kavitationsumströmung um eine Platte*. Der Widerstandskoeff. C_x einer von Fl. umströmten Platte wird von jedem der untersuchten Gleichungssysteme (BETZ, RJABUSCHINSKI-WEINIG, EFROSS) näherungsweise wiedergegeben. Maßgebend ist der Einfl. des Abreißens des Fl.-Stroms u. das Druckverhältnis zwischen dem unendlichen Raum u. der Kaverne, nicht aber das Fließbild am Ende der Kaverne. An Diagrammen werden die bei den verschied. Gleichungssystemen sich ergebenden Unterschiede in der Ausdehnung des Kavitationsgebiets erläutert. (Известия Академии Наук СССР, Отделение Технических Наук [Bull. Acad. Sci. URSS, Cl. Sci. techn.] 1947. 143—50. Shukowski-Zentralinst. für Aerohydrodynamik.) R. K. MÜLLER. 173

Karl Jasmund, *Korngrößenabtrennung und Bestimmung der Korngrößenverteilung kolloider Teilchen mit einer Durchlaufzentrifuge*. Die üblichen Schlämmerf. zur Unters. der Korn-Zus. u. -Verteilung für Teilchen unter 2μ sind trotz Anwendung von Zentrifugen sehr langwierig. Es werden nach Klarlegung der Verhältnisse mittels bekannter Gleichungen über die Verteilungsfunktion Vereinfachungen in der Auswertung durch Anwendung eines Schablonenverf. beschrieben. Ausgegangen wird von der Arbeit von HAUSER u. REED (C. 1937. I. 3611), in der die mathemat. Grundlagen für die Trennwrkg. in einem durch die Zentrifugalkraft entstehenden Hohlzylinder einer Suspension, die laminar hindurchfließt, aufgestellt werden. — Eine Tabelle zeigt Ergebnisse des graph. Auswertungsverf. über die Abtrennwrkg. der Zentrifuge auf die einzelnen Korngrößenklassen. Aus den Gewichtsprozenten der Korngrößenklassen kann man ungefähr den Verlauf der Verteilungsfunktion bestimmen. Gewisse von HAUSER u. REED nicht beachtete Unregelmäßigkeiten werden festgestellt u. beschrieben. Eine wesentliche Folgerung aus den Verss. ist die Forderung nach besseren Aufbereitungsverfahren. Es wird Ultraschall empfohlen. Bes. gilt dies für Suspensionen mit blättchenförmigen Teilchen. Abgesehen von der Aufbereitung des Materials kann die Korngrößenverteilung in einigen Stunden festgestellt werden, die Abtrennung der einzelnen Kornklassen mit Zentrifuge nimmt mehrere Tage in Anspruch. (Nachr. Akad. Wiss. Göttingen, math.-physik. Kl., math.-physik.-chem. Abt. 1947. 14—16.) LEMME. 175

Corrado Rossi, *Granulometrische Messungen an Pulvern*. Es wird eine Meth. zur Best. der Korngröße von Pulvern mit einer WESTPHAL-Waage beschrieben. Verwendet werden auch Sedimentationskurven. Die Meth. wird an Pulvern aus $BaSO_4$, $PbCO_3$, $CaCO_3$, $CuCO_3$, CaC_2O_4 u. anderen geprüft. Durch mechan. Zerkleinern hergestellte Pulver (Kaolin, Talk) verhalten sich anders, als nach den einfachen Sedimentationsgleichungen zu erwarten ist. (Proc. XI. int. Congr. pure appl. Chem., London 1. 609—20. 1947. Genua, Univ., Ist. di Chim. Ind.) H. C. WOLF. 175

J. E. Verschaffelt, *Betrachtungen über die Adsorption*. Verbunden mit einer Kritik der Arbeit von DEFAY (Étude thermodynamique de la tension superficielle, Paris. 1934) entwickelt Vf. Beziehungen für die reduzierten, die relativen u. die wahren Adsorptionen u. diskutiert das Verhältnis zu den gemessenen Werten. Er behandelt die Berechnung der Oberflächenkonz. aus den Messungen der Grenz- oder Zwischenflächenspannungen bei verschied. Drucken u. den Übergang zu physikal. wichtigen Größen. Als Beispiel wird eine W.-A.-Mischung u. ihr Dampf behandelt. (Bull. Cl. Sci., Acad. roy. Belgique 32. 221—51. 1946, ausgegeb. 1947.) WIEDEMANN. 176

C. F. P. Bevington, S. L. Martin und D. H. Mathews, *Die Adsorption von Gasen durch Titan und Zirkonium*. Die Absorptionsisobaren u. -isothermen der Metalle Ti u. Zr für H_2 , O_2 , N_2 , CO u. CO_2 wurden gemessen. Weiter wurde der Einfl. von adsorbiertem O_2 , N_2 u. CO auf die weitere Adsorption von H_2 untersucht u. die Struktur der Gas-Metall-Systeme diskutiert. Der Einfl. auf die Gitterausdehnung u. auf die H_2 -Adsorption steigt in der Reihenfolge O, N, C. (Proc. XI. int. Congr. pure appl. Chem., London 1. 3—16. 1947. Philips Lamps Ltd., Material Res.-Labor.) H. C. WOLF. 176

Jacques Bénard und Philippe Albert, *Über die chemische Wirksamkeit des von Palladium und seinen Legierungen desorbierten Wasserstoffs*. Ausführlichere Fassung der C. 1947. 708 referierten Arbeit. (Bull. Soc. chim. France, Mém. [5] 14. 904—09. Sept./Okt. 1947. Vitry-sur-Seine, Centre National des Recherches Scientifiques, Traitements Chimiques, Labor. Central.) WESLEY. 176

O. M. Dshigit, A. W. Kisselew und K. G. Krassilnikow, *Capillarentmischung bei der Adsorption aus Lösungen*. Frühere Unterss. über die Adsorption von Fettsäuren u. Fettsäuren durch Aktivkohle sowie aus Lsgg. in nichtpolaren Lösungsm. durch Silicagel u. Al-Silicate ergaben, daß bei Annäherung der Konz. der Gleichgewichtslsg. an die Konz. der Entmischung nicht nur eine Auffüllung des Adsorptionsraumes stattfindet, sondern auch eine Besetzung immer größerer Poren auf Kosten des Capillarentmischungseffektes, welcher der capillaren Kondensation von Dämpfen ähnlich ist. Zur experimentellen Best. dieses Effektes wurde die Adsorption aus der Differenz der

Gesamtmenge der eingeführten adsorbierbaren Substanz u. der in die Gleichgewichtslsg. eingetretenen Menge bestimmt. Als Adsorbens dienten grobkörniges Silicagel u. 3 verschiedenkörnige Aktivkohlen. Bei Methylalkohol in Heptan hat die Isotherme eine S-Form, ähnlich den Isothermen mit Capillarkondensation, Butylalkohol in wss. Lsg. zeigt ebenfalls Isothermen von ausgeprägter S-Form. Bei der Adsorption von Heptylalkohol in wss. Lsg. zeigt die Isotherme, daß bereits im prim. Adsorptionsprozeß eine Auffüllung des größten Teiles der feinen Poren stattfindet. Bei Heptanlsg. in Methylalkohol wurde Verstärkung des Effektes der capillaren Entmischung beobachtet, da nicht alle feinen Poren im prim. Adsorptionsprozeß ausgefüllt sind. Bei kristallisierbaren Substanzen fehlen die Bedingungen für eine capillare Entmischung u. es werden n. Isothermen selbst im Gebiet übersätt. Lsgg. gefunden. (Доклады Академии Наук СССР [Ber. Akad. Wiss. UdSSR] [N. S.] 58. 413—16. 21/10. 1947. Moskau, Lomonossow-Univ. u. Physikal.-chem. Inst. der Akad. der Wiss. der UdSSR). OBERN. 176

Clément Courty, Über die oxydierenden Eigenschaften von luftgesättigter Aktivkohle. Die oxydierenden Eigg. des in Aktivkohle eingeschlossenen O₂ zeigen sich, wenn man auf die Kohle eine As₂O₃-Lsg. einwirken läßt. As₂O₃ wird teils adsorbiert, teils oxydiert. Auf Grund von magnet. Messungen scheint der von der Kohle absorbierte O₂ aktiver als freier O₂ zu sein. Der Paramagnetismus des von der Kohle gebundenen O nimmt ab, bis sich ein Gleichgewicht zwischen dem gewöhnlichen u. dem gebundenen, aktiveren O eingestellt hat. Der Vorgang ist so, als ob der aktivere O in atomarem Zustand vorliegt. (Bull. Soc. chim. France, Mém. [5] 14. 642—52. Juli/Aug. 1947. Lyon, Fac. des Sci.; Caen, Fac. des Sci.) WESLY. 176

Nino Agliardi und Taddeo Slodyk, Aktivierter Adsorption von Schwefeldioxyd, Sauerstoff und deren Gemischen an Vanadinoxyd. (Vgl. C. 1947. E. 667.) An einem durch Zusatz von trockenem SiO₂-Gel zu heißer gesätt. (NH₄)₃VO₄-Lsg. (entsprechend 5% V₂O₅) u. Erhitzen auf 550° hergestellten V₂O₅-SiO₂-Katalysator (I) wird SO₂ bei 290 bis 480° rascher u. in 5fach größerer Menge adsorbiert als O₂. Wird I zuerst mit SO₂ gesätt., dann ist die „scheinbare Adsorption“ von O₂ größer u. rascher als die von SO₂ an O₂-gesätt. I, wenn man die Adsorption nach der Vol.-Kontraktion beurteilt. Die Adsorption aus einem Luft-SO₂-Gemisch spricht auf Druckschwankungen von ~ 10% prakt. nicht an, sie ist etwas langsamer, aber von gleicher Größenordnung wie bei Adsorption von SO₂ u. Luft nacheinander. Vff. nehmen an, daß SO₂ u. SO₃ an verschied. voneinander unabhängigen akt. Zentren erfolgt. Die Aktivierungsenergie der Adsorption von SO₂ an I ist bei 2 cm³ ~ 13 500 cal/Mol, nimmt aber mit zunehmender Adsorption ab. (Gazz. chim. ital. 77. 66—75. Febr. 1947. Milano, Politecn., Ist. di Chim. ind.) R. K. MÜLLER. 176

M. M. Dubinin und D. P. Timofejew, Die Adsorption an aktiven Kohlen und die physikalischen Eigenschaften dampfförmiger Stoffe. (Vgl. C. 1947. 983; C. 1948. II. 171.) Es werden die Werte der Adsorption für die Dämpfe von C₂H₆, C₃H₁₂, C₆H₁₂, C₆H₅CH₃, C₇H₁₆, CH₃OH, CH₃COOH, HCOOH, C₂H₅Cl u. CHCl₃ bei 20° u. 0,1—10,0 mm Hg experimentell bestimmt u. nach Gleichungen von POLANYI bzw. Vff. berechnet. Danach wird die Adsorbierbarkeit eines Dampfes durch mehrere physikal. Konstanten bestimmt, bes. durch das Molvol. u. die Spannung des gesätt. Dampfes, wenn man von POLANYI Theorie ausgeht. Das Verhältnis der Adsorbierbarkeit zweier Dämpfe bleibt nicht konstant, sondern hängt vom Gleichgewichtsdruck ab, bei welchem die Adsorptionsgrößen verglichen werden (die Änderung des Molvol. mit der Temp. wird vernachlässigt). (Доклады Академии Наук СССР [Ber. Akad. Wiss. UdSSR] [N. S.] 55. 141—44. 11/1. 1947. Woroschilow-Kriegsakad. der chem. Verteidigung.) v. WILPERT. 176

M. Je. Posin und M. A. Smirnowa, Theorie der Chemosorption. 7. Mitt. Adsorption von Ammoniak durch Säuren. (6. vgl. C. 1949. I. 181.) Es wird gezeigt, daß die Adsorptionsprozesse bei der Adsorption von Ammoniak durch wss. Lsgg. von Säuren nach der kinet. Gleichung $G = K\tau(r_c + p)_m$ bestimmt werden. Diese Gleichung besitzt Allgemeingültigkeit für eine große Gruppe von Verbb., unabhängig vom pH-Wert des Absorbenten. Die Absorptionskoeff. des NH₃ durch verschied. Säuren besitzen die gleiche Größenordnung wie der Absorptionskoeff. des NH₃ durch Wasser. Ist der Absorptionskoeff. eines bestimmten Gases durch W. bekannt, so verfügt man somit über eine Größe, die die Größenordnung der Absorptionskoeff. desselben Gases durch wss. Lsgg. verschied. Chemosorbenten besitzt. Es ist nicht möglich, eine funktionelle Abhängigkeit zwischen dem pH des Absorbenten u. der Adsorptionsgeschwindigkeit festzustellen. Die Oberflächenspannung hat keinen Einfl. auf die Größe des Geschwindigkeitskoeff. der Adsorption, bezogen auf die Flächeneinheit der Adsorption. Die Verss. wurden unter Verwendung folgender Säuren durchgeführt: H₂SO₄, HNO₃, HCl, HCOOH, CH₃COOH, (COOH)₂ u. (CH₂COOH)₂. (Журнал Прикладной Химии [J. appl. Chem.] 20. 754—61. Aug. 1947.) E. WILPE. 176

M. Je. Posin, *Theorie der Chemosorption*. 8. Mitt. Über den Geschwindigkeitskoeffizienten der Absorption. (7. vgl. vorst. Ref.) Es wird der Einfl. der geometr. Charakteristik eines Scrubbers sowie der hydrodynam. Bedingungen seiner Arbeit u. der physikal. Eigg. des Adsorbenten auf den Geschwindigkeitskoeff. der Gasabsorption durch Fl., die von einer schnellen chem. Rk. begleitet wird, theoret. u. experimentell geprüft, wobei unter Vers.-Bedingungen gearbeitet wurde, bei denen die Geschwindigkeit des Prozesses von dem Partialdruck des adsorbierten Gases u. seiner Bewegungsgeschwindigkeit nicht beeinflusst wird. Für die Geschwindigkeit der Massenübertragung durch die Diffusionsschicht der Fl. konnte eine Gesetzmäßigkeit in Gestalt einer Funktion von dimensionslosen Kriterien festgestellt werden, die als Charakteristikum für die physikal., hydrodynam. u. geometr. Bedingungen der Scrubberarbeit dienen kann. Die durchgeführten Verss. ermöglichten es, den Exponenten der Grundfaktoren in der Gleichung für den Absorptionskoeff. der fl. Schicht zu bestimmen, die auf Grund der Theorie abgeleitet wurde, u. bestätigten die Richtigkeit der nach der analyt. Meth. aufgestellten Gesetzmäßigkeit. Es wird bewiesen, daß bei Änderung der linearen Geschwindigkeit \bar{u}

des Fl.-Stromes, der Viscosität η u. der Dichte γ des Adsorbenten die Größe $\frac{K \cdot \eta^{0,88}}{\bar{u}^{0,5} \cdot \gamma^{0,19}}$ = konstant ist. (Журнал Прикладной Химии [J. appl. Chem.] 20. 963—75. Okt. 1947. Leningrad, Technol. Inst.) E. WILIP. 176

L. Matoušek, *Theorie der Chromatographie*. Ein Referat über mathemat. Theorien der Adsorptionschromatographie. (Chem. Listy Vědu Průmysl 41. 185—88. Aug. 1947. Praha, Karlova universita, Fysikálně-chemický ústav.) O. KNESSL/Prag. 177

A₆. Strukturforschung.

R. G. E. Hutter, *Elektronenstrahlableitung*. 1. Mitt. *Theorie der Ablenkung bei kleinem Winkel*. Die Ablenkung eines Elektronenstrahles durch elektr. u. magnet. Felder bei kleinen Ablenkungswinkeln, wie sie in Kathodenstrahl- u. Fernrohrstrahlen auftreten, wird theoret. nach zwei Methoden behandelt. Einmal wird die Best. der Lagekoordinaten eines sich in einem Feld bewegendes Elektrons rein nach dem ballist. Verf., mit Hilfe der NEWTON-LORENTZschen u. der EULER-LAGRANGESchen Gleichung vorgenommen. Die andere Betrachtungsweise bedient sich der Welleneigg. eines Elektrons, das sich durch elektr. oder magnet. Felder mit veränderlichem (elektronenopt.) Brechungsindex bewegt. Das Verf. benutzt die HAMILTON-Funktion. Beide Verf. werden für ein elektr. zweidimensionales Ablenkungsfeld angewandt u. führen zum gleichen Ergebnis. Die Theorie der magnet. Ablenkung wird nur mit Hilfe des ersten Verf. wiedergegeben. Für die Praxis ergeben sich aus den abgeleiteten Gleichungen wichtige Hinweise für die Beantwortung der Fragen: 1. Best. der Ablenkung eines Elektronenstrahles durch ein beliebiges Ablenssyst. bei bekannten Ausmaßen der Ablenkplatten u. bekannter Größe der Potentiale, 2. Berechnung der defokussierenden Effekte eines Ablenssyst., 3. Ermittlung von Ablenssystemen mit bes. kleinen Fehlern. (J. appl. Physics 18. 740—58. Aug. 1947. Flushing, N. Y., Sylvania Electric Prod. Inc.)

RUDOLPH. 181

R. G. E. Hutter, *Elektronenstrahlableitung*. 2. Mitt. *Anwendungen der Kleinwinkelableitungstheorie*. (1. vgl. vorst. Ref.) In dieser ebenfalls vorwiegend mathemat. Arbeit bringt Vf. eine Reihe von Anwendungen seiner abgeleiteten Theorie. Die elektr. u. magnet. Ablenkung eines Elektronenstrahls in verschied. geometr. einfachen, prakt. wichtigen Fällen wird berechnet. Die mathemat. erhaltenen Feldverteilungen werden mit Experimenten im elektrolyt. Trog verglichen. (J. appl. Physics 18. 797—810. Sept. 1947.)

K. SCHAEFER. 181

S. G. Ellis, *Optische Verhältnisse bei 3-Elektroden-Elektronenkanonen*. Zur Theorie. Behandlung der Elektronenoptik einer Elektronenkanone mit 3 Elektroden wurde als Vereinfachung die Kathode als eine ebene Kreisfläche angenommen u. die einzelnen Potentialanstiege als linear betrachtet. Berücksichtigt wurden die Geschwindigkeitsverteilung der Elektronen u. die Wrkg. des elektrostat. Feldes in der Umgebung der Steuerelektrode. Die Theorie liefert Ausdrücke für die Divergenz des Elektronenstrahles, die Vergrößerung u. die auf dem Objekt von Elektronen beleuchtete Fläche. Bei einer idealen Elektronenkanone sollen getroffene Objektfläche, Stromdichte u. Aperturwinkel unabhängig voneinander variabel sein. Prakt. verwendet man eine Elektronenkanone mit fester Vorspannung am Gitter oder mit Kathodenwiderstand. Die Grenzen der Theorie sind vor allem durch die vereinfachenden Annahmen der ebenen Elektroden u. des linearen Potentialverlaufes bedingt. Bei einer Elektronenkanone mit automat. Vorspannung wird in einem bestimmten Spannungsbereich nicht die Kathode selbst, sondern eine im Gebiet der Raumladung liegende, scheinbare

Kathode abgebildet. Die Verhältnisse in einem Emissionsmikroskop lassen sich durch Unterss. im elektrolyt. Trog überblicken. (J. appl. Physics 18. 879—90. Okt. 1947. Toronto, Canada, Univ. of Toronto, Dep. of Physics, McLennan Labor.)

E. REUBER. 181

P. Chanson, *Über die Trennschärfe des elektrostatischen Elektronenmikroskops*. Es wird ein Bericht über die zentrierten Systeme des elektrostatis. Elektronenmikroskops erstattet. Es werden erörtert: die Elemente 1. Ordnung, die Abweichung von der Kugelgestalt, der Einfl. der Relativitätswrkg. im Falle sehr stark beschleunigter Elektronen, der Ausdruck der Trennschärfe des Mikroskops unter Berücksichtigung der Diffraktion, der Plan eines Protonenmikroskops, das eine fast 10fache Verbesserung der Trennschärfe, d. h. eine Erhöhung in der Größenordnung von 600 000, gestattet. Dazu werden Lichtbilder u. Diagramme gezeigt. In der Aussprache wird auf die Notwendigkeit genauester mechan. Arbeit bei der Herst. des genannten Mikroskops hingewiesen; der empfindlichste Teil ist das zentrale Diaphragma des Objektivs. (J. Physique Radium [8] 8. 4 S.—5 S. Febr. 1947. Coll. de France, Labor. de Physique gén.)

WESLY. 181

Henri Bruck und Pierre Grivet, *Die Auflösungsgrenze des elektrostatischen Objektivs mit ovalem Mittelloch*. Nach dem von BERTEIN (C. 1947. 753) angegebenen Verf. wird für eine elektrostatis. Objektiv-Einzellinse, deren mittlere Elektrode eine ellipt. Bohrung besitzt, die Elliptizität des Linsenfeldes in Umgebung der Achse u. daraus der Koeff. des axialen Astigmatismus berechnet. Bei 50 kV Strahlspannung entspricht einer Unrundheit von 1μ in der Bohrung der Mittelelektrode eine Auflösungsgrenze von 2 μ . (C. R. heb. Séances Acad. Sci. 224. 1768—69. 23/6. 1947.)

LENZ. 181

H. Viervoll, *Elektronenbeugungsuntersuchungen von Molekülstrukturen*. 1. Mitt. *Anwendung der Fourier-Analyse auf die Methode mit dem rotierenden Sektor*. Nach einer kurzen Darst. der Theorie der Elektronenbeugung an Gasen wird die Best. von Molekülstrukturen aus den mit der Sektormethode erhaltenen Diagrammen besprochen. Der im Vakuum vor der photograph. Platte rotierende Sektor hat, wie die Erfahrung zeigt, die günstigste Form, wenn der Abschirmungseffekt proportional $s^{-1/2}$ ist ($s = 4\pi/\lambda \cdot \sin \theta/2$). Verschied. Verff. zur Interpretation der experimentellen Kurven werden diskutiert. 14 Literaturangaben. (Acta chem. scand. 1. 120—32. 1947. Oslo, Univ., Kjem. Inst.)

FAESSLER. 181

O. Hassel und H. Viervoll, *Elektronenbeugungsuntersuchungen von Molekülstrukturen*. 2. Mitt. *Ergebnisse mit der Sektormethode*. (1. vgl. vorst. Ref.) Es werden die Ergebnisse von Molekülstrukturbestimmungen mitgeteilt, die 1940—1946 in Oslo durch Elektronenbeugung an Dämpfen nach der Sektormeth. unter Verwendung der FOURIER-Analyse (vgl. vorst. Ref.) erhalten wurden. Die ca. 40 Substanzen umfassen einige einfache organ. Verbb., Halogenderivate von Äthan u. eine Reihe cyclischer Verbb., von denen diejenigen mit Sechser-Ringen (des Cyclohexans oder verwandter Substanzen) bes. eingehend studiert wurden. 25 Literaturzitate. (Acta chem. scand. 1. 149—68. 1947.)

FAESSLER. 181

René Faivre und Georges Chaudron, *Über neue Fortschritte in der Lösung einiger Probleme der Mineralchemie mit der Methode der Analyse von Kristallpulvern mit Röntgenbeugung, einem Monochromator mit gebogenem Kristall und einer Fokussierkammer*. Eine Kombination von Monochromator mit gebogenem Kristall u. SEEMANN-BOHLIN-Kamera ermöglicht Röntgen-Pulveraufnahmen, die bes. für Kleinwinkelstreuung der einfachen DEBYE-SCHERRER-Meth. überlegen sind. Der kontinuierliche Untergrund ist stark unterdrückt u. das Auflösungsvermögen erhöht. Die Leistungsfähigkeit der Anordnung wird an zahlreichen Beispielen erläutert: Qualitative u. quantitative Analyse der Bestandteile eines Gemisches, Nachweis von Pseudosymmetrien, Struktur des Kristallwassers in hydratisiertem CaSO_4 u. Anhydrit-Umwandlung, Unters. verschied. Ca-Carbonate (Aragonit, Calcit, Vaterit), Struktur von S-Blüte u. von pseudokub. Pb-Peroxyden verschied. Zusammensetzung. Diskussion. (Proc. XI. int. Congr. pure appl. Chem., London 1. 87—103. 1947. Vitry-sur-Seine, Labor. Centr. des Traitements Chim.)

H. C. WOLF. 181

René Faivre, *Untersuchung der Struktur, der Umwandlungen und des thermischen Zerfalls von gemischten Erdalkali-Carbonaten*. (Vgl. C. 1948. II. 812.) Mit der vorstehend beschriebenen Röntgenmeth. wurden die binären Systeme $\text{SrCO}_3/\text{BaCO}_3$, $\text{SrCO}_3/\text{CaCO}_3$ u. $\text{CaCO}_3/\text{BaCO}_3$ untersucht. Die beiden ersten sind in allen Verhältnissen mischbar u. bilden reguläre Mischkristalle von orthorhomb.-pseudohexagonaler Aragonit-Struktur. Beim Ca/Ba-Syst. ist die Mischbarkeit begrenzt: Ca mit bis zu 48 Atom-% Ba ergibt Calcit-Kristalle, Ba mit bis zu 35 Atom-% Ca orthorhomb.-pseudohexagonale Kristalle. Bei Erwärmung verhalten sich die Mischsysteme sehr verschieden; allen gemeinsam ist

jedoch eine selektive Dissoziation kurz vor der eigentlichen Dissoziationstemperatur. (Proc. XI. int. Congr. pure appl. Chem., London 1. 105—23. 1947.) H. C. WOLF. 181

Fernand Gallais, *Über die Verwendung von Messungen des magnetischen Rotationsvermögens zur Lösung von Strukturproblemen in der Chemie*. Überblick über die phänomenolog. u. theoret. Grundlagen des Effektes des magnet. Drehungsvermögens, der von FARADAY 1846 entdeckt u. von VERDET (1854—1863) u. späteren Autoren systemat. zu einer Strukturbestimmungsmeth. ausgebaut worden ist. Andere Methoden, wie die Best. des elektr. Momentes, der Molrefraktion, des Parachors u. der magnet. Suszeptibilität ergänzend, ist der FARADAY-Effekt nicht nur von extremer Empfindlichkeit, sondern auch experimentell außerordentlich genau u. leicht zu bestimmen, da es sich lediglich um eine Polarimetrie handelt. Nach einer kurzen Übersicht über einige ältere Arbeiten, bes. von PERKIN (1882—1907), die einen Eindruck von der Vielzahl der chem. Probleme geben, die mit Hilfe des FARADAY-Effektes gelöst werden können, beschäftigt sich Vf. hauptsächlich mit der Besprechung von nach 1935 erschienenen Experimentalarbeiten, in denen u. a. von Vf. u. Mitarbeitern die Bldg. von *Quecksilber-II u. Wismut-III-salzkomplexen*, ferner Neutralisationsrkk. sowie eine Reihe von Strukturproblemen, bes. aus dem Bereich der organ. Chemie, behandelt werden. 35 Literaturangaben. (Proc. XI. int. Congr. pure appl. Chem., London 1. 455—79. 1947. Toulouse, Univ.) FRENKLER. 181

Clarence Zener, *Eine Rechtfertigung der Cauchyschen Relationen*. Im Gegensatz zu der kürzlich von EYSTEIN (C. 1946. I. 1674) vertretenen Ansicht wird die Bedeutung der CAUCHYSchen Beziehungen zwischen den Elastizitätskoeff. für die theoret. Analyse der Gitterkräfte unterstrichen u. klargestellt. (Physic. Rev. [2] 71. 323. 1/3. 1947. Chicago, Ill., Univ. of Chicago, Inst. for the Study of Metals.) SCHOENECK. 181

F. Machatschki, *Konstitutionsformeln für den festen Zustand*. Für die Grundstoffe u. Verb. werden Formeln verwandt, aus denen neben dem Formel- auch der Strukturtypus bis zu einem gewissen Grade zu entnehmen ist. Hierfür werden zahlreiche Beispiele gegeben: Die Grundstoffe werden allg. mit E bezeichnet; in bes. Fällen wird statt E das Symbol des Grundstoffs eingesetzt. Bei 3-dimensionalen Koordinationsgittern wird als Index in eckiger Klammer rechts oben die Koordinationszahl angeführt u. anschließend mit kleinen Buchstaben das Kristallsyst. gekennzeichnet. So bedeutet $E^{12}k$ kub.-dichteste Kugelpackung, z. B. $Cu^{12}k$ die Formel für Cu; $E^{4}k$ kub. Grundstoffgitter mit 4-Koordination, z. B. $C^{4}k$ die Formel Diamant. In ähnlicher Weise werden Formeln auch für Ketten-, Schicht- u. Mol.-Gitter von Grundstoffen u. Verb., deren kristallchem. verschied. Bestandteile mit A, B usw. oder in bes. Fällen mit den Symbolen der Grundstoffe bezeichnet werden, angegeben. (Mh. Chem. 77. 333—42. 1947. S.-B. österr. Akad. Wiss., math.-naturwiss. Kl., Abt. IIb 156. 333—42. 1947. Wien, Univ., Mineralog. Inst.) WESLY. 181

R. Daudel und Haissinsky, *Die chemische Bindung*. Die Bedeutung der aus der Wellenmechanik hervorgegangenen theoret. Chemie wird am Beispiel der verschied. Bindungsformen, der bei ihrer Entstehung ablaufenden Vorgänge u. ihrer Rückwrgk. auf die Mol.-Beständigkeit auseinandergesetzt. (Bull. Soc. chim. France, Mém [5] 14. 546—52. Mai/Juni 1947.) WESLY. 182

M. Haissinsky und R. Daudel, *Isotopenaustausch und Art der chemischen Bindung*. Übersicht über den Anteil der Verss. über Isotopenaustausch an der Aufklärung der mol. Struktur, bes. hinsichtlich der Art der chem. Bindung. — 82 Literaturangaben. (Bull. Soc. chim. France, Mém. [5] 14. 552—59. Mai/Juni 1947. Paris, Inst. du Radium.) WESLY. 182

J. W. Linnett, *Kraftkonstanten*. Vf. gibt einen Überblick über das Problem der zwischenatomaren Wechselwrgk. im Molekül. Insbes. wird ertörtet, daß es im Interesse der Deutung chem. Vorgänge nützlich wäre, die Kenntnisse über die „Kraftkonstanten — force constants“ zu erweitern. Unter „Kraftkonstanten“ werden hierbei die Proportionalitätsfaktoren erfaßt, die bei den Molekülschwingungen also bei den Störungen der Gleichgewichtskonfiguration die lineare Abhängigkeit der auftretenden Kräfte von den generalisierten Koordinaten angeben. Unterrs. über die Spektren isotoper Moleküle könnten hierzu weiteres experimentelles Material liefern. (Quart. Rev. [chem. Soc., London] 1. 73—90. 1947.) H. JACOB. 182

Ernesto Pannain, *Beitrag zur Kenntnis der zwischenatomaren Bindungen*. Einige Anwendungen der Oktett-Theorie von LEWIS u. LANGMUIR auf chem. Bindungsprobleme. (Proc. XI. int. Congr. pure appl. Chem., London 1. 241—45. 1947.) H. C. WOLF. 182

R. F. Hudson, *Die Dampfphasen-Hydrolyse nichtmetallischer Chloride*. Es wird der Zusammenhang zwischen Hydrolysenprodd. u. Elektronegativität des Zentralatoms bzw. Radius des Zentralatoms von Chloriden der 4. (C; Si; Ti; Sn), 3. (B), 5. (P; As) u.

der 6. Gruppe (S; Se) gesucht. Vf. stellt fest: 1. Elektronenacceptoren hydrolysieren leichter als Moll. mit einsamen Elektronenpaaren. 2. Covalente Chloride hydrolysieren nach 2 Methoden: vorläufige koordinative Bindung der nicht-polaren Moll. tritt bei den Chloriden ein, die in der Dampfphase hydrolysieren; vorläufige Salzbildung tritt bei den Chloriden ein, die nur in fl. Phase hydrolysieren. (Proc. XI. int. Congr. pure appl. Chem., London 1. 297—305. 1947. London, Royal Coll. of Sci.) L. MEYER. 182

Mario Alberto Rollier, *Die planare Konfiguration des Bortribromid-Moleküls und seine Mesomerie*. Messung des Dipolmomentes von BBr₃ in Benzol nach der Meth. von COHEN-HENRIQUEZ ergibt $0,194 \cdot 10^{-18}$ e. s. E. bei einer Meßgenauigkeit von $0,1 \cdot 10^{-18}$. Das nur wenig von Null verschied. Dipolmoment spricht für die Planarität des Moleküls, die auch aus Mesomerieüberlegungen nach PAULING zu erwarten war. (Gazz. chim. ital. 77. 372—74. Juli/Aug. 1947. Milano, Politecn., Ist. di Chim. gen. ed analit.) H. C. WOLF. 182

Mario Alberto Rollier und Alberto Riva, *Röntgenographische Bestimmung der Kristallstruktur von Bor-chlorid und -bromid im festen Zustand*. (Vgl. vorst. Ref.) Strukturbest. von BCl₃ u. BBr₃ mit DEBYE-Aufnahmen zeigte die erwartete Isomorphie mit CHJ₃ u. PJ₃. Die Struktur ist hexagonal mit dem Achsenverhältnis 1,07. Die Substanzen waren auf Kapillaren niedergeschlagen, die fl. Luft enthielten. Über die Planarität der Moleküle ist noch keine Aussage möglich. (Gazz. chim. ital. 77. 361—66. Juli/Aug. 1947. Milano, Politecn., Ist. di Chim. gen. ed analit.) H. C. WOLF. 182

Henry Bassett, *Basische Salze*. Übersicht über die Struktur der bas. Salze. — 49 Schrifttumshinweise. (Quart. Rev. [chem. Soc., London] 1. 246—64. 1947. Reading, Univ.) WESLY. 182

T. W. Dakin, W. E. Good und D. K. Coles, *Bindungsabstände in OCS aus den Mikrowellenabsorptionslinien*. Mit dem von W. E. GOOD (C. 1946. I. 855) beschriebenen Mikrowellenabsorptionsgerät bestimmen Vf. die Rotationslinie für den Übergang $J = 1$ nach $J = 2$ beim linearen OCS-Molekül. Die Empfindlichkeit der Versuchseinrichtung gestattete auch die dem Schwefelisotop ³⁴S entsprechende Linie zu messen. Sie bestimmen die Frequenzen zu f (³²S Linie) = $24325,92 \pm 0,02$ Mc/sec. f (³⁴S Linie) = $23731,33 \pm 0,03$ Mc/sec. Zur Berechnung der Bindungsabstände wird bes. der Einfl. der Ungenauigkeiten bei den Mol.-Konstanten diskutiert. Als Durchschnittsentfernungen im niedrigsten Schwingungszustand werden angegeben C—O ($1,1612 \pm 0,0058$) $\cdot 10^{-8}$ cm. u. C—S ($1,5604 \pm 0,0049$) $\cdot 10^{-8}$ cm. Diese Werte stimmen gut überein mit den von CROSS u. BROCKWAY aus Elektronenbeugungsversuchen abgeleiteten. (Physic. Rev. [2] 71. 640—41. 1/5. 1947. East Pittsburgh, Pa., Westinghouse, Res. Labors.) WISSEROTH. 182

J. Fripiat, *Versuch einer Deutung der molekularen Federkonstanten in Abhängigkeit von der Polarisierbarkeit. Ausdehnung auf mehratomige Moleküle*. Die von Vf. (C. 1946. II. 1675) aufgestellte Regel über die umgekehrte Proportionalität der Federkonstanten der mol. Schwingungen mit der Polarisierbarkeit wird an Moll. des folgenden Typus geprüft: CH₂=X₂; CH₃—X; X—CN; wobei X ein Halogen bedeutet; ferner an zweiatomigen Moll. des Typus M—M, wobei M ein Alkalimetall ist. Als Ergebnis wird die erwähnte Regel als allgemeines Gesetz für die genannten Fälle bestätigt. (Bull. Cl. Sci., Acad. roy. Belgique 32. 465—81. 1946, ausgegeb. 1947.) K. SCHAEFFER. 182

E. J. W. Verwey, *Die Atomanordnung in Spinellen im Zusammenhang mit ihren physikalischen Eigenschaften*. Die zahlreichen in der Spinellstruktur kristallisierenden binären Metalloxyde der allgemeinen Formel XY₂O₄ lassen sich in n. Spinelle mit X₈(Y₁₆)O₃₂ pro Elementarzelle oder X(Y₂)O₄ pro Mol u. in „umgekehrte“ Spinelle mit Y₈(X₈Y₈)O₃₂ oder Y(XY)O₄ klassifizieren. Diese Unterscheidung wird für zahlreiche auch ternäre Oxyde durchgeführt u. mit der Wertigkeit der Metalle, ferner mit den elektr. u. magnet. Eigg. der Stoffe in Verbindung gebracht. (Proc. XI. int. Congr. pure appl. Chem., London 1. 285—91. 1947. Eindhoven, N. V. Philips' Gloeilampenfabrieken, Res. Labor.) H. C. WOLF. 182

I. Amdur, *Bestimmung des molekularen Kraftgesetzes aus Selbstdiffusionskoeffizienten*. In bei Zimmertemp. durchgeführten Messungen der Selbstdiffusionskoeffizienten von UF₆ u. Methan durch NEY u. ARMISTEAD (C. 1947 E. 335) bzw. WINN u. NEY C. 1948. II. 384) wurde das Kraftgesetz mit dem Verhältnis $\rho D/\eta$ in Beziehung gebracht (ρ ist die D., D u. η sind die Koeffizienten der Selbstdiffusion bzw. inneren Reibung). Vf. führt die Gründe an, die gegen dieses Vorgehen sprechen. Man gelangt nämlich so zu falschen oder nicht eindeutigen Kraftgesetzen, weil man für verschied. Kräfteemodelle die gleichen $\rho D/\eta$ -Werte bekommen kann. Ferner darf man bei der Interpretation dieser Werte nicht das Modell starrer, sich abstoßender Kugeln zugrunde legen, vielmehr muß man, um brauchbare Aussagen zu erhalten, für die Wechselwrkg. zwischen den

Moll. Potentiale ansetzen, die aus Abstoßungs- u. Anziehungstermen kombiniert sind. Selbst wenn die Temperaturabhängigkeit von η u. D berücksichtigt werden könnte, wäre daher keine bessere Kenntnis der zwischenmol. Kräfte zu erwarten. Zusammenfassend besteht also die Schwierigkeit darin, daß Viscositätsdaten zwar Licht auf die Eignung einer auf andere Weise abgeleiteten Formel für das mol. Feld werfen, selbst aber ungeeignet sind, unzweideutigen Aufschluß über diese Felder zu geben. (Physic. Rev. [2] 72. 642—43. 1/10. 1947. Cambridge, Mass., Massachusetts Inst. of Technol., Dep. of Chem.) SCHOENECK. 182

Melvin A. Cook, *Bindungsenergie in zweiatomigen Molekülen aus den Kräftekonstanten, Kernabständen und der klassischen Modelltheorie*. Die neuere Theorie der chem. Bindung erklärt die Bindungsenergie als einen Typ der Resonanzwechselwrg. zwischen den Kernen u. den Valenzelektronen. Die Frequenz des Pulsierens der Valenzelektronenbahnen entspricht der Vibrationsfrequenz gemäß der Theorie über die Bindung in den Moll., die ohne Elektronenübergänge gebildet werden. Die mittlere kinet. Energie ist anscheinend eng mit dem Feld des Teilchens, d. h. mit dem Quantenzustand gekoppelt. Die Bindungsenergie wird nahezu völlig als potentielle Energie betrachtet. Die Bindungskraft wird in Abhängigkeit von den experimentellen Kräftekonstanten u. Bindungsabständen entwickelt. Die Ergebnisse stützen die Gültigkeit der klass. Modelltheorie bei zweiatomigen Moll. aus gleichen Atomen, bei einigen Hydriden, Oxyden, Nitriden, Sulfiden u. Halogeniden. (J. physic. Colloid Chem. 51. 407—14. März 1947. Gibbstown, N. J., E. I. du Pont de Nemours and Co., Inc., Explosives Dep., Eastern Labor.) GERHARD SCHMIDT. 182

G. G. Lemlein, *Nachweis eines superfeinen Reliefs der Kristallfläche nach der Tarmethode*. Es wurde gefunden, daß beim Kondensieren einer Fl. auf Oberflächen von SiC-Kristallen Tröpfchenanordnungen entstehen, die außer den interferenzmikroskop. noch sichtbaren Unebenheiten noch weitere Einzelheiten erkennen lassen. Vf. schlägt daher vor, das Betauen zur Erkennung sehr feiner Oberflächenstruktur zu verwenden. (Доклады Академии Наук СССР [Ber. Akad. Wiss. UdSSR] [N. S.] 58. 1939—42. 21/12. 1947. Akad. der Wiss. der UdSSR, Inst. für Kristallogr.) K. SCHUBERT. 184

O. Kratky, *Die Struktur amorpher Festkörper*. (Zur Untersuchung von S. Geiling und R. Glocker „Die Atomanordnung in Aluminiumhydroxydgel.“) Es ist bekannt, wie man aus dem Röntgenbeugungsbild eines einatomigen, amorphen Körpers eine Abstandsstatistik der Atome erhalten kann. In einer Unters. von GEILING u. GLOCKER (C. 1943. II. 210) wurde eine Deutung der DEBYE-MENKESCHEN Abstandsstatistik für fl. Hg. unter Zugrundelegung eines Postulates gegeben, wonach die Atomanordnung in der Fl. aus der eines Kristallgitters in der Weise abgeleitet werden kann, daß man jedem Atom im Verhältnis zu seinen Nachbarn eine Verschiebung von bestimmter mittlerer Größe erteilt. Dadurch werden Gittergeraden zu verkrümmten Linien, zum Unterschied von wärmeschwingenden Kristallen, in denen die Teilchen relativ zu den untereinander ein genaues Kristallgitter bildenden Ruhelagen schwingen. Die relative Verschiebung zweier Teilchen wächst so in der Fl. mit der Entfernung, wogegen sie im Kristall über die doppelte Schwingungsamplitude nicht hinausgeht. Abstandsstatistiken, die neuerdings für 2 Typen von Al(OH)₃-Gelen aufgestellt worden sind, werden als verwickelte, hexagonal dichteste u. kub. dichteste Packung gedeutet. Damit ist bewiesen, daß das Postulat über das Wesen der „gleichsam kristallinen“ Fl. zutrifft u. ein Weg gezeigt, den bes. einer einfachen Fl. oder einem einfachen amorphen Körper zugrunde liegenden „Gittertypus“ aufzuklären. (Mh. Chem. 76. 311—18. Mai 1947.)

WESLY. 188

Mario Milone, *Über die Beziehungen zwischen Oberflächenspannung und Kristallhabitus*. Wenn die Gesamtheit der zwischen den Bausteinen eines Kristalls wirkenden Kräfte eine Funktion ihres Abstandes voneinander ist, muß die Oberflächenspannung γ_{FL} zwischen Feststoff u. Luft von der Gitterdichte abhängen u. für verschied. Formen angehörende Flächen verschied. sein. Die Adsorptionsarbeit W_{FF} von Feststoff (F) u. Fl. (f) ergibt sich aus den Oberflächenspannungen γ_{FL} , γ_{FL} (Fl.—Luft) u. γ_{FF} (Feststoff—Fl.) nach $W_{FF} = \gamma_{FL} + \gamma_{FL} - \gamma_{FF}$. Aus Unterss. an NaCl-Lsgg. ergibt sich eine Bestätigung der Änderung des Kristallhabitus des NaCl vom kub. zum oktaedr. Gitter in der Verminderung von γ von 50 Dyn/cm in Ggw. von Harnstoff auf 39 in Ggw. von Alkyl-naphthalinsulfonsäure. (Proc. XI. int. Congr. pure appl. Chem., London 1. 231—33. 1947. Turin, Univ., Ist. chim.) R. K. MÜLLER. 190

Ugo Croatto und Maria Bruno, *Kristallbauwerke mit Gitterunordnung*. (Vgl. C. 1948. E. 1557.) Röntgenograph. wurde eine begrenzte Löslichkeit von $PbCl_2$, $CdCl_2$ u. $PbBr_2$ in den entsprechenden Äg-Halogeniden festgestellt. Es gibt also anomale Mischkristalle, über deren Aufbau einige Vermutungen möglich sind. Die Ergebnisse lassen sich mit Messungen der Ionenleitfähigkeit von KOCH u. WAGNER (C. 1938. II. 1189) in Zut

sammenhang bringen. (Proc. XI. int. Congr. pure appl. Chem., London 1. 75—76. 1947. Padova, Univ., Ist. di Chim. Gen.) H. C. WOLF. 190

Guido Carobbi, *Vorschläge für ein kristallchemisches System der Ionen*. Einer Klassifizierung der Ionen in Gruppen solcher, die sich in Kristallgittern isomorph ersetzen können, wird zweckmäßig der Ionenradius zugrundegelegt. Die dadurch entstehenden Gruppen wie z. B. die Gruppen $N^{5+} - C^{4+} - B^{3+}$, $H^+ - O^{2-} - F^-$ usw. werden im einzelnen besprochen u. ihre wechselseitigen Beziehungen aufgezeigt. — 77 Literaturhinweise. (Atti Mem., Reale Accad. Sci., Lettere Arti, Modena [5] 7. 128—50. 1947. Florenz, Univ., Ist. di Mineral., Petrogr. e Geochim.) R. K. MÜLLER. 190

Anders Byström, *Die Struktur der Fluoride und des Oxyfluorids von zweiseitigem Blei*. Die Ergebnisse von erneuten Röntgenstrahlunterss. an PbF_2 u. Pb_2OF_2 werden mitgeteilt. Die orthorhomb. Modifikation von PbF_2 entsteht durch Zugabe von $PbCO_3$ zu überschüssiger HF, Eindampfen auf dem Dampfbad zur Trockne, abermaliges Erhitzen mit HF, mehrmaliges Dekantieren mit W. u. Trocknen zwischen Filtrierpapier. Die für 4 PbF_2 -Gruppen im Elementarkörper berechnete D. beträgt 8,48. Die Dimensionen sind: $a = 3,889 \pm 0,002$, $b = 6,428 \pm 0,003$ u. $c = 7,633 \pm 0,004$ kX. Raumgruppe D_{2h}^{16} -Pnmb. Die Atomabstände betragen $Pb-F_1 = 2,49$, $2,48$ u. $2,50$ kX; $Pb-F_2 = 2,56$, $2,82$ u. $2,84$ kX; kürzester F-F-Abstand $2,87$ kX. — Die kub. PbF_2 -Modifikation entsteht beim Erhitzen des orthorhomb. PbF_2 auf 400° u. hat die berechnete D. 7,79; Kantenlänge des Elementarkörpers $5,923 \pm 0,003$ kX; Abstand $Pb-F = 2,57$ kX. — Pb_2OF_2 bildet sich beim Zusammenschmelzen von PbF_2 u. PbO im Verhältnis 1:1 im Pt-Tiegel u. schnellen Abkühlen als tetragonale gelbbraune Tafeln; D. 8,16, berechnet 8,19. Die Gitterkonstanten sind $a = 8,135 \pm 0,004$ u. $c = 5,706 \pm 0,003$ kX. Die Raumgruppe ist wahrscheinlich D_{2h}^{15} -P4/nmc. Die Stellung der Anionen im Gitter wird eingehend diskutiert. (Ark. Kem., Mineralog. Geol., Ser. A 24 A. Nr. 33. 1—18. 1947. Stockholm, Högskola, Inst. of Gen. u. Inorg. Chem.) FORCHE. 190

George-Maria Schwab, *Gitterorientierung bei topochemischen Reaktionen*. Einige Unterss. über die orientierte Aufwachsung der Halogenide u. Oxyde auf Einkristallen von Ag, Cu u. Pb sowie auf AgBr, AgCl, TiCl, TiBr bestätigen fast ausnahmslos zwei Regeln: Der Unterschied in den Gitterkonstanten zweier Ebenen muß für eine Orientierung kleiner als 5% sein, u. das Molvol. muß bei der Orientierung vergrößert werden. (Proc. XI. int. Congr. pure appl. Chem., London 1. 269—72. 1947. Piraeus, Inst. „Nicolao Canellopoulos“, Dep. of inorg. Phys. and Catalyt. Chem.)

H. C. WOLF. 190

G. Deicha, *Epitaxie von Kaliumchlorid auf Glimmern (Orientierungen nach den Würfelflächen)*. Epitaxie-Unterss. von KCl (aus Lsg.) auf Glimmer-Spaltflächen ergaben die theoret. erwarteten Orientierungen: Flächendiagonale von KCl parallel der Richtung 100 in Glimmer, u. Flächendiagonale von KCl parallel der Richtung 010 in Glimmer. (Bull. Soc. franç. Minéralog. 70. 318—24. Juli/Dez. 1947.)

H. C. WOLF. 190

J. Wyart, *Löslichkeit von Kalium in Wasserdampf und Kristallisation von amorphem Siliciumdioxid*. (Vgl. Bull. Soc. franç. Minéralog. 66. [1943.] 479.) Amorphes SiO_2 kristallisiert im Autoklaven unter der Einw. einer alkal. Lsg. von 0,01 bis 0,02 mol. KOH in W. bei 335° zu *Cristobalit* u. wandelt sich bei 340° in *Quarz* um. Weitere Unters. der Umwandlungsbedingungen zeigt, daß unterhalb der krit. Temp. sich kein K im Wasserdampf löst. Die durch K aktivierte SiO_2 -Kristallisation findet nur statt, wenn das SiO_2 in direktem Kontakt mit der KOH-Lsg. ist. (Bull. Soc. franç. Minéralog. 70. 325—30. Juli/Dez. 1947.)

H. C. WOLF. 190

A. E. Smith, *Die Bestimmung der Teilchengröße durch Kleinwinkelstreuung von Röntgenstrahlen*. Bestimmt wurden die Teilchengrößen von Proben von reinem $\gamma-Al_2O_3$, die auf verschied. Temp. von $650-1000^{\circ}$ erhitzt worden waren, durch Kleinwinkelstreuung von Röntgenstrahlen u. unter Verwendung eines GEGGER-Zähler-Röntgenspektrometers. Die mittleren Kristallitgrößen wurden auch durch Messen der Linienbreiten bestimmt. Die Teilchen- u. Kristallitgrößen, die nach einer der obigen Methoden bestimmt worden waren, stimmten innerhalb der Meßfehlergrenzen überein. Die aus der Teilchengrößenverteilung u. der mittleren Kristallitgröße berechnete Oberfläche stimmte mit der überein, die nach der Meth. von BRUNAUER, EMMET u. TELLER gemessen worden war. Die numer. Ergebnisse sind tabellar. zusammengestellt. (Physic. Rev. [2] 71. 277. 15/2. 1947. Shell Development Co.)

GOTTFRIED. 190

R. M. Garrels, C. L. Jones und A. L. Howland, *Apparat zur Untersuchung der Kristallbildung*. Eine kontinuierlich zirkulierende Lsg. wird in einen Arm des App. erwärmt, durchströmt die zu kristallisierende Substanz, welche sich in einem porösen Korb befindet, u. wird im anderen Arm abgekühlt. An dem unteren Ende dieses Arms

befindet sich der Impfkristall. (Science [New York] 105. 46. 10/1. 1947. Northwestern Univ., Dep. of Geol.)

GOTTFRIED. 190

R. I. Garber, *Grenzspannungen der mechanischen Zwillingsbildung von Calcit*. Fußend auf früheren Arbeiten (C. 1939. I. 4156; C. 1948. II. 560. 561) gibt Vf. eine Theorie des Spannungstensors beim Übergang eines Calcit-Einkristalls in einen Biskristall. Es ergibt sich eine gewisse Analogie zur oberen bzw. unteren Fließbarkeit beim weichen Eisen; beim Calcit sind diese Grenzen jedoch von den verschied. Deformationsstadien abhängig. (Доклады Академии Наук СССР [Ber. Akad. Wiss. UdSSR.] [N. S.] 57. 555—58. 21/8. 1947. Charkow, Akad. der Wiss. der UkrSSR, Physikal.-techn. Inst.)

AMBERGER. 195

Edouard Calvet, *Über die Berechnung der Diffusionskoeffizienten, ausgehend von der erfahrungsgemäßen Oberfläche $f(x, z, t) = 0$* . Vf. entwickelt eine Beziehung, nach der die „wahre“ Diffusion (D) ermittelt werden kann. Die D-Werte lassen sich ermitteln durch Messung der K-Werte (K Diffusionskoeff.) u. Anwendung der Beziehung $D = D_0(1 - Ac)$. Die veränderlichen Werte von c werden im Laufe eines Diffusionsvers. festgelegt. $D_0 = K_0$ u. geben die Werte von D u. K bei der Konz. Null wieder. (J. chim. physique Physico-Chim. biol. 44. 245—47. Okt. 1947.)

BOYE. 196

W. I. Lichtman, A. I. Frimer und Ss. L. Pupko, *Elektronenmikroskopische Untersuchung von Strukturbesonderheiten an deformierten Aluminium-Einkristallen*. Al-Einkristalle wurden um 75% mit einer Geschwindigkeit von $40\% \text{ min}^{-1}$ gedehnt, einmal mit einem nicht oberflächenaktiven Medium bestrichen (Vaseline) u. einmal mit einem oberflächenaktiven Medium bestrichen (Vaseline + 0,3% Alkohol), das den Adsorptionseffekt der Senkung der Festigkeit gab. Die gedehnten Kristalle wurden im Elektronenmikroskop betrachtet (5 Mikrophotos). Auf den unter reiner Vaseline verformten Kristallen zeigen sich die (111)-Gleitungen sowie Mikrospalte. Diese Mikrospalte sind erheblich stärker entwickelt bei den im oberflächenaktiven Medium gedehnten Proben. (Доклады Академии Наук СССР [Ber. Akad. Wiss. UdSSR.] [N. S.] 58. 827—30. 11/11. 1947. Akad. der Wiss. der UdSSR, Inst. für physikal. Chemie. Abt. für disperse Systeme u. wiss. Forschungsinst. des Ministeriums für Elektroid. der UdSSR.)

K. SCHUBERT. 197

Anders Byström und Karl Erik Almin, *Röntgenuntersuchung goldreicher Gold-Cadmium-Legierungen*. Auf Grund der vorliegenden u. früheren Röntgenuntersuchungen wird für goldreiche Au-Cd-Legierungen ein Phasendiagramm aufgestellt, das sich von den von OWEN u. O'DONNELL ROBERTS u. von OWEN u. REES veröffentlichten Diagrammen in den folgenden Punkten unterscheidet: α' ist eine Phase mit tetragonal deformierter geordneter Struktur. — α'' ist kub. u. ebenfalls geordnet; der Ordnungsgrad sinkt mit abnehmender Temperatur. Die Bereiche von α'' u. $\alpha + \alpha''$ (falls vorhanden) müssen sehr eng sein. Die Zelldimensionen der geordneten u. ungeordneten Legierungen der gleichen Zus. sind gleich. — α_3 existiert nicht. — Die β -Phasen zeigen einen Übergang bei $64(\pm 6)^\circ$, wobei die Struktur vom orthorhomb. β' in das kub. β übergeht. Ein anderer Übergang ohne Strukturänderung tritt wahrscheinlich bei $280\text{--}300^\circ$ auf. Die β -Phase ist bei tiefen Temp. geordnet, wird aber ungeordnet bevor sie schmilzt. — Die α_2 -Phase zeigt nur nahe der Zus. Au₂Cd hexagonal dichteste Packung. In den goldreicheren Teilen von α_2 sind mehrere Reflexe schwach u. verbreitert, was wohl durch Fehler der hexagonal dichtesten Packung verursacht wird. 11 Literaturangaben. (Acta chem. scand. 1. 76—89. 1947. Stockholm, Univ., Inst. of Gen. and Inorg. Chem.)

FAESSLER. 197

Clarence Zener, *Mechanisches Verhalten hochdämpfender Metalle*. Die Arbeit beschäftigt sich mit der inneren Reibung in Metallen u. leitet die Bedingungen ab, unter denen ein Metall nicht schwingen wird, sondern bei Einw. von Energie aperiod. in die Gleichgewichtslage zurückkehrt. (J. appl. Physics 18. 1022—25. Nov. 1947. Chicago, Ill., Univ. of Chicago, Inst. of the Study of Metals.)

ROEDER. 200

Geoffrey Taylor, *Eine Verbindung zwischen dem Merkmal der Dehnung und der Spannungszustandsbeziehung in plastischen, festen Körpern*. Die Annahme, daß die während einer kleinen plast. Beanspruchung verrichtete Arbeit einen Höchstwert darstellt, läßt den Gedanken einer Verbindung zwischen der Dehnung u. der Spannungszustandsbeziehung zu. Man versteht unter der Spannungszustandsbeziehung den Unterschied zwischen den Haupt- u. Nebenspannungen. Man nimmt im allgemeinen an, daß diese Beziehung eine einfache Proportionalität darstellt. Verss. zeigen, daß diese Annahme für Metalle nicht zutrifft. Die beobachtete Spannungszustandsbeziehung wird in Verb. mit der Annahme einer maximalen Arbeit während einer gegebenen Spannung zur Berechnung der Dehnung angewandt. Diese Annahme entspricht fast, wenn nicht vollständig, dem MISES-HENCKY-Merkmal. (Proc. Roy. Soc. [London], Ser. A. 191. 441—46. 3/12. 1947.)

WESLY. 200

G. Gurewitsch, *Über das Gesetz der Deformation amorpher und polykristalliner Körper*. Der Verlauf der Spannung-Dehnung-Kurven kann auf allg. Gesetzmäßigkeiten der Deformation zurückgeführt werden. Ausgehend von der MAXWELL'schen Gleichung für den allgemeinsten Deformationsfall beliebig fester Körper, wird gezeigt, daß sowohl die Abhängigkeit der Fließgrenze von der Verformungsgeschwindigkeit (bei gegebener Temp.), als auch die Abhängigkeit der Verformungsgeschwindigkeit von der Belastung durch eine Gleichung der Form $\log v/\sigma_{\text{const}} = A \cdot \sigma_{\text{const}} - B$ ausgedrückt wird. Die Richtigkeit der Beziehung wird durch entsprechende Auswertung von Verss. an Filmen aus Nitrocellulose, Acetylcellulose, Butylmethacrylat, Al, Pb u. Cu gezeigt. (Доклады Академии Наук СССР [Ber. Akad. Wiss. UdSSR.] [N. S.] 55. 497—500. 21/2. 1947. Wiss. Kino-Foto-Forschungsinstit. des Minist. für Kinematogr. der UdSSR.) REINBACH. 200

S. Bhagavantam und D. Suryanarayan, *Die elastischen Konstanten von Natriumchlorat*. Vff. bestimmen mit einer neuen piezoelektr. Meth. die drei elast. Konstanten von NaClO₃ (in 10¹¹ dyn/cm²) zu: C₁₁ = 5,09, C₁₂ = 1,53, C₄₄ = 1,18. Die Werte stimmen mit den von MASON (vgl. C. 1946. I. 1180) erhaltenen überein. (Physic. Rev. [2] 71. 553. 15/4. 1947. Waltair, India, Andhra Univ., Dep. of Phys.) GOTTFRIED. 200

Virgil E. Bottom, *Der Einfluß von Röntgenstrahlen auf die elastischen Konstanten von Quarz*. Die Resonanzfrequenzen von Quarzoscillatorplatten werden durch Bestrahlung mit Röntgenstrahlen vermindert. Die Größe der Frequenzänderung hängt von der Orientierung der Platte bzgl. der kristallograph. Achsen ab. Der Effekt, der Änderungen in den elast. Konstanten des Quarzes zuzuschreiben ist, ist von einer Änderung der Farbe des Quarzes begleitet. Es wurde gefunden, daß Bestrahlung bis zur Sättigung die elast. Konstanten C₁₄ um -0,07%, C₄₄ um -0,03%, u. C₆₆ um -0,02% verringert. (Physic. Rev. [2] 71. 476. 1/4. 1947. Colorado A & M College.) GOTTFRIED. 200

Mario Alberto Rollier und Augusto Capanna, *Die Gitterdeformationen als Maß der elastischen Spannungen in Aluminiumprobestücken. Methoden und experimentelle Ergebnisse*. Um mit Röntgenstrahlen eine elast. Spannung mit bekannter Richtung zu bestimmen, genügen zwei Aufnahmen der mechan. beanspruchten Probe, u. zwar senkrecht zur Oberfläche u. in schiefer Winkel dazu. Vff. geben die theoret. Grundlagen des Verf. u. teilen Vgl.-Unterss. mit auf Zug u. Biegung beanspruchten Proben mit, um die mit dem Verf. erzielbare Annäherung zwischen gemessenen u. berechneten Werten festzustellen. Es zeigt sich, daß Restspannungen aus der vorausgehenden Beanspruchung sich denen der neuen Beanspruchung additiv überlagern können. Nur bei deren Berücksichtigung wird gute Übereinstimmung zwischen Berechnung u. Messung erzielt. Erst wenn die neue Beanspruchung die Ausgangsdeformation des Gitters überschreitet, wird die neue Gitterdeformation meßbar. (Ric. sci. Ricostruzione 17. 646—54. Mai 1947. Mailand, Politecnico, Ist. di chim. gen. e analit.) R. K. MÜLLER. 200

Franco Gatto, *Über die experimentelle Bestimmung der Poissonschen Zahl mittels longitudinaler Schwingungen*. Die elektroakust. Meth. der Elastizitätsbest. läßt sich auch zur Ermittlung der Poissonschen Zahl bei beliebiger Temp. anwenden, ohne daß hierbei Probestücke bestimmter Form erforderlich sind. Es wird die von der Schwingungsfrequenz abhängige Differenz der Schallgeschwindigkeit in einem Stab von bestimmter Dicke gegenüber dem Wert für unendliche Dicke festgestellt, indem mit äußerster Genauigkeit die Abweichung der aufeinanderfolgenden Frequenzdifferenzen von der harmon., also f₁ - f_n/n, gemessen wird, worauf unter Berücksichtigung von Länge l u. Halbmesser r des Stabes die Berechnung nach $\sigma = (2/\pi) \cdot (l/r) \cdot [\delta/(n^2 - 1 - \delta n^2)]^{1/2}$ erfolgt. In Kurven u. Tabellen werden die Werte von δ für $\sigma = 0,15-0,45$ bei $l/r = 0,05, 0,10$ u. (nur in Kurve) 0,20 mitgeteilt. (Ric. sci. Ricostruzione 17. 1409—13. Sept./Okt. 1947. Rom, Ist. naz. di Elettroacustica O. M. Corbino.) R. K. MÜLLER. 200

Raymond Lautié, *Über die Temperaturen gleicher Fluidität*. Vf. untersucht anschließend an eine frühere Arbeit (vgl. C. 1948. II. 374) die Gültigkeit der Formel, nach welcher sich die Logarithmen der charakterist. Temp. zweier Fl. gleicher Fluidität linear ändern. Diese Regel gilt mit umso größerer Übereinstimmung je ähnlicher das Fl.-Paar hinsichtlich Masse u. chem. Konst. ist. Die obere Anwendungsgrenze scheint unterhalb des Kp. (je höher die Fluidität desto bessere Übereinstimmung) zu liegen, während die untere schwer zu bestimmen ist u. von den verglichenen Fl. abhängt. Der Wert der Fluidität muß allerdings unter 20 CGS liegen. (Bull. Soc. chim. France, Mém. [5] 14. 896—98. Sept./Okt. 1947.) SCHOON. 200

W. I. Lichtman und P. A. Reh binder, *Über eine neue Erscheinung der elastischen Nachwirkung in Zinn-Einkristallen, die dem plastischen Fließen unterworfen werden*.

Sn-Einkristalle in Drahtform (Durchmesser 1 mm) wurden im App. von POLANYI mit einer Geschwindigkeit von $v = 5\%$ min^{-1} ausgezogen, u. zwar in einem inakt. Medium: reines Vaselineöl, sowie Vaselineöl + 0,2% Ölsäure als oberflächenakt. Substanz. Es wurde sowohl das Deformationsdiagramm $P = P(\epsilon)$ wie auch die elektr. Leitfähigkeit der Probe nach je 10% Ausdehnung aufgenommen. Nach bis zu 200% Dehnung wurde bis zur Nullage des opt. Dynamometers entspannt u. in der Ruhezeit die selbsttätige Kürzung der Länge des Prüfstücks beobachtet. Die Kürzung betrug 0,03% (10–15 μ) der Länge in reinem Vaselineöl, Dauer 1,5 Std., sowie 0,1–0,15% (40–50 μ) bei Ölsäurezusatz (6–7 Std. Kontraktionsdauer). Die Leitfähigkeit stieg um 3–4% in inakt., um 15–20% in akt. Medium. — Der Kontraktionsvorgang besteht aus 3 Teilvorgängen: Verschwinden der „wahren“ elast. Spannungen im Kristall (erfolgt mit Schallgeschwindigkeit); Verschwinden der inneren Trennungsf lächen (langsamer); Absinken der freien Oberflächenenergie an lädierten Gitterstellen, Rekristallisation — der langsamste Vorgang. Die Verlangsamung entsteht dadurch, daß die Adsorptionsschichten (Ölsäure) erst verdrängt werden müssen, bevor die Mikropalten wieder geschlossen werden. (Доклады Академии Наук СССР [Ber. Akad. Wiss. UdSSR] [N. S.] 57. 53–56. 1/7. 1947. Inst. für physikal. Chemie der Akad. der Wiss. der UdSSR, Abt. für disperse Systeme.) v. WILPERT. 200

A₇. Gleichgewichte. Kinetik.

Domingo Maturo, *Das Theorem von Liouville und das Verteilungsgesetz*. Aus dem Theorem von LIOUVILLE wird für die D· ρ eines einatomigen Gases im Phasenraum ein Verteilungsgesetz $\log \rho = a - \beta u - \gamma v$ abgeleitet, worin u u. v Funktionen der Variablen q_r u. P_r, aber voneinander unabhängig sind. (Rev. Fac. Quím. ind. agric., Santa Fe, Argentina 15 u. 16. 22–34. 1946/47.) R. K. MÜLLER. 220

R. Defay und I. Prigogine, *Über die Erweiterung der Gibbsschen Formel auf die Oberflächenspannung von Nichtgleichgewichtsoberflächen*. Vff. stellen sich die Aufgabe, die GIBBSsche Meth. thermodynam. Behandlung von Oberflächensystemen auf Abweichungen vom Adsorptionsgleichgewicht (bei geltendem mechan. u. therm. Gleichgewicht) zu erweitern. Vff. stellen dem Flächen-Modell ein Schicht-Modell mit der Dicke $e = z' + z''$ u. den Abständen z' u. z'' der hypothet. scharfen Grenzen der Schicht von der hypothet. scharfen GIBBSschen Teilungsfläche gegenüber. Die Aufstellung von Formeln für die Entropieerzeugung im System selbst bei Adsorptionsvorgängen nach dem einen oder anderen Modell, welche makroskop. vom Modell unabhängig sein muß, läßt Bedingungsgleichungen zwischen den chem. Potentialen der Vol.-Phasen u. der Modell-Grenzphasen erwarten. Zuvor werden aus geometr. Betrachtungen lineare Beziehungen zwischen den Übergangsgeschwindigkeiten der Molmengen n'_ν usw. der Adsorptionsrk. im Fall des Flächenmodells dn'_ν/dt , dn''_ν/dt u. im Fall des Schichtmodells dn^l_ν/dt , dn^g_ν/dt (l = liquid, g = gazeux) abgeleitet. (Bull. Cl. Sci., Acad. roy. Belgique 32. 36–51. 1946, ausgeg. 1947. Bruxelles, Univ. Libre. v. EICHBORN. 221

R. Defay und I. Prigogine, *Die chemischen Nebenpotentiale einer Oberflächenphase im Nichtgleichgewicht*. (Vgl. vorst. Ref.) Die 2 Ausdrücke für die „Macht der Irreversibilität“ (DE DONDER, L’Affinité, Paris, 1936, nouv. edit.) — $dQ'/dt = \sum A'_\nu$ $dn^l_\nu/dt + \sum A^g_\nu$ dn^g_ν/dt im Fall des Schichtmodells u. — $dQ'/dt = \sum A'_\nu$ $dn_{\nu'}/dt + \sum A^g_\nu$ $dn_{\nu''}/dt$ im Fall des Flächenmodells einer Grenzfläche, die mit den angrenzenden Phasen ν' (oder l = liquid) u. ν'' (oder g = gazeux) nicht im Adsorptionsgleichgewicht der Komponenten ν ($\nu = 1 \dots c$) steht, müssen in jedem Augenblick ident. gleich sein. Die Übergangsgeschwindigkeiten der Molmengen $n_{\nu'}$, $n_{\nu''}$ in den Vol.-Phasen des Flächenmodells ließen sich (l. c.) durch diejenigen des Schichtmodells ausdrücken. Das führt zu einer Bedingung zwischen den Affinitäten $A^l_\nu = -dQ'/dn^l_\nu = \mu'_\nu - \mu^g_\nu$, $A^g_\nu = \dots = \mu_{\nu'} - \mu_{\nu''}$ der Übergangsrk. zwischen Vol.-Phasen l u. g u. Schichtphase (c = couche) einerseits u. den Affinitäten $A'_\nu = -dQ'/dn_{\nu'} = \mu_{\nu'} + (\omega/V') \epsilon'_\nu - \mu^g_\nu$, $A^g_\nu = -dQ'/dn_{\nu''} = \dots$ der entsprechenden Rk. zwischen Vol.-Phasen ν' u. ν'' u. der Oberflächenphase andererseits. ($\mu_{\nu'}$, $\mu_{\nu''}$, μ^g_ν , μ^l_ν chem. Potentiale der Komponenten ν in den Phasen ν' [gleich μ^l_ν], ν'' [gleich μ^g_ν], an der Modellfläche u. in der Modellschicht, jeweils definiert als partielle Ableitungen der Freien Energie je Vol.- bzw. Flächeneinheit nach den Konz. je Vol.- bzw. Flächeneinheit; ϵ'_ν , ϵ^g_ν Nebenpotentiale (s. l. c.), ω Areal der Teilungsfläche; V' , V'' Voll. der Phasen ν' u. ν'' im Flächenmodell.) Die auf Null gebrachte Bedingung zerfällt in eine Reihe von je einem Gleichungspaar für jede Komponente, denn die Koeff. der Rk.-Geschwindigkeiten $dn^l_\nu/dt, \dots, dn^g_\nu/dt$ u. $dn_{\nu'}/dt, \dots, dn_{\nu''}/dt$ müssen für sich verschwinden, da sich sonst eine Beziehung zwischen ihnen,

im Schichtmodell, aus dem Vgl. mit einem unabhängigen anderen Modell desselben Vorganges ergeben würde. Die c Gleichungspaare lassen sich nach Koeff. von $V^1 = V' + \omega z'$ u. ω bzw. $V^g = V'' + \omega z''$ u. ω zusammenfassen, welche nur Intensitätsgrößen enthalten u. unabhängig vom Ausmaß der extensiven Vol.- u. Flächengrößen für sich verschwinden müssen. Das führt zu einem Gleichungstriplet für jede Komponente, in welchem μ_γ^c auf $\mu_\gamma^g, \mu_\gamma', \mu_\gamma''$ u. die partiellen Änderungen der Grenzschichtteill. $\omega z', \omega z''$ nach der Molmenge n_γ^c in der Schicht, sowie $\varepsilon_\gamma', \varepsilon_\gamma''$ auf $\mu_\gamma', \mu_\gamma'', \mu_\gamma^c$ u. die partiellen Molvoll. $v' = \partial V'/\partial n_\gamma^c, v'' = \partial V''/\partial n_\gamma^c$ u. die Konz. $C_\gamma, C_\gamma', z', z''$ zurückgeführt werden: $\varepsilon_\gamma' = z' [\mu_\gamma^g - \mu_\gamma' - v' \sum C_i^1 (\mu_i^g - \mu_i^c)]$; $\varepsilon_\gamma'' = \dots$. Im Gleichgewicht gilt: $\mu_\gamma^c = \mu_\gamma^g = \mu_\gamma' = \mu_\gamma'', \varepsilon_\gamma' = \varepsilon_\gamma'' = 0$. Ferner allgemein: $\sum C_i^1 \varepsilon_i^c = 0; \varepsilon_i^c = 0$, wenn in Phase ' die Komponente γ allein enthalten ist. Die Nebenpotentiale treten auch in der Gleichung für die Rk.-Affinität A' einer Umsetzungsrk. $0 = \sum v_\gamma' M_\gamma'$ innerhalb derselben Vol.-Phase des Flächenmodells auf, welche die Adsorptionen an der Modellfläche unverändert läßt: $A' = -\sum v_\gamma' (\mu_\gamma' + [\omega/V'] \varepsilon_\gamma')$, während die Bedingung, daß die Modellschicht-Zus. unverändert bleibt, zu einer anderen Affinität A¹ für Rkk. innerhalb der Vol.-Phase des Schichtmodells, ohne ε_γ' , führt: $A^1 = -\sum v_\gamma' \mu_\gamma'$. Ähnlich sind die Übergangsrkk. zwischen ' u. Oberflächenphase einerseits, zwischen l u. Grenzschichtphase andererseits von verschied. Charakter, weshalb in den Affinitäten der letztgenannten die ε_γ' nicht auftreten. (Bull. Cl. Sci., Acad. roy. Belgique 32. 176—84. 1946, ausgegeb. 1947.)

v. EICHBORN. 221

R. Defay und I. Prigogine, Freie Energie und Oberflächenspannung von Nichtgleichgewichtsoberflächen. (Vgl. vorst. Reff.) Mit Hilfe des TAYLORSCHEN Satzes für Funktionen mehrerer Variablen wird bei gegebener Temp. T irgendein Zustandspunkt f^a im Raum der 3c Variablen neben T der Funktion $f^a(T, \Gamma_1, \dots, \Gamma_c, C_1', \dots, C_c', C_1'', \dots, C_c'')$ berechnet, der dem „Gleichgewichtskontinuum“, $f_e^a(T, \Gamma_1, \dots, \Gamma_c)$, $e = \text{équilibre}$ benachbart ist, wenn die Werte f_e^a dieses c-dimensionalen Kontinuums im 3c-Raum u. die partiellen Ableitungen von f_e^a nach den Γ_γ als bekannt angesehen werden können. Die TAYLOR-Reihe für f^a an einem Wert f_e^a des Gleichgewichtskontinuums wird nach den Potenzen der Abweichungen $(C_i' - C_{ie}'), (C_i'' - C_{ie}'')$ der Vol.-Konz. in den Phasen ' u. '' von ihren mit den Γ_i im Gleichgewicht stehenden Werten durchgeführt. Da im Gleichgewicht die ersten partiellen Ableitungen von f^a nach den C_i', C_i'' d. h. die $\varepsilon_i', \varepsilon_i''$ verschwinden, kommt es auf die Berechnung der zweiten (u. unter Umständen höheren) Ableitungen an. Während allg. die chem. Potentiale μ_γ^g des an der Modellfläche adsorbierten Stoffes für Gleichgewicht $\mu_\gamma^g \equiv (\partial f^a/\partial \Gamma_\gamma)_e$ gleich $(\partial f_e^a/\partial \Gamma_\gamma)$, d. h. der Ableitung des Gleichgewichtswertes f_e^a nach den Γ_γ gleich sind, ergibt sich für die Ableitungen $(\partial \mu_\gamma^g/\partial \Gamma_\beta)$ der chem. Potentiale nach dem Γ_β für Gleichgewicht zu deren Rückführung auf die bekannt angenommenen Ableitungen $\partial \mu_\gamma^g/\partial \Gamma_\beta$ der Gleichgewichtswerte μ_γ^g für jede Komponente γ je ein Syst. von c nichthomogenen, linearen Gleichungen mit den Konstanten $z_{e\gamma}, z_{e\gamma}'$ u. $\partial C_{i\gamma}'/\partial \Gamma_\beta, i = 1 \dots c, \beta = 1 \dots c$. Vff. geben in dieser Weise die Aufstellung aller Beziehungen zur Berechnung von f^a aus f_e^a u. den Ableitungen von f_e^a nach den Adsorptionen Γ_γ . Zur entsprechenden Berechnung der chem. Potentiale μ_γ^g aus einer TAYLOR-Reihe, d. h. Berechnung der μ_γ^g aus den μ_γ^g u. den Ableitungen der $\mu_\gamma^g, \gamma = 1 \dots c$ nach den $\Gamma_\beta, \beta = 1 \dots c$ beschränken Vff. sich auf die in $(C' - C_{ie}'), (C'' - C_{ie}'')$ linearen Glieder erster Ordnung. Desgleichen bei der TAYLOR-Entw. der $\varepsilon_\gamma', \varepsilon_\gamma''$, deren Gleichgewichtswerte $\varepsilon_{\gamma e}' = \varepsilon_{\gamma e}'' = 0$. Schließlich werden in der für Gleichgewicht u. Nichtgleichgewicht geltenden Beziehung $Q = f^a - \sum \Gamma_\gamma \mu_\gamma^g$ zwischen Oberflächentension σ u. f^a sowie den Prodd. $\Gamma_\gamma \mu_\gamma^g$ die allg. Werte f^a u. μ_γ^g auf die Gleichgewichtswerte u. ihre Ableitungen zurückgeführt. Ähnliche Näherungsformeln wie für σ werden für die μ_γ^g u. die $\varepsilon_\gamma', \varepsilon_\gamma''$ als Funktionen der Abweichungen $(C_i' - C_{ie}')$ von den Gleichgewichtskonz. aufgestellt. (Bull. Cl. Sci., Acad. roy. Belgique 32. 335—50. 1946, ausgegeb. 1947.)

v. EICHBORN. 221

R. Defay und I. Prigogine, Dynamische Oberflächenspannung einer vollkommenen Oberfläche. (Vgl. vorst. Reff.) Die früher (l. c.) abgeleiteten Formeln für das chem. Potential μ_γ^g der Komponenten γ in der Oberflächenmodellfläche u. Oberflächentension σ bei Abweichung vom Adsorptionsgleichgewicht sind wegen Vernachlässigung der Glieder zweiter u. höherer Ordnung der TAYLOR-Entw. auf zu weit vom Gleichgewicht entfernte Zustände nicht ohne weiteres anwendbar. Ob sie zur Darst. dynam. Oberflächenspannung σ_d einer zusammengesetzten Fl., d. h. der Anfangswerte σ ihrer frischen Oberfläche geeignet, wird der Vgl. aus ihnen gezogener Schlüsse mit experimentellen Ergebnissen zeigen. Solche sind in Form von Kurven σ_d vs N_γ' bzw. $N_2' = 1 - N_1'$ einer bin. Mischung, worauf Vff. sich im wesentlichen beschränken, bisher kaum gemessen. Aus der Überlegung, daß die frische Oberfläche (bzw. zwei Schichten frischer Grenzfläche) dieselbe Zus. wie die Vol.-Phasen besitzen, leiten Vff. gültig für

jede Komponente ab: $I'_\gamma = z''(C' - C'')$ (bzw. bei Grenzflächen, wo Adsorption auch aus Phase'' in Betracht zu ziehen, $\Gamma_\gamma = (z'' - z_0'')(C' - C'')$, woraus für frische Ober- (u. Grenz)-flächen die Gleichungsfolge: $\Gamma_1/(C'_1 - C''_1) = \Gamma_2/(C'_2 - C''_2) = \dots$ u. die Feststellung resultiert, daß die „relativen Adsorptionen“ (die von der Lage der GIBBS'schen Teilungsfläche unabhängig sind, z. B. der Komponente γ in bezug auf 1, definiert durch: $I'_\gamma = \Gamma_\gamma - I'_1(C'_\gamma - C''_\gamma)/(C'_1 - C''_1)$ an eine frische Grenzfläche alle Null sind. Aus vollkommenen Lsgg. lassen sich (vgl. DEFAÏ u. PRIGOGINE, Bull. Soc. chim. Belgique 53. [1944.] 115) die Adsorptionen im Gleichgewicht schreiben: $I'_1 = N'_{1e} K'_1(p_1, T) = N'_{1e}/\omega_1^0 I'_2 = N'_{2e} K'_2 = N'_{2e}/\omega_2^0$, wobei ω_1^0, ω_2^0 die „molaren Oberflächenhäufungen,, den Flächenbedarf je Mol angeben (in Abhängigkeit von T; von p hier unberücksichtigt). Die globale molare Adsorption I' u. die Gleichgewichtsmolenbrüche N'_{1e}, N'_{2e} , ferner die globale molare Konz. C' u. ihr Wert C'_e im Gleichgewicht mit Γ_1, Γ_2 lassen sich durch die ω_1^0, ω_2^0 u. N'_1, N'_2 , sowie die partiellen Molvoll. $v'_1 = v'_{1e}, v'_2 = v'_{2e}$ (in vollkommener Lsg. von N'_2 unabhängig) ausdrücken, womit auch der Ausdruck für die Tension σ_d der frischen Oberfläche auf diese Größen zurückgeführt wird. Das erste Glied läßt sich durch die Tension σ_1 der reinen Komponente 1 ausdrücken: $\sigma_1 = \Theta(T) - RT/\omega_1^0$. Vff. berechnen ein den Messungen an der (jedoch nicht vollkommenen) Mischung $\text{Ä.} + \text{CS}_2$ (DEFAÏ u. PRIGOGINE [1944] l. c.) angenähertes Zahlenbeispiel für σ_d vs N'_2 . In grober Näherung werden noch die Nebenpotentiale ϵ'_1, ϵ'_2 nach früher gegebener Formel (l. c.) für dies Beispiel berechnet. Weiterhin die Affinitäten A'_1, A'_2 der Übergangsrkk. zur Herst. des Adsorptionsgleichgewichtes nach der früheren Definition. (Bull. Cl. Sci., Acad. roy. Belgique 32. 400—421. 1946, ausgeg. 1947.)

v. EICHBORN. 221

J. E. Verschaffelt, Über Indifferenz-Zustände. I. PRIGOGINE u. R. DEFAÏ (Thermodynamique Chimique, Liège 1947) definierten „indifferente Zustände“ als solche, von denen aus ein geschlossenes zwei- oder mehrphasiges Stoffsystem Umwandlungen fähig ist, die mindestens eine Phase vermehren lassen, ohne daß die Zus. der anderen verändert wird, u. nannten sie „azeotrop“. Vff. möchte diesen Namen dem Spezialfall azeotroper Flüssigkeitsmischungen mit ihrem Dampf vorbehalten u. schlägt für den allg. Fall „amixotrop“ vor. Er zeigt, daß eine Definition, welche die Änderung $(\partial A/\partial \omega)_{T,p}$ der Affinität $A = -(\partial G/\partial \omega)_{T,p}$ ($G =$ Freie Enthalpie, $p =$ Druck, $T =$ Temp.) irgendeiner möglichen, durch ihre Laufzahl ω gekennzeichneten Umwandlung hervorhebt, „indifferente Zustände“ allg. kennzeichnet. Es sind „isoeffine“ Transformationen $(\partial A/\partial \omega)_{T,p}$, welche von solchen Zuständen aus in allen Richtungen senkrecht zur T, p-Ebene des Zustandsraumes der Variablen des Syst. möglich sind. Da A nicht gleich Null sein muß, können auch Nichtgleichgewichtszustände indifferent sein. Amixotrope Transformationen sind nur dann isoeffin, wenn sie zugleich isotherm u. isobar verlaufen. Die durch die Laufzahl zu kennzeichnenden Transformationen können „physikal. Isomerisationen“ (VERSCHAFFELT, Thermostatica, S. 433) sein, d. h. bloße Phasenübergangsrkk. oder eigentliche chem. Rkk. in homogener Phase. Sie werden, wenn komplizierter, zweckmäßig in diese zwei Typen zerlegt. Wenn mehrere unabhängige Transformationen, jede durch ein ω gekennzeichnet, möglich sind, für welche die Isoaffinitätsbedingung gilt, so ist das Syst. „mehrfach indifferent“. Vff. behandelt einfache Beispiele, von denen das einfachste das Paar zweier Phasen eines einzigen Stoffes ist. Liegen drei Phasen vor, so hat man das einfachste Beispiel einer zweifachen Indifferenz. Das einfachste Beispiel mit chem. Rk. ist der Typ einer Verb. wie MgZn_2 oder NH_4HS , die im Phasenübergang (wie Schmelzen oder Verdampfen) zugleich in Bestandteile nach äquivalenten Mengen zerfällt. Weiteres Beispiel: therm. Zers. von CaCO_3 . Es läßt sich zeigen, daß einphasige Systeme in stabiler Form nicht indifferente Zustände annehmen können; denkbar sind Fälle, wo bei Fortschreiten einer Rk. (Zunahme von ω) innerhalb eines solchen Syst. die Phase sich teilt, weil die Kurve der Freien Enthalpie G vs. ω ein Zwischenmaximum durchläuft, wo $A = -(\partial G/\partial \omega)_{T,p} = 0$, u. womit auch Wendepunkte $(\partial A/\partial \omega)_{T,p} = -(\partial^2 G/\partial \omega^2)_{T,p} = 0$ auftreten müssen, die (instabilen) indifferenten Zuständen entsprechen. Bereits früher (Wis.-en naturkund. Tijdschr. 6. [1933.]) hat Vff. eine allg. Regel genannt, die gleichfalls zur Definition indifferenter Zustände führen kann. Wenn ein mehrphasiges Syst. in solchem Zustand ist, so kann mindestens eine Phase auf Kosten der Massen anderer bis zum völligen Verbrauch mancher Phase vermehrt werden. Vff. stellt Bedingungen für die Ausgangs-Gesamt mengen (in Mol) $\mu_\alpha^0, \alpha = 1 \dots \varnothing$ der Phasen $\alpha, \beta \dots \varnothing$ u. die Laufzahlen $\omega_\alpha, \omega_\beta$ der Übergangsrkk. aus den Phasen $\alpha, \beta \dots$ in die willkürlich hervorgehobene Phase \varnothing auf. (Bull. Cl. Sci., Acad. roy. Belgique 32. 521—40. 1946, ausgeg. 1947. Acad. roy. Belg.)

v. EICHBORN. 221

A. A. Koshuchowski, Form der Zusammensetzung-Eigenschaften-Isothermen für binäre Systeme im Falle der Bildung einer chemischen Verbindung, wenn die gegebene

Eigenschaft additiv ist. In Fortsetzung der Unterss. von ANOSSOW u. STEFANOV (C. 1937. I. 1363) bestimmt Vf. die Form der Kurven Zus.-Eigg. von bin. Systemen, deren Komponenten eine dissoziierte oder nicht dissoziierte Verb. bilden, wenn die Eig. zur Komponente u. gebildeten Verb. additiv ist, in Abhängigkeit von der Gleichgewichtskonstante. (Известия Сектора Физико-Химического Анализа [Ann. Secteur Analyse physico-chim.] 15. 36—46. 1947. Akad. der Wiss. der UdSSR, Inst. für allg. u. anorgan. Chem.)

LEBTAG. 221

W. P. Raditschew, *Über die Anwendung der vierdimensionalen Geometrie zur Aufstellung von physikalisch-chemischen Gleichgewichtsdiagrammen.* Übersicht. (Известия Сектора Физико-Химического Анализа. [Ann. Secteur Analyse physico-chim.] 15. 5—35. 1947.)

LEBTAG. 221

P. Souchay und J. Faucherre, *Polarographische Potentiale und Konstitution der komplexen Ionen.* Es wurden die polarograph. Potentiale zur Best. der Konst. der komplexen Ionen (vor allem mit $C_2H_4O_6$) herangezogen. Aus den Unterss. können nur wenig positive Ergebnisse erhalten werden, da die polarograph. Kurven häufig irreversibel sind u. nur eine geringe Genauigkeit haben. (Bull. Soc. chim. France, Mém. [5] 14. 529—46. Mai/Juni 1947.)

ENSSLIN. 223

A. I. Krijagowa, *Theoretische Kombinationsmöglichkeiten der Atome von Aluminiumhalogeniden mit den Halogeniden des Natriums in geschmolzenem Zustande.* 2. Mitt. (I. vgl. C. 1947. E. 318.) Von den geometr. möglichen Konfigurationen in den Systemen aus NaX ($X = Cl, Br, J, F$) u. AlX_3 ist die Bldg. von $NaAlX_4$ u. Na_3AlX_6 am wahrscheinlichsten, während die Bldg. von Na_5AlX_8 unmöglich ist. Bei den Chloriden, Bromiden u. Jodiden wurde die geometr. mögliche Verb. (3:1) im festen Zustand bisher nicht nachgewiesen, ist jedoch nach Ansicht der Vf. bei genauerer Unterss. der experimentellen therm. Zustandsdiagramme wahrscheinlich nachweisbar. (Журнал Общей Химии [J. allg. Chem.] 17 (79). 421—24. 1947.)

E. FÖRSTER. 223

Ss. I. Skljarenko und B. A. Ssacharow, *Kinetik der Zersetzung von Lithiumamalgam in Wasser und in wässrigen Lösungen von Lithiumchlorid und Lithiumhydroxyd.* Die Zers. von Li-Amalgam a) in W. unter Beibehaltung einer konstanten OH^- -Konz., b) in W. bei steigender OH^- -Konz., c) in LiOH-Lsgg. u. d) in LiCl-Lsgg. wurde reaktionskinet. untersucht. Für a), c) u. d) ist die Gleichung von BRÖNSTEDT u. KEYN ($-dc/dt = ks\sqrt{c}$; $s =$ Berührungsfläche Amalgam-W.) anwendbar. $k \cdot 10^4$ ergibt sich danach im Falle a) bei 20,0° zu 1,04. Für b) wird die empir. aufgestellte Formel $t = t_1 + 2,303/k_2 \cdot \lg c_0/c$ vorgeschlagen. Hier sind: t Zeit in Min., in der die Anfangskonz. c_0 des Amalgams auf c absinkt, t_1 Zeit in Min., während der die gleiche Konzentrationsänderung bei unveränderten pH eingetreten wäre, u. k_2 eine Konstante. Untersucht werden ferner der Einfl. der Temp. sowie der von Graphit u. einiger Legierungen auf die Zersetzungsgeschwindigkeit von Li-Amalgam. (Журнал Общей Химии [J. allg. Chem.] 17 (79). 1385—1400. Aug. 1947. Moskau, Lomonossow-Inst. für feinchem. Technol.)

G. FROELICH. 225

Guy Pannetier und Alfred G. Gaydon, *Über einen Reaktionsmechanismus, an dem die freien Radikale C_2 , CH und OH beteiligt sind.* Eine C_2N_2 -Flamme, die in trockenem O_2 brennt, weist nur die Linien der Radikale C_2 u. CN auf; wird der O_2 vorher durch W. geleitet, so nimmt die Helligkeit der Flamme beträchtlich ab, u. es treten die Linien der Radikale NH, OH u. CH auf. In beiden Fällen ist im äußersten Konus der Flamme CO zu beobachten, der zu CO_2 verbrennt. Als mögliche Rkk. werden $C_2^* + OH \rightarrow CO + CH^*$, $C_2^* + H_2O \rightarrow CO + CH^* + H$ u. $C_2^* + H_2 \rightarrow 2CH_2^*$ angegeben; die Abschwächung der CN-Banden kann durch die Rk. $CN^* + OH \rightarrow NH^* + CO$ verursacht sein. (C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 225. 1300—02. 22/12. 1947.)

KIRSCHSTEIN. 225

B. B. Lal, *Photochemischer Nacheffekt bei der Zersetzung von Wasserstoffperoxyd durch Kaliumferrocyanid.* Es wird gezeigt, daß der photochem. Nacheffekt in Form der Zers. von H_2O_2 im Dunkeln durch vorher belichtete Lsgg. von $K_4Fe(CN)_6(I)$ durch Zugabe von NO_2^- u. Nitrobenzol gehemmt wird. Es wurden ferner gefunden, daß die im Dunkeln erfolgende Zers. von H_2O_2 in Lsgg. von I bei Zugabe von geringen Mengen von $K_4Fe(CN)_6H_2O$ (Aquo-Salz) ebenfalls durch NO_2^- u. Nitrobenzol gehemmt wird. Es wird angenommen, daß Blaufärbung von Guajakharz-Lsgg. durch an der Luft gealterte Lsgg. von Aquo-Salz auf einer Bldg. von $K_3Fe(CN)_6$ beruht. (Current Sci. 16. 281—83. Sept. 1947. Dehra Dun, Archaeological Survey of India, Chem. Labor.)

WERNER ALBRECHT. 226

A. W. Toptshijew, Ja. M. Pausehkin und F. F. Matschuss, *Molekularverbindungen des Borfluorides mit Phosphorsäuren als neue Katalysatoren für die Polymerisation und Alkylierung.* Als neuer Katalysator zur Alkylierung oder Polymerisation wird die Mol.-Verb. $H_3PO_4 \cdot BF_3 (I)$ vorgeschlagen, D.²⁰ 1,930, F. —165°, dargestellt durch Einleiten

von BF_3 in 100%ig. H_3PO_4 bis zur Sättigung. Die Alkylierung von Isobutan mit Propylen wird im Einschmelzrohr bei 15–20° u. 12–15 at mit 5 ml I auf 10 Liter Gasgemisch (20–22 g) unter Schütteln durchgeführt; I kann mehrmals benutzt werden u. ist aktiver als alle anderen untersuchten Katalysatoren, wie $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{BF}_3$ oder $\text{H}_2\text{O} \cdot \text{BF}_3$. (Доклады Академии Наук СССР [Ber. Akad. Wiss. UdSSR] [N. S.] 58. 815–18. 11/11. 1947. Moskau, Gubkin-Erdölinst.) v. FÜNER. 227

N. I. Kobosew, *Das Prinzip des Ensembles und der Aggravation in der Katalyse*. 3. Mitt. *Über den Überstrukturfaktor der Aktivität*. (Vgl. Журнал Физической Химии [J. physik. Chem.] 19. [1945.] 48 u. 142.) Vf. bringt an Hand umfangreichen Materials vor allem über Fe⁺⁺ u. NH_2 -Gruppe, Belege für die Auffassung, daß der Charakter einer chem. Aktivität durch eine spezielle Atomgruppe, das „Ensemble“, innerhalb des akt. Mol. bestimmt ist, die Stärke der Aktivität aber durch die Größe u. Kompliziertheit des Molekülrestes, des „aggravierenden“, Ballastes. Vor allem läßt sich dies für die katalyt. u. die kinet. Aktivität nachweisen; dazu gehört auch die Wirksamkeit der Fermente, Hormone u. Vitamine. Hand in Hand mit der Steigerung der chem. Aktivität geht eine Erniedrigung der Aktivierungsenergie, was darauf schließen läßt, daß dem Aggravationseffekt eine strukturell-energet. Natur zuzuschreiben ist; eine ausführliche Darlegung der Theorie wird erst angekündigt. (Журнал Физической Химии [J. physik. Chem.] 21. 1413–33. Dez. 1947. Moskau, Lomonossow-Univ., Labor. für Katalyse u. Gas-Elektrochem.) KIRSCHSTEIN. 227

F. H. Constable, *Die Dynamik der selektiven katalytischen Selbstvergiftung*. An der Rk. der Dehydrierung von A. mit akt. Cu wurde die Selbstvergiftung von Katalysatoren durch ein entstehendes Reaktionsprod. untersucht. Der Abfall der Reaktionsgeschwindigkeit mit der Zeit wurde gemessen u. die Dynamik der (irreversiblen) Vergiftung abgeleitet. (Proc. XI. int. Congr. pure appl. Chem., London 1. 391–96. 1947. Istanbul, Türkei, Univ., Inst. of Phys. Chem.) P. WOLF. 227

B. Anorganische Chemie.

Giacomo Lazzari, *Über die Herstellung von Hydroxylamin auf elektrolytischem Wege*. Eine Unters. über die techn. Darstellung von Hydroxylamin auf elektrolyt. Wege ergab elektrolyt. Lsgg. mit 75–100 (g/Liter) NH_2OH u. 150–299 freie H_2SO_4 , ferner Spuren von $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ u. HNO_3 . Die Hydroxylamin-Ausbeute betrug 78–88% der theoret. nach dem Stromdurchgang zu erwartenden. Der Energiebedarf betrug 49 kWh/kg Hydroxylamin. (Proc. XI. int. Congr. pure appl. Chem., London 1. 177–88. 1947.) H. C. WOLF. 243

A. Klemenc und Th. Spiess, *Zur Kenntnis der Salpetersäure*. 8. Mitt. *Über die Lösungskurve des Systems $\text{HNO}_3\text{-NO}_2$ und $\text{HNO}_3\text{-H}_2\text{O-NO}_2$* . Aus den Lösungskurven ergibt sich: Bei höherer Temp. ist der NO_2 -Druck der Lsg. ziemlich groß. Mit Hilfe der Regel vom geraden Durchmesser läßt sich der krit. Lösungspunkt finden. Er liegt für wasserfreie HNO_3 bei 61° u. 68,6 Gw.-% NO_2 , für 21 n HNO_3 bei 43° u. 68,3 Gw.-% NO_2 . Demnach findet beim Zusatz von W. zu wasserfreier HNO_3 prakt. nur eine Verschiebung des krit. Lösungspunktes parallel zur Temp.-Achse statt. Die Zunahme der Löslichkeit Δc (= Gew.-% HNO_3): Δt ist in der Nähe des krit. Punktes für das Syst. wasserfreie $\text{HNO}_3\text{-NO}_2$ kleiner als für das Syst. 21n $\text{HNO}_3\text{-NO}_2$. Zusammenfassend nimmt die gegenseitige Löslichkeit der HNO_3 u. des NO_2 mit steigender Temp. bei zunehmendem Gesamtdruck zu. Die Löslichkeit von NO_2 in 21n HNO_3 ist bis 35° höher als in wasserfreier Säure, wogegen nur bei etwa 2° 21n HNO_3 in NO_2 löslich ist. Bei den Temp. —2° mit 96 Gew.-% NO_2 u. 36° mit 53 Gew.-% NO_2 ist die Löslichkeit von HNO_3 in NO_2 u. von NO_2 in HNO_3 für beide Säuren gleich groß. Bei höherer als der genannten Temp. ist die gegenseitige Löslichkeit 21n $\text{HNO}_3\text{-NO}_2$ durchweg geringer als die Löslichkeit mit wasserfreier Säure. (Mh. Chem. 77. 216–23. 1947. Wien, T.H., Inst. für Anorgan. u. Analyt. Chem.) WESLY. 243

J. Campardou, *Über die Zersetzung von Wasser durch Metalloide*. 2. Mitt. *Der besondere Fall des Stickstoffs*. (3. vgl. C. 1949. I. 948.) Im Hinblick auf die Pläne, die Rk. $\text{N}_2 + 2\text{H}_2\text{O} = \text{NH}_4\text{NO}_2$ in die Praxis umzusetzen, wird die Zers. von NH_4NO_2 untersucht. Das in W. gelöste Salz (1 Mol/Liter) beginnt sich oberhalb 35° mit steigender Temp. stärker zu zers., unabhängig vom herrschenden Druck. Die Fragen der Synthese von NH_4NO_2 aus dem Luft- N_2 u. der die Rk. beeinflussenden Faktoren (Druck, Temp., Katalysatoren) werden auf Grund der Ergebnisse ausführlich erörtert. (Bull. Soc. chim. France, Mém. [5] 14. 789–92. Sept./Okt. 1947. Toulouse, Fac. des Sci., Labors. de l'Inst. de Chim.) WESLY. 243

Jean Racine, *Einwirkung von Methan auf Metallchloride*. 1. Mitt. *Einwirkung auf die Chloride einiger Metalle der 1. Gruppe des Periodischen Systems*. (2. vgl. C. 1950. I.

504.) Die reduzierende Wrkg. von CH_4 auf NaCl , KCl , CuCl_2 u. AgCl bei Temp. zwischen 550° u. 1070° wird untersucht. In Abwesenheit von Katalysatoren werden NaCl u. KCl prakt. nicht, CuCl_2 wird zuerst zu CuCl , dann zu Cu , AgCl zu Ag reduziert. Im Laufe der Red.-Rkk. entsteht HCl . (Bull. Soc. chim. France, Mém. [5] 14. 1075—77. Nov./Dez. 1947. Bordeaux, Fac. des Sci., Labor. de Chim. minérale et de Chim. phys.) WESLY. 245

A. A. Alberts, Z. D. Welch und E. T. McBee, *Neuere Fortschritte in der Fluorchemie*. Kurze Übersicht über die Verff. zur Herst. von elementarem Fluor u. organ. Fluorverbindungen. An techn. wichtigen Prodd. werden *Perfluorheptan*, *Teflon*, *Perfluorsäuren* u. SF_6 erwähnt. (Proc. Indiana Acad. Sci. 56. 119—22. 1947. Lafayette, Ind., Purdue Univ.) FORCHE. 246

E. Montignie, *Reaktionen zwischen festen Körpern*. (Vgl. C. 1948. I. 1167.) Bei Zimmertemp. reagiert ein auf verschied. Metalle gelegter *J*-Kristall in nachst. Weise: *Sn*: Nach 10 Min. entsteht eine orangefarbene, nach 2 Std. eine weitere gelbe Zone von SnJ_2 . Die beiden Verb. sind allotrope Modifikationen. — *Al*: Nach 5 Min. entsteht ein Strahlenkranz; nach 15 Min. bilden sich weiße Tröpfchen von AlJ_3 , die sich infolge Einw. von Licht u. Luft unter Braunfärbung zersetzen. Nach 3 Std. entsteht unter dem Einfl. der Luftfeuchtigkeit eine schwarze Fl., aus der Gasblasen entweichen: $\text{AlJ}_3 + 3\text{H}_2\text{O} = \text{Al}(\text{OH})_3 + 3\text{HJ}$. — *Ag*: Verschied. gefärbte konzent. Kreise von AgJ vereinigen sich nach 15 Min. zu einer braunen Zone, die sich infolge der Einw. des Lichtes unter *Ag*-Abscheidung schwärzt. — *Ca*: Eine anfangs braune Zone schwärzt sich allmählich unter Bldg. von $\text{Ca}(\text{JO}_4)_2$ u. $\text{Ca}(\text{OH})_2$. An trockener Luft u. beim Erhitzen spaltet sich *J* ab; der Rückstand enthält eine Mischung von CaJ_2 u. CaO . — *Zn*: Nach 15 Min. beginnt eine Verflüssigung des *J*, die nach 3 Std. fast vollständig ist. Nach dem Waschen mit *W.* zeigt das Metall eine leicht graue Farbe u. Korrosionsnarben. — *Ni*: Nach 15 Min. entsteht eine Zone von NiJ_2 . — *Fe*: Nach 30 Min. ist eine ockerfarbene Zone sichtbar; nach 4—5 Std. verflüssigt sich das *J* u. bildet FeJ_2 . — *Bi*, *Pb* u. *Au* reagieren nicht mit *J*. (Bull. Soc. chim. France, Mém. [5] 14. 747. Juli/Aug. 1947. Tourcoing, Labor. Montignie.) WESLY. 249

Pierre Magnier, Alexandre Khrouff, Monique Martin, Pascaline Daudel und Raymond Daudel, *Anwendung des Verfahrens der radioaktiven Indicatoren auf die Untersuchung der Einwirkung von Kaliumperjodat auf Kaliumjodid*. Mit Hilfe von radioakt. *J* wird die Einw. von KJO_4 auf KJ untersucht. Versetzt man eine KJO_4 -Lsg. mit einer Mischung von $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ u. KJ , so vollzieht sich die Rk. $\text{H}_2\text{O} + \text{JO}_4^- + 2\text{J}^- \rightarrow \text{J}_2 + 2\text{OH}^- + \text{JO}_3^-$ sehr rasch, worauf langsam $\text{Ba}(\text{JO}_3)_2$ ausfällt. Darauf spielt sich die Rk. $\text{J}_2 + \text{OH}^- = \text{HJO} + \text{J}^-$ ab. Die weitere Rk. $3\text{HJO} \rightarrow 2\text{HJ} + \text{HJO}_3$ verläuft langsam, weil *Ba*-Salz anwesend u. das pH (7,5) niedrig ist. Versetzt man KJ nur mit KJO_4 , so verlaufen infolge des hohen pH -Wertes die Rkk. 1) $\text{H}_2\text{O} + \text{JO}_4^- + 2\text{J}^- \rightarrow \text{J}_2 + 2\text{OH}^- + \text{JO}_3^-$; 2) $\text{J}_2 + \text{OH}^- \rightarrow \text{J}^- + \text{HJO}$; 3) $3\text{HJO} \rightarrow 2\text{HJ} + \text{HJO}_3$ nacheinander. Das gebildete JO_3^- stammt aus dem (in den Vers. inakt.) JO_4^- der Rk. 1 u. aus der HJO bzw. dem (in den Vers. akt.) J_2 der Rk. 3. Der Zusatz von Ba^{2+} fällt das gebildete JO_3^- n. hemmt die Rk. 3. (Bull. Soc. chim. France, Mém. [5] 14. 626—28. Juli/Aug. 1947. Paris, Inst. du Radium.) WESLY. 249

Raymond Lautié, *Darstellung von wasserfreien, anorganischen Sulfaten*. 1. Mitt. Nach der *RECOURAS*-schen Rk. läßt man $(\text{CH}_3)_2\text{SO}_4$ auf ein Metalloxyd, Sulfid, Halogenid, oder Carbonat einwirken, wobei die entsprechende CH_3 -Verb. (wenn nötig, unter Erwärmen) flüchtig ist u. das Metallsulfat zurückbleibt, z. B.: $(\text{CH}_3)_2\text{SO}_4 + \text{BeO} = \text{BeSO}_4 + (\text{CH}_3)_2\text{O}$. Auf diese Weise lassen sich die Sulfate von *Al*, *Mg*, *Zn*, *Cd*, *Mn*^{II}, *Mn*^{IV}, *Cr*^{III}, *Cu*^I, *Cu*^{II}, *Ag*, *Fe*^{II} u. *Fe*^{III} in Pulverform gewinnen. (Bull. Soc. chim. France, Mém. [5] 14. 508—12. Mai/Juni 1947.) WESLY. 253

E. Montignie, *Uran-, Thorium-, Telluride*. Durch Erhitzen einer Mischung von *Te*, UO_3 u. KCN auf Rotglut erhält man eine graue *M.*, die nach dem Abkühlen, Waschen u. Trocknen bei 100° auf Grund der Analyse der Formel $\text{UTE}_{2,33}$ entspricht u. als UTE_2 mit einem kleinen *Te*-Überschuß anzusehen ist. UTE_2 ist in den gebräuchlichen Lösungsm. unlösl., wird von HNO_3 angegriffen; konz. H_2SO_4 bildet mit UTE_2 rotes TeSO_3 ; die Färbung verschwindet auf Zusatz von Wasser. 30%ig. KOH reagiert nicht. Schmelzendes KOH oder K_2CO_3 gibt *K-Tellurit* u. -Uranat. *Br* reagiert heftig unter Bldg. von TeBr_4 u. UBr_3 . — Durch Red. von $\text{ThTeO}_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ im H_2 -Strom bei 400° u. Erkalten im H_2 -Strom, Auswaschen mit konz. HCl , *W.* u. Trocknen bei 100° erhält man schwarzes *Th-Tellurid*, das in allen Lösungsm., konz. Säuren, Königswasser, sd. K_2CO_3 -Lsg. unlösl. ist. Heiße, konz. H_2SO_4 verwandelt es in rotes TeSO_3 . Wenn man *Th-Tellurid* an der Luft auf Rotglut erhitzt, bleibt ein Rückstand von ThO_2 . *Br* greift kaum an. — Erhitzt man ein inniges Gemisch von *Ce*- u. *Te*-Pulver auf beginnende Rotglut, so erhält man eine gräuliche, geschmolzene *M.* von *CeTe*, das an der Luft beständig, in den gebräuchlichen Lösungsm. unlösl. ist u. von sd. *W.* nicht angegriffen wird. Konz.

HCl entwickelt H_2Te ; HNO_3 greift stark an. Kalte konz. H_2SO_4 greift CeTe nicht an; beim Erwärmen entsteht rotes $TeSO_3$. Warme 30%ig. KOH- oder Na_2CO_3 -Lsg. verwandeln CeTe in K_2Te bzw. Na_2Te . $KMnO_4$ - u. J-Lsg. werden von CeTe entfärbt. H_2O_2 oxydiert CeTe allmählich zu $Ce(OH)_3$. (Bull. Soc. chim. France, Mém. [5] 14. 748—49. Juli/Aug. 1947. Tourcoing, Labor. Montignie.)

WESLY. 255

E. Montignie, *Untersuchung von Kaliumtetratellurat*. Man gewinnt Kaliumtetratellurat $K_2O \cdot 4TeO_3$ (I) durch Schmelzen von KNO_3 mit TeO_2 oder mit Te an der Luft: $4KNO_3 + 5TeO_2 \rightarrow K_2O \cdot 4TeO_3 + K_2TeO_4 + 4NO + O$ oder $6KNO_3 + 6Te + 9O = K_2O \cdot 4TeO_3 + 2K_2TeO_4 + 6NO$. Man wäscht aus dem Rk.-Prod. das K_2TeO_4 mit W. aus. Das gelbe I ist unlösl. in W., konz. warmen Säuren u. KOH. Aus längere Zeit auf I wirkender konz. HCl wird Cl frei. An der Luft erhitzt, bräunt sich I; bei höherer Temp. verflüchtigt sich TeO_2 . Aus sd. konz. NH_4 -Lsgg. macht I NH_3 frei: $K_2O \cdot 4TeO_3 + 2NH_4Cl \rightarrow 2NH_3 + 2KCl + 4TeO_3 + H_2O$. Schmelzendes KOH führt zu K_2TeO_4 . Naszierender H, N_2H_4 , HCl, Oxalsäure u. $Na_2S_2O_3$ in schmelzendem Zustand reduzieren I teilweise zu Te. Sulfide, S u. Se werden von I zu SO_2 bzw. SeO_2 oxydiert. Leicht oxydierbare Metalle (Zn, Al, Ce, Mn) reagieren lebhaft mit I. I entfärbt $KMnO_4$ -Lsg. u. macht aus saurer KJ-Lsg. J frei. (Bull. Soc. chim. France, Mém. [5] 14. 749—50. Juli/Aug. 1947. Tourcoing, Labor. Montignie.)

WESLY. 255

E. Montignie, *Gewinnung von Telluriden auf nassem Wege*. Durch Kochen von Sn-, Pb- oder Zn-Salzlsgg. mit 30%ig. NaOH-Lsg. in Ggw. von Te-Pulver u. von FÉHLING'Scher Lsg. mit Te-Pulver erhält man die entsprechenden Telluride. (Bull. Soc. chim. France, Mém. [5] 14. 750—51. Juli/Aug. 1947. Tourcoing, Labor. Montignie.)

WESLY. 255

Raluca Ripan und Radu Palade, *Beiträge zur Chemie des Tellurs*. 1. Mitt. *Hexachloro- und Hexabromo-Tellursäure*. Zur Darst. von $H_2[TeCl_6] \cdot 2H_2O$ (I) löst man metall. Te im HCl- HNO_3 -Gemisch (3:1), verd. mit dem gleichen Vol. W., fügt NH_3 hinzu bis zur alkal. Rk. (Methylrot) u. Essigsäure bis zur sauren Reaktion. Das gebildete TeO_2 wird abfiltriert u. mit W. gewaschen. Schnelles Arbeiten in der Kälte ist erforderlich. Das noch feuchte TeO_2 wird in HCl-W.-Gemisch (1:1) gelöst. Nach Einengen der gelben Lsg. scheidet sich I ab. Mehrfaches Umkristallisieren aus wenig W. liefert ein sehr reines Produkt. — Citrongelbe Kristalle, nicht hygroskop., lichtenempfindlich. Bei allmählichem Erhitzen verliert I W., bei 350° entsteht TeO_2 ; leicht lösl. in mit HCl angesäuertem W., viel W. bewirkt Hydrolyse unter Abscheidung von TeO_2 ; lösl. in warmem Pyridin. Reduktionsmittel wie SO_2 , $NaHSO_3$, Hydrazin, Hydroxylamin reduzieren zu Te. Vff. empfehlen die Red. der gelbe Lsg. der, Säure in HCl-haltigem W. im SO_2 -Strom zur Darst. von chem. reinem Te. — Zur Darst. von $H_2[TeBr_6]$ (II) wird eine gesätt. Lsg. von I in W. in der Siedehitze mit HBr versetzt, bis sich die Lsg. rotbraun färbt. Nach Tagen scheiden sich rote Kristalle ab. II ist sehr stabil, weniger löslicher als I. (Ann. sci. Univ. Jassy, Sect. I 30. 155—59. 1944/47. Sep. [Orig. französisch.]

T. KRAKAY. 255

Richard B. Bernstein und T. I. Taylor, *Umwandlung von isotopisch angereichertem CO_2 in CO*. Beschreibung der App. u. der Methode. (Science [New York] 106. 498 bis 519. 21/1. 1947. Columbia Univ., Chem. Dep.)

v. HARLEM. 260

R. Caillat und P. Süe, *Darstellung und chemischer Zustand des Radiokohlenstoffs ^{14}C bei der Bestrahlung von B_2O_3 durch Deuteronen*. Der durch Bestrahlung von B_2O_3 mit Deuteronen gewonnene ^{14}C kann im Vakuum oder vollständiger durch Lösen mit NaOH als CO_2 extrahiert werden. Es scheint demnach, als ob ^{14}C sich sofort mit 2 Atomen O zu CO_2 verbindet, das im Innern des B_2O_3 eingeschlossen bleibt. (Bull. Soc. chim. France, Mém. [5] 14. 687—89. Juli/Aug. 1947. Paris, Coll. de France, Labor. de Chim. Nucl.)

WESLY. 260

P. W. Geld, *Die Reduktion der Kieselsäure bei der Herstellung von hochprozentigem Ferrosilicium*. (Vgl. C. 1950. II. 1396.) Unter Anwendung eines mittleren Literaturwertes für die Wärmetönung bei der Dissoziation des gasförmigen SiO in Atome errechnet Vf. für die Wärmedifferenz der Rk.: $SiO_{2gas} + Si_{fest} = 2SiO_{gas}$ den Wert 155 000 cal/Mol. Unter Verwendung von fl. oder gasförmigem Si ergäbe sich 145 530 bzw. 65 000 cal/Mol. Für die Rk. $SiO_{2fest} + C = SiO_{gas} + CO_{gas}$ erhält man: 155 080 cal/Mol. Festes Si u. festes C sind demnach thermodynam. prakt. gleichwertig, wohingegen fl. u. gasförmiges Si ein größeres Red.-Vermögen besitzen als fester oder gelöster C. (Доклады Академии Наук СССР [Ber. Akad. Wiss. UdSSR] [N. S.] 58. 435—37. 21/10. 1947. Swerdlowsk, Uraler Ind. Kirow-Inst.)

HELMS. 261

Raymond Lautié und André Moutet, *Über ein Verfahren zur Gewinnung von Metallen*. 2. Mitt. (1. vgl. C. 1948. I. 883.) Durch Red. von Fluoriden, Sulfiden, Oxyden, Carbonaten, Sulfaten, Arseniaten, Phosphaten oder Silicaten oder Leichtmetallen (Cd, Mg, Zn usw.) mit CaC_2 im Vakuum gelangt man zu den betreffenden Metallen, deren

Reinheit befriedigend ist, wenn man von reinen Erzen ausgegangen ist. (Bull. Soc. chim. France, Mém. [5] 14. 881—83. Sept./Okt. 1947.) WESLY. 270

Raymond Lautié, *Darstellung von Metallpulvern*. (Vgl. vorst. Ref.) In einem im einzelnen beschriebenen Ofen läßt man CaC_2 auf ein K- oder Na-Salz, vorzugsweise auf KCl, einwirken. Das entstandene K-(Na)-Metall red. in Dampfform oder in fl. Form die Oxyde, Sulfide, Silicate von unter 1000° nicht flüchtigen Metallen. Auf diese Weise werden *Sb, Bi, Be, Mg, Zn, Ca, Cu, Pb, Mn, Ni, Co, Cr, Mo, W u. U* in Pulverform gewonnen. (Bull. Soc. chim. France, Mém. [5] 14. 974—77. Nov./Dez. 1947.) WESLY. 270

G. Deicha, *Hydrohalit und wasserfreier Halit*. Hydrohalit, $\text{NaCl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, ist auf Grund des Gleichgewichtsdiagrammes $\text{NaCl}-\text{H}_2\text{O}$ oberhalb einer Temp. von ca. $0,5^\circ$ nicht stabil. Vf. konnte bei trockener Kälte Hydrohalit in großen Kristallen bei spontaner Verdampfung einer NaCl -Lsg. beobachten. Da es jedoch den Anschein hat, daß Hydrohalit auch oberhalb seiner therm. Stabilitätsgrenze auftritt, wenn die Lsg. mit Bezug auf *Halit* (NaCl) übersättigt ist, ließ der Vf. Meerwasser auf einem Objektträger verdunsten. Auch in diesem Fall konnte Hydrohalit beobachtet werden, das jedoch bald in seinem Kristallisationswasser schmilzt unter gleichzeitiger Bldg. von *Halit*. Da Vf. der Ansicht war, daß die Übersättigung an *Halit* durch die Ggw. von CaSO_4 begünstigt wird, untersucht Vf. die Kristallisation von Meerwasser, dem eine Lsg. von NaCl u. eine wss. Lsg. von CaSO_4 zugesetzt war. Auch in diesem Fall trat ohne besondere Vorichtsmaßnahmen Kristallisation von Hydrohalit auf. In einigen Fällen wurde gemeinsame Kristallisation von Hydrohalit u. *Halit* beobachtet. (Bull. Soc. franç. Minéralog. 70. 172—76. Jan./Juni 1947.) GOTTFRIED. 274

François Puche, *Auflösung von Magnesium und Magnesiumoxyd in Berylliumsulfatlösungen*. Die durch Verss. ermittelte Geschwindigkeit der Auflsg. von Mg u. MgO in BeSO_4 -Lsgg., die Zus. der Ndd. u. Lsgg., sowie das Ausbleiben der *Be*-Fällung, wenn $[\text{Mg}] \leq 0,5 [\text{Be}^{2+}]$, bestätigen die Ggw. von $[\text{BeOBe}]^{2+}$ -Ionen in Lösung. Die Vermarmung an SO_4^{2-} , die die Fällung von $\text{Be}(\text{OH})_2$ begleitet, wenn $[\text{Mg}] > 0,5 [\text{Be}^{2+}]$ oder $[\text{OMg}] > 68/58 \cdot 0,5 [\text{Be}^{2+}]$ erklärt sich durch eine Adsorption der Verbb. $2\text{BeO} \cdot \text{SO}_3$ oder MgSO_4 , die MgO lösen, oder durch eine Fällung von *Mg*-Oxysulfat. Es erscheint nicht möglich, irgendein bas. BeSO_4 auf nassem Wege darzustellen, wie es MARCHAL (C. 1926. I. 1777) gelungen sein soll. (Bull. Soc. chim. France, Mém. [5] 14. 876—81. Sept./Okt. 1947. Lille, Fac. des Sci.) WESLY. 281

H. Figour, *Die Darstellung von Baryumazid*. Eine ungefährliche Art der Darst. von BaN_6 beruht auf den Rkk.: $2\text{NaN}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{Na}_2\text{SO}_4 + 2\text{HN}_3$; $2\text{HN}_3 + \text{Ba}(\text{OH})_2 = \text{BaN}_6 + 2\text{H}_2\text{O}$. Die Ansammlung größerer Mengen HN_3 u. eine zu rasche Neutralisation der HN_3 mit $\text{Ba}(\text{OH})_2$ müssen vermieden werden. Zu diesem Zweck wird das entstehende HN_3 durch CO_2 -freie Luft ständig abgeführt u. in eine ungerührte $\text{Bs}(\text{OH})_2$ -Lsg. geleitet. (Bull. Soc. chim. France, Mém. [5] 14. 1096—98. Nov./Dez. 1947. Paris, Labor. Central de Télécommunications.) WESLY. 285

Julian Kamecki und Jerzy Wolny, *Konduktometrische Untersuchungen*. 4. Mitt. *Thalliumnitrat und Natriumthiosulfat*. (3. vgl. C. 1941. I. 805.) Bei der konduktometr. Titration von TlNO_3 mit $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ in verd. wss. Lsg. wird neben den schon bekannten Verbb. $\text{Na}_2[\text{Tl}_2(\text{S}_2\text{O}_3)_2]$, $\text{Na}_3[\text{Tl}_2(\text{S}_2\text{O}_3)_2]$ u. (wahrscheinlich) $\text{Na}_4[\text{Tl}_2(\text{S}_2\text{O}_3)_3]$ auch eine bisher nicht bekannte Verb. der Zus. $\text{Na}[\text{Tl}_2(\text{S}_2\text{O}_3)_2]$ (I) gefunden. Für quantitative Best. ist die konduktometr. Titration in diesem Falle wegen der hohen Löslichkeit des $\text{Tl}_2\text{S}_2\text{O}_3$ (II) nicht geeignet, wohl aber in Methylalkohol, in dem die obigen Verbb. außer I auftreten u. die Fällung von II einen scharfen Knick verursacht. (Roczniki Chem. [Ann. Soc. chim. Polonorum] 22. 48—61. 1947. Kraków, Univ. Jagell., I. Zakl. Chem. u. Zakl. Chem. Fiz. Akad. Górn.) R. K. MÜLLER. 297

Aldo Iandelli, *Über die Modifikationen der Sesquioxyde der Seltenen Erden*. Die existierenden Modifikationen der Sesquioxyde von *Ca, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy* u. die zugehörigen Umwandlungstemp. wurden bestimmt. Die Gitterkonstanten der kub. Modifikationen wurden ermittelt u. die erhaltenen Ergebnisse diskutiert. (Gazz. chim. ital. 77. 312—18. Juli/Aug. 1947. Genua, Univ., Ist. Chim. Gen.)

MEISSGANG. 303

D. I. Rjabtschikow und Je. A. Terentjewa, *Citronensaure Komplexverbindungen von Seltenen Erden der Cergruppe*. Vf. erhielten beständige Komplexverbb. von Seltenen Erden mit Salzen von Citronensäure (I) der Formel $\text{MeIII}(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. Die Festigkeit der Komplexbindung zwischen den Atomen hängt vom Medium ab; mit zunehmender Acidität nimmt die Festigkeit der Bindung ab; in alkal. Medien hingegen ist die Bindung äußerst beständig. Die Metalle können weder durch Oxalsäure, noch durch Lsgg. von F-Falzen gefällt werden. Bei der Einw. von K-Citrat (I) auf Cermetallsalze bildet sich anfangs das schwerlösl. $\text{MeC}_6\text{H}_5\text{O}_7$, wo $\text{Me} = \text{La, Ce, Pr, Nd, Sm}$.

Bei weiterem I-Zusatz entsteht $K_3[Me(C_6H_5O_7)_2]$, das mit A. als ölige Fl. gefällt wird u. bei 105° zu einer festen glasigen M. erstarrt. Für $2K_3[Nd(C_6H_5O_7)_2]$ berechnet sich der Nd_2O_3 -Geh. zu 26,30%; gefunden: 26,47%. Analog wurden Na-, NH_4 -, Ca-Salze hergestellt. Salze anderer Seltener Erden verhalten sich analog; die La-Salze scheiden sich ohne Zusatz von A. aus. Die Ionen der Alkalimetalle können leicht durch Ionen der Seltener Erden ersetzt werden. Diese Verbb. sind schwerlös. in W., leicht in I u. ihren Salzen. Die Ionen der Seltener Erden der äußeren Sphäre reagieren mit den Säureresten der organ. Säuren unter Bldg. von Komplexverbindungen. Der I-Rest verbindet sich mit dem Zentralatom durch das O-Atom der Carboxylgruppe, die Bindung ist fest. (Доклады Академии Наук СССР [Ber. Akad. Wiss. UdSSR] [N. S.] 58. 1373—76. 1/12. 1947. Akad. der Wiss. der UdSSR, Vernadsky-Inst. für Geochem. u. analyt. Chem.)

OEHRN. 304

A. Saidel und W. Rotstein, Über die Solvation von Neodym-Ionen in alkoholisch-wässrigen Lösungen. Zugabe einer geringen Menge W. zu einer reinen ($d_{12} = 0,79555$) alkohol. Lsg. von $NdCl_3$ führt zu einem Austausch der solvatisierten A_2 -Moll. durch W.-Moll., der bei 6—8 Moll. W. auf 1 Mol. $NdCl_3$ beendet ist. Das gleichzeitige Vorhandensein des „alkohol.“ u. „wss.“ Absorptionsspektrums bei geringen W.-Konz. läßt auf das Fehlen gemischter Solvate schließen. (Доклады Академии Наук СССР [Ber. Akad. Wiss. UdSSR] [N. S.] 57. 587—89. 21/8. 1947. Leningrad, Univ., Physik. Inst.)

AMBERGER. 306

Danilo Cozzi, Die Reduktion von Zirkonium und Thorium an der tropfenden Quecksilberelektrode. Polarograph. Messungen der Reduktionsfähigkeit von $ZrOCl_2$ u. $ThCl_4$ in n/10 KCl-Lsg. in Ggw. von Methylenblau als Funktion vom p_H -Wert. Aus den Meßergebnissen wurden die Hydrolyse-Konstanten u. die Dissoziationskonstanten von H_2ThCl_6 berechnet. (Proc. XI. int. Congr. pure appl. Chem., London 1. 57—68. 1947. Firenze, Univ. degli Studi, Ist. di Chim. Analit.)

H. C. WOLF. 324

A. B. Wisstelius, Eine neue Bestätigung der Beobachtungen Goldschmidts über die Lage des Germaniums in den Steinkohlen. Auf Grund von Literaturmaterial wird festgestellt, daß bei den Kohlen von Chumarinsk zwischen dem Ge- u. Asche-Geh. eine annähernd logarithm. Beziehung besteht, daß mit steigendem Aschegeh. der Geh. an Ge abnimmt. (Доклады Академии Наук СССР [Ber. Akad. Wiss. UdSSR] [N. S.] 58. 1455—57. 1/12. 1947. Leningrad, Allunions Geolog. Erdölschürf-Inst.)

v. WILPERT. 326

F. Revenq, Vanadin(IV)cyanid. Durch Einw. von KCN auf $VOSO_4$ entsteht ein Nd. von $VO(CN)_2$ (I), der sich im Überschuß von KCN zu einem Komplex löst. In Ggw. von Aceton löst sich I nicht in KCN. Der Komplex kann wegen seiner Unbeständigkeit nicht isoliert werden; sein Vorhandensein kann aber mittelbar nachgewiesen werden. (Bull. Soc. chim. France, Mém. [5] 14. 971—74. Nov./Dez. 1947.)

WESLY. 330

Émile Carrière, Henri Guiter und Mohamed Annouar, Darstellung von Zinkvanadaten in Lösungen von verschiedenem p_H . (Vgl. C. 1949. I. 771.) Lsgg. von $Na_2O \cdot V_2O_5$, deren p_H durch Zusatz von HCl oder von NaOH auf verschied. Werte eingestellt ist, werden mit $ZnCl_2$ -Lsgg. versetzt. Je nach dem p_H der Lsg. fallen Zn-Vanadate anderer Zus. aus; bei p_H 0,7—1,7: rotbraunes $ZnO \cdot 5V_2O_5$, $p_H \sim 3$: braunes $ZnO \cdot 5V_2O_5$, p_H 3,5—4,3: braunrötliches $ZnO \cdot 2V_2O_5$, p_H 4,4—6,9: weißgelbes $7ZnO \cdot 2V_2O_5$, p_H 9,1 bis 9,9: weißes, gelatineartiges $6ZnO \cdot V_2O_5$. (Bull. Soc. chim. France, Mém. [5] 14. 625—26. Juli/Aug. 1947.)

WESLY. 330

M. Bachelet und G. Boussières, Trennung des Protactinium von seinen Trägerelementen, Titan, Zirkonium und Tantal. Die Wirksamkeit bekannter Verf. wird unter Angabe der Trennungskoeff. miteinander verglichen u. durch neue ergänzt. Bei der Verarbeitung großer Mengen wendet man mit Vorteil fraktionierte Kristallisationen an, die des $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ aus salzsaurer Lsg. u. die der K- u. NH_4 -Doppelfluoride. Alle haben mit Ausnahme der auf der geringeren Löslichkeit des PaK-Doppelfluorides gegenüber dem TaK-Doppelfluorid beruhenden den Nachteile, daß sich das Pa in den Mutterlaugen anreichert, so daß chem. Rkk. hinzugenommen werden müssen, durch welche man die Trägerelemente untereinander u. von anderen Elementen trennt. So kann man das Oxydgemisch mit K_2CO_3 oder KOH schmelzen u. mit W. auslaugen oder das Gemisch frisch gefällter Hydroxyde mit KOH kochen, um das Ta allein in Lsg. zu bringen. Das zur Trennung des Zr + Pa vom Ti dienende Verf. der Zr-Phosphatfällung aus schwefelsaurer H_2O_2 -Lsg. wurde nachgeprüft u. nur für Mischungen mit $< 50\%$ TiO_2 wirksam befunden. Größere Ti-Mengen halten erhebliche Teile des Zr u. Pa in Lösung. Beim Eingießen einer neutralen Lsg. der Chloride in NH_4 -Carbonatlsg. wird das Pa bis auf 4% zusammen mit Ti u. Ta ausgefällt, während Zr gelöst bleibt. Ebenso wie diese chem. Trennungen sind für die Verarbeitung kleiner Substanzmengen auch fraktionierte

Fällungen aus verd. Lsgg. zu empfehlen. Bei teilweiser Fällung des Fluoridgemisches mit NH_3 fällt Pa nach Ta u. Ti, aber vor Zr. aus u. ergibt eine gute Trennung vom Zr, wenn Ti u. Ta höchstens bis zu 5 oder 10% vorhanden sind. Günstig erscheint auch die durch Erwärmen auf 40—60° bewirkte Fällung des Zr-Peroxyds aus 2%ig. schwefelsaurer Lsg., bei der sich Pa in den ersten Ndd. anreichert, während Hf, Ta, Nb, Ti u. die Hauptmenge des Zr noch gelöst bleiben. Ungünstig ist die teilweise Neutralisation von Pa-haltigen schwefel- oder salzsauren Zr-Lsgg. mit Trennungskoeff. < 2 . Ferner wurden auf elektrolyt. Hydrolyse beruhende Verff. geprüft. Die Elektrolyse von NH_4 -Doppelfluoridlsgg. des Ti u. Pa (C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 206. [1938.] 1102) wurde durch Erhöhung der Säurestärke bis zu pH 5,8, stärkere Bewegung des Elektrolyten u. höhere Stromdichte (10 mA/cm²) verbessert, so daß fast gewichtslose Pa-Ndd. erzielt wurden. Die entsprechende Trennung von Ta u. Pa war durch Ersatz des NH_3 durch Triäthylamin (I) verbessert worden (J. Physique Radium 2. [1941.] 72). Diese Abänderung ist auf die Trennung des Pa von Ti u. Zr übertragen worden; bei der des Pa vom Zr, für die ein Beispiel aus dem techn. Betrieb angeführt wird, wurden die Einfl. der Säurestärke, der Temp., der Stromdichte, der Verdünnung, des Überschusses an I-FH u. von Fremdmetallen (Fe, Ni, Cd, Zn) untersucht. (Bull. Soc. chim. France, Mém. [5] 14. 281—83. März/April 1947. Inst. du Radium.) METZENER. 332

G. Boussières und M. Haissinsky, *Chemische und elektrochemische Eigenschaften von Protactinium*. Übersicht über die chem. Eigg. von Pa u. Vgl. mit Ta u. Nb sowie mit der Reihe Ti, Zr, Hf, Th. Behandelt werden die Basizität, die Hydrolysierbarkeit, die Komplexbldg., Peroxyde u. Nebenvalenzkräfte, ferner das analyt. Verh. von Pa. (Proc. XI. int. Congr. pure appl. Chem., London 1. 17—23. 1947. Paris, Inst. du Radium.) H. C. WOLF. 333

D. S. Datar und S. N. Kelkar, *Über die Produkte der Chromsäure- und Chromat-Reduktion mit Oxalsäure*. Die Unters. der Rk. von Chromsäure, Kaliumchromat, Kalium- u. Ammoniumdichromat mit Oxalsäure ergab, daß die Red. in allen Fällen über das Dichromation verläuft. Die Red. der Dichromate erfolgt dabei meist in Stufen. Als Endprodukt tritt stets $\text{Cr}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3$ auf. Chromichromate können nur bei sehr großem Chromsäure- oder Chromatüberschuß auftreten. (J. Univ. Bombay 15. [N. S.] Part 5. Nr. 21. 11—13. März 1947. Sholapur, D.A.V. Coll., Dep. of Chem.) E. KLEVER. 335

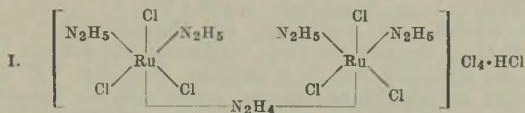
Oskar Glemser und Gertrud Lutz, *Zur Kenntnis der Molybdänoxyde und des Molybdänblau*. Aus Mo u. MoO_3 wurden Oxydgemische im Bereich von $\text{MoO}_{0,10}$ bis $\text{MoO}_{2,97}$ hergestellt u. durch zweimaliges tagelanges Tempern auf 600° die Mischung in Rk. gebracht. Durch Analyse u. Röntgenaufnahmen wurden folgende Phasen festgestellt: α -Phase (MoO_3) von MoO_3 bis $\text{MoO}_{2,95}$, β -Phase (Mo_4O_{11}) von $\text{MoO}_{2,75}$ bis $\text{MoO}_{2,85}$ u. γ -Phase (MoO_2) von $\text{MoO}_{2,68}$ bis $\text{MoO}_{1,7}$. Zwischen den Existenzbereichen der Phasen sind Zweiphasengebiete der α - u. β -Phase bzw. der β - u. γ -Phase. Die β -Phase zerfällt oberhalb 650° im Vakuum in MoO_3 u. MoO_2 . — In allen Fällen, in denen Molybdänblau aus Lsgg. ausfiel, erwies es sich als röntgenamorph. Vff. stellten noch 2 verschied. Verff. Blauhydrate mit 15 bzw. 13,4 Wassergeh. dar; durch isobaren Abbau wurde die Zus. $\text{MoO}_{2,75} \cdot \text{H}_2\text{O}$ erhalten. Ein kristallines Molybdänblauhydrat wurde durch Red. von in HCl aufgeschlämmt MoO_3 mit SnCl_2 , Zn, Al, Mo oder beim Stehenlassen eines wss. MoO_3 -Schlammes mit Mo erhalten. Durch isobaren Abbau ergab sich die Zus. $\text{MoO}_{2,75} \cdot \frac{1}{4}\text{H}_2\text{O} = \text{Mo}_4\text{O}_{11} \cdot \text{H}_2\text{O}$. Ein anderes kristallines Blauhydrat hatte die Zus. $\text{Mo}_2\text{O}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Die Rückstände des isobaren Abbaus bestanden aus MoO_3 u. MoO_2 . Die untere Grenze für Blauhydrate ist $\text{MoO}_{2,50}$. (Naturwissenschaften 34. 215. 1947. Aachen, Techn. Hochschule, Inst. f. anorgan. Chem. u. Elektro-Chem.) GOTTFRIED. 336

Raluca Ripan und Candin Liteanu, *Physikalisch-Chemische Untersuchungen über die Konstitution der Heteropolysäuren*. 3. Mitt. Phosphor-12-Molybdänsäure. (2. vgl. C. 1946. II. 2014; vgl. auch C. 1947. 826). Potentiometr. Messungen bei verschied. Verdünnungen an der Heteropolysäure $[\text{P}(\text{Mo}_2\text{O}_7)_6]\text{H}_7 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ u. Neutralisations-Messungen ergeben das Vorliegen einer „einheitlichen Dissoziation“ (dissociation unique) von 3 H-Ionen mit starker Basizität. Nach Neutralisierung dieser 3 Ionen bleibt eine zweite, schwache Basizität übrig. (Bull. Sect. sci. Acad. roum. 30. 129—34. 1947. Sep. Cluj, Univ., Labor. Anorg. et Analyt. Chim.) H. C. WOLF. 336

J. Guéron und L. Yaffe, *Bildung von Uranhydrid*. UH_3 entsteht auch bei niedrigeren Temp., wenn massives Metall mit H in Kontakt gebracht wird mit mehr oder weniger Latenzzeit. Die Rk. erfordert z. B. bei 250° 2 Std., bei 20° 2 Wochen. Umwandlung von mit Ra bestrahltem U in das Hydrid u. Behandlung des Hydrids mit Ar lieferte keine flüchtige Aktivität. (Nature [London] 160. 575. 25/10. 1947. Chalk River, Ont., National Research Council, Atomic Energy Project. and Paris, Commissariat à l'Énergie Atomique.) JUNKMANN. 339

M. Bachelet und Cheylan, *Untersuchungen über die Löslichkeit des Uranyl-nitrat* in Äthyläther. (Vgl. C. 1951. 1. 568.) Die die Konz. des $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ als Funktion der D. oder bei Sättigung als Funktion der Temp. angebenen Kurven zeigen keinen besonderen Punkt. Aus zahlreichen Kristallisationsvers. kann man schließen, daß die gesätt. Lsgg. bei Temp. zwischen 45 u. 15° sowie zwischen 15 u. 0° unter Bldg. einer Verb. $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}, 2(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$ (I) (F. 45°) kristallisieren. Aus den zwischen 0 u. -30° gesätt. Lsgg. erhält man durch Abkühlen zwischen -3 u. -80° Kristalle von $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}, 4(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$ (II) (F. 2°). Beim Evakuieren gibt diese Verb. Ae. ab. Diese Tatsachen werden durch Messung der abgegebenen Menge Ae. u. der Dampf-D. der Verb. bestätigt. II hat eine Dampf-D. von 102 mm Hg bei 0° , verliert im Vakuum allmählich 2 Moll. Ae. u. geht in I über, dessen Dampfdruck 16 mm Hg bei 0° beträgt. I geht schließlich in $\text{UO}_2 \cdot (\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ über, dessen Dampfdruck vernachlässigt werden kann. (J. Chim. physique Physico-Chim. biol. 44. 248—53. 1947.) WESLY. 339

W. I. Goremykin und T. D. Awtkratowa, *Chloride der Hydrazinverbindungen des Rutheniums*. In der neu hergestellten 2kernigen Ru-Verb. $[\text{Ru}_2(\text{N}_2\text{H}_4)_4\text{N}_2\text{H}_4\text{Cl}_6] \cdot \text{Cl}_4 \cdot \text{HCl}$ (I) sind 2 Ru-Atome durch ein Hydrazinmol. verbunden. Die 2kernige Natur des Hydrats u. seiner Abkömmlinge wird durch das magnet. u. paramagnet. Moment bewiesen, das dem Vorhandensein von 2 freien Elektronen auf je $1-3$ wertiges Ru-Atom entspricht.



Versuche: *Hexachlorpentahydrazindirutheniumtetrachloridchlorhydrat* (I), durch Einw. von 100 ml gesätt. Hydrazinchloridlsg. (II) auf $0,5$ g feingepulvertes Ruthenium-aquapentachlorid $2\text{K}_2[\text{RuCl}_5] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (III), rote Oktaeder, unlösl. in W., Ausbeute 65 bis 70% , zers. sich bei $40-50^\circ$ unter Explosion; magnet. Moment $2,55$. AgNO_3 gibt einen gefärbten, quarkartigen Nd.; konz. H_2SO_4 fällt das Sulfat; K_2PtCl_4 liefert schwarzen amorphen Nd.; $\text{Ca}(\text{OH})_2$ entwickelt stürmisch H_2 . — *Dichlorpentahydrazindirutheniumtetrachlorid*, $[\text{Ru}_2(\text{N}_2\text{H}_4)_5\text{Cl}_2]\text{Cl}_4$ (IV) durch Erhitzen von 1 g III mit 20 ml II über 30 Min. oder durch Erhitzen von I in HCl-Lsg., gelbe Oktaeder, wasserfrei erhalten durch Umkristallisieren aus $1,5\%$ HCl, Ausbeute $50-55\%$, krist. bei Zusatz von gesätt. Hydrazinchloridlsg. zur gesätt. wss. Lsg. mit 1 Mol. H_2O ; 100 ml W. lösen $0,3$ g bei 25° ; unlösl. in A., Ae. u. anderen organ., Lösungsm., in der wss. Lsg. liegen 5 Ionen, ein Komplex $[\text{Ru}_2(\text{N}_2\text{H}_4)_5\text{Cl}_2]^{++++}$ u. 4 Cl-Ionen vor; magnet. Moment $3,15$; wird durch HCl nicht verändert; gibt bei fortgesetztem Erhitzen mit konz. HNO_3 violett-schwarze Lsg., aus der sich feine Krist. abscheiden; konz. NH_3 gibt intensiv rote Färbung; AgNO_3 schlägt auf 1 Atom Ru aus kalten Lsgg. $2,4$ Atome Cl, aus heißen Lsgg. $2,6$ Atome Cl nieder. *Dichlorpentahydrazindirutheniumchloroplatinat*, $[\text{Ru}_2(\text{N}_2\text{H}_4)_5\text{Cl}_2][\text{PtCl}_4]_2$, durch Zugabe der $1\frac{1}{2}$ fachen theoret. berechneten Menge $1,5-2\%$ K_2PtCl_4 zur gesätt. wss. Lsg. von IV, Ausbeute 70% , orangegelbe Kristalle, schwer lösl. in W., die sich beim Trocknen bei 110° dunkelgelb färben; magnet. Moment $2,55$. — *Dichlorpentahydrazindirutheniumbisulfat*, $[\text{Ru}_2(\text{N}_2\text{H}_4)_5\text{Cl}_2](\text{HSO}_4)_4$, durch Verreiben von IV mit konz. H_2SO_4 , große lanzettförmige gelbe Kristalle, sehr gut lösl. in W., gibt beim Umkristallisieren aus schwacher H_2SO_4 die Verb. $\{[\text{Ru}_2(\text{N}_2\text{H}_4)_5\text{Cl}](\text{HSO}_4)_3\} \cdot 3\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, lösl. in Wasser. (Известия Академии Наук СССР, Отделение Химической Науки [Bull. Acad. Sci. URSS., Cl. Sci. chim.] 1947. 427—34.) FÖRSTER. 350

N. N. Ssirota, *Einige Voraussetzungen für die Klassifikation des Einflusses der Elemente auf die Polymorphie von Eisen*. Vf. zeigt, daß ein Zusammenhang zwischen den chem. Eig. der zugegebenen Elemente u. der Größe des Existenzgebietes der γ -Phase von Fe besteht. Alle mit Fe Mischkristalle liefernden Elemente, bei denen die Gitterkonstanten gegenüber der VEGARDSchen Geraden verkleinert sind, verengen den Existenzbereich der flächenzentrierten γ -Phase. Umgekehrt wird dieses Existenzgebiet vergrößert, wenn bei der Mischkristallbildg. eine Vergrößerung der Gitterkonstante gegenüber dem VEGARDSchen Wert eintritt. Elemente, die mit Fe bis oberhalb der Umwandlungstemp. $\gamma \rightleftharpoons \alpha$ von Fe stabile, deutlich exotherme Verb. u. feste Lsgg. unter Freiwerden von Wärme liefern, verengen das Existenzgebiet der γ -Phase u. vergrößern das Gebiet der α -Phase. Elemente die feste Lsgg. ohne oder mit negativer Wärmetönung bilden, erweitern dagegen das Existenzgebiet der γ -Phase. (Доклады Академии Наук СССР [Ber. Akad. Wiss. UdSSR] [N. S.] 56. 607—09. 21/5. 1947.)

Ja. I. Olschanski, *Über die Löslichkeit von Eisensulfid in Eisensilicatschmelzen*. Die Löslichkeit von FeS in Fe_2SiO_4 wurde durch Schmelzen im Fe-Tiegel bei 1290° untersucht u. zu $15,0 \pm 0,2\%$ FeS festgestellt. Die gelöste Menge ist jedoch vom FeO-Geh. des Fe-Silicats abhängig u. steigt mit diesem an. Die Bldg. von zwei Schichten, die bei den Verss. festgestellt wurde, ist auf die Entmischung im Syst. Metall-Silicat-Sulfid zurückzuführen u. besagt nichts über die Existenz einer Liqueation im Syst. Silicat-Sulfid. (Доклады Академии Наук СССР [Ber. Akad. Wiss. UdSSR] [N. S.] 58. 2005—08. 21/12. 1947. Akad. der Wiss. der UdSSR, Geolog. Inst.) R. RICHTER. 354

Emma Fabris, *Einfluß von Licht auf Lösungen von Kalium-Eisen(II)-cyanid*. Salzsaurer Lsgg. von $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ wurden 10 u. 35 Std. der Belichtung durch Sonnenlicht unter Vorschaltung von Filtern verschied. Farben ausgesetzt u. der Zersetzungsgrad durch Titration mit $0,1 \text{ nKMnO}_4$ gemessen. Der Anteil an zers. $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ ist am geringsten bei Verwendung eines dunkelgelben Filters. Die folgende Reihe der Filterfarben stellt diese im Sinne steigender Anteile zers. Kaliumferrocyanids zusammen: dkl.-gelb \rightarrow rot \rightarrow gelb \rightarrow dkl.-grün \rightarrow grün \rightarrow blau \rightarrow farblos. (Gazz. chim. ital. 77. 582—86. Dez. 1947. Pisa, Univ., Ist. di Chim. gen.) MIESSGANG. 354

D. Thoms und E. St. Clair Gantz, *Die relative Beständigkeit von Ferri-Eisen-Komplexen*. Die relative Stabilität von Fe(III)-Komplexen mit verschied. Anionen in Lsg. wird durch Vgl. der spektralen Durchlässigkeit zwischen 350 u. $750 \text{ m}\mu$ ermittelt. Es wird mit $0,001 \text{ mol. Fe(III)-Lsgg.}$ (hergestellt aus $0,1 \text{ mol. FeCl}_3\text{-Lsg.}$) u. $0,006 \text{ n Lsgg.}$ der Anionen (als Na- oder K-Salz) gearbeitet. Die Durchlässigkeit des Fe(III)-Komplexes jedes Anions in Ggw. des Chlorid-Ions, verglichen mit der des FeCl_3 , liefert die Standardkurven für die einzelnen Fe(III)-Komplexe. Aus dem Vgl. der Kurve eines Gemisches zweier Ionen mit der Standardkurve ergibt sich die Beständigkeit. Jedes Anion wird in Ggw. jedes anderen Anions gemessen. Als beständigster Komplex wird das Cyanid angesehen, dessen Kurve durch kein anderes Anion beeinflußt wird, als unbeständigstes das Nitrat, das keine der anderen Kurven verändert. Es ergibt sich die Reihenfolge abnehmender relativer Beständigkeit: Cyanid, Citrat, Oxalat, Tartrat, Acetat, Phosphat, Fluorid, Thiocyanat, Tetraborat, Sulfat, Chlorid, Bromid, Nitrat. (Proc. Indiana Acad. Sci. 56. 130—33. 1947. Purdue Univ.) v. DECHEND. 354

Livio Cambi, *Über die Ferro-Ferri-Cyanide*. 2. Mitt. (Vgl. C. 1927. II. 32; vgl. auch C. 1928. I. 2070.) Die vom Vf. u. gleichzeitig von REIHLEN u. ZIMMERMANN (Liebigs Ann. Chem. 451. [1926.] 75) für die blauen $\text{Fe}^{\text{II}}\text{-Fe}^{\text{III}}$ -Cyanide vorgeschlagene Mehrkernkomplexstruktur wird durch weitere experimentelle Unters. gestützt. Im Gegensatz zu den genannten Autoren, die Viererkoordination vorschlagen, nimmt Vf. eine Koordinationszahl 6 an. Zugunsten der polynuclearen Struktur der $\text{Fe}^{\text{II}}\text{-Fe}^{\text{III}}$ -Cyanide bzw. der gleichwertigen Zuordnung der CN-Radikale zu Fe^{II} u. Fe^{III} sprechen auch chem. Rkk.; so entsteht bei der alkal. Zers. $\text{Fe}(\text{CN})_2$, bei der Einw. von α,α' -Dipyridyl $\text{Fe}(\text{CN})_3$. Vf. untersucht die chen. Zus. einiger techn. dargestellter Berliner Blau-Pigmente. Diese wurden durch Oxydation des weißen $\text{K}_2[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6\text{Fe}^{\text{II}}]$ mittels $\text{KClO}_3 + \text{HCl}$ hergestellt. Vf. findet, daß das N/Fe-Verhältnis unter dem für $\text{K}[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6\text{Fe}^{\text{III}}]$ berechneten Wert von $3/1$ liegt u. mit steigender Zugabe von KClO_3 von $2,9$ auf $\sim 2,5$ (entsprechend $5\text{CN}/2\text{Fe}$) herabgesetzt wird. Bei der Oxydation findet also eine teilweise Eliminierung der CN-Radikale statt. Das Verhältnis K/Fe liegt auch unterhalb von $1\text{K}/2\text{Fe}$. Verf. stellt das Reaktionsschema: $\{\text{K}_2\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6\text{Fe}^{\text{II}}\}$ (I) \rightarrow $\{\text{KFe}^{\text{II}}(\text{CN})_6\text{Fe}^{\text{III}}\}$ (II) $\{\text{Fe}^{\text{III}}[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6\text{Fe}^{\text{III}}]_3\text{Fe}^{\text{II}}\}$ (III) $\{\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6\text{Fe}^{\text{II}}\}$ (IV) (I = leuko, II = blau, III = blau, IV = grün) auf, wobei die hypothet. Formel (III) dem Verhältnis $5\text{CN}/2\text{Fe}$ entspricht. Die Farbe der Pigmente hängt zudem von ihrer Oberflächenbeschaffenheit, Korngröße u. Alterung ab. Trotz wechselnder Zus. u. teilweisem CN-Verlust zeigen die Pigmente das von KEGGIN u. MILES (C. 1936. I. 4408) für die isomorphe Reihe I, II u. IV gefundene kub. flächenzentrierte Gitter mit der Elementarzellenlänge von $10,2 \text{ \AA}$. Die sehr geräumige Elementarzelle ermöglicht die Aufnahme von W. u. Metallhydroxyden in den Gitterzellen. Vf. untersucht auch das Verhältnis $\text{Fe}^{\text{II}}/\text{Fe}^{\text{III}}$ in den Pigmenten, das bei einem Berliner Blau der idealen Zus. $\text{K}[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6\text{Fe}^{\text{III}}]$ $1/1$ entspricht. Die Red. der blauen Pigmente mittels $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ oder Rongalit bei $\text{pH} = 4\text{--}5$ liefert langsam farbloses Leuko- $\text{Fe}^{\text{II}}\text{-Fe}^{\text{II}}$ -Produkt. Der Potentialfall des Vorgangs $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6\text{Fe}^{\text{III}}]^{1-} + e^- \rightarrow [\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6\text{Fe}^{\text{II}}]^{2-}$ beträgt $\sim 0,4 \text{ V}$. Die mittels Rongalit elektrometr. red. blauen Farbstoffe mit $\text{N}/\text{Fe} = 2,85\text{--}2,70$ zeigten alle das gleiche Ergebnis: Bis zur vollständigen Red. zu Leukocyanid wird 1 Valenz pro 2 Fe-Atomen eliminiert, d. h. das Verhältnis von $1 \text{ Fe}^{\text{II}}/1 \text{ Fe}^{\text{III}}$ bleibt in den Pigmenten trotz Abbau von CN-Radikalen erhalten. Die magnet. Suszeptibilität der oben untersuchten $\text{Fe}^{\text{II}}\text{-Fe}^{\text{III}}$ -Cyanide betrug (auf 1 Fe-Atom berechnet) $\chi_{\text{mol}} = 7800\text{--}7000 \cdot 10^6$. Die Suszeptibilität nimmt mit Verminderung des N/Fe-Verhältnisses, d. h. zunehmendem Abbau, ab. Der magnet. Befund unterstützt somit die polynucleare Struktur, da er

dem 5 Elektronen-Spin des $[\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}]^{5+}$ nahekommst u. das Vorhandensein von $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ oder $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ unwahrscheinlich macht. Die $\text{Fe}^{\text{II}}\text{-Fe}^{\text{III}}$ -Cyanide zeigen also keine volle Durchdringung der 3d-Schale, vielmehr sind die Valenzelektronen zwischen den Fe-Atomen u. CN-Radikalen wahrscheinlich statist. verteilt. (Gazz. chim. ital. 77. 575—81. Dez. 1947. Mailand, Univ., Ist. di chim. ind.) T. KRAKAY. 354

Giorgio Peyronel, *System Kupfer-Kobalt-Schwefel*. 2. Mitt. *Prozesse der elektrochemischen Verschiebung und Mikrographie mit AgNO_3 und CuSO_4* . (1. vgl. C. 1945. I. 1105.) Das Syst. Cu-Co-S mit den Phasen $\text{Cu-Co-CoS-Cu}_9\text{S}_5$ zeigt charakterist. Übergänge im festen Zustand: 1) bei niedriger Temp. $\text{Cu}_9\text{S}_{1+n} \rightarrow \text{Cu}_9\text{S} + \text{Cu}_9\text{S}_5$, 2) Peritektikum Co_2S_3 , 3) unter 788° in Ggw. von CoS Transformation $\text{Co}_2\text{S}_3 + 5\text{CoS} \rightarrow \text{Co}_9\text{S}_8$, 4) Trennung beim Übergang der festen in die fl. Phase in die ternären Metalle. (Gazz. chim. ital. 77. 571—74. Dez. 1947. Mailand, Univ., Ist. Chim. gen. e inorg.)

MIESSGANG. 355

Adolfo Ferrari und Mario Nardelli, *Die Struktur des Kobaltnitrits von Natrium und Hydrazin*. Die Komplexverb. zwischen Hydrazin u. $\text{NaCo}(\text{NO}_2)_6$ mit der Formel $\text{N}_2\text{H}_4\text{NaCo}(\text{NO}_2)_6$ hat nach röntgenograph. Unters. folgende Kristallstruktur: monometr. $a = 10,35 \text{ \AA}$, $Z = 4$, berechnete D. 2,348. (Gazz. chim. ital. 77. 422—26. Sept. 1947. Parma, Univ., Ist. di Chim. Gen.)

H. C. WOLF. 355

Lucjan Czerni, *Untersuchungen über die Oxydation von Kupfer bei hoher Temperatur unter niedrigem Sauerstoffdruck*. Bei 950° wird unter einem O_2 -Druck von 20 mm Hg eine Platte von 99,99%ig. Cu oxydiert. Dabei werden 87% des Cu an der Oberfläche, 13% im Gitter oxydiert. Das Oxydationsprod. enthält 88,857% Cu, also ca. 0,035% mehr als Cu_2O entspricht; seine D. beträgt an der Oberfläche bis 6,144 u. nimmt nach innen zuerst ab, dann wieder zu (Kern 6,102—6,115), während sich für reines Cu_2O aus $a = 4,252 \text{ \AA}$ eine D. 6,186 errechnet. Der Cu-Überschuß scheint nicht auf die Gitterschnittpunkte verteilt zu sein, da es sich der Diffusion des O durch das Gitter entzieht. Es wird angenommen, daß der Oxydationsmechanismus eine Diffusion von Cu^+ in einer Richtung senkrecht zur Oxydoberfläche umfaßt. (Roczniki Chem. [Ann. Soc. chim. Polonorum] 22. 83—92. 1947. Kraków, Akad. Gór., Zakł. Chem. ogóln.)

R. K. MÜLLER. 358

R. Rigamonti, *Feste Lösungen zwischen Kupferoxyd und Oxyden zweiwertiger Metalle*. Die Systeme CuO-NiO, CuO-MgO und CuO-ZnO. Die röntgenograph. Unters. der Mischungen von NiO-CuO u. MgO-CuO zeigt, daß sich feste Lsgg. von CuO in NiO (bis etwa 35 Mol-%) u. in MgO (bis etwa 25 Mol-%) bilden. Im Syst. ZnO-CuO bildet sich dagegen keine feste Lösung. Im Syst. MgO-CuO beobachtet man auch die Bldg. einer Mischung beider Oxyde. Aus den Werten einer festen Lsg. von CuO in NiO u. MgO errechnet sich der Ionenstrahl des Cu^{++} zu 0,77 Å. (Atti Accad. naz. Lincei, Rend., Cl. Sci. fisiche, mat. natur. [8] 2. 446—51. April 1947.)

WESLY. 358

F. Taradoire, *Über die Einwirkung von Wasserdampf bei der Sulfidierung von Silber*. Im Gegensatz zu den Feststellungen von SMITH (C. 1931. II. 1117; C. 1941. II. 1835), wonach Ag in trockener Atmosphäre nicht mit S reagiert, findet eine Rk. auch bei Abwesenheit von Feuchtigkeit u. von organ. Verunreinigungen u. bei beliebiger Beschaffenheit der Ag-Oberfläche statt. (Bull. Soc. chim. France, Mém. [5] 14. 632—33. Juli/Aug. 1947.)

WESLY. 359

C. Mineralogische und geologische Chemie.

J. Drugman, *Die vierfache b^1 -Gruppierung des Calcits und seine Deutung*. Geometr. kristallograph. Unters. der b^1 -Verzwilligung des Calcits. (Bull. Soc. franç. Minéralog. 70. 331—36. Juli/Dez. 1947.)

GOTTFRIED. 372

Jiri Novak, *Die faserigen Modifikationen der Kieselsäure*. (Vgl. C. 1947. E. 853.) Pulverdiagramme von Chalcedon ergaben erneut Identität mit α -Quarz. Drehdiagramme an Chalcedonfasern lieferten ziemlich verschied. Ergebnisse, u. zwar zeigten einige Proben verschied. Fundorte keinerlei Anzeichen für eine parallele Orientierung, während bei anderen Proben diese Orientierung stark ausgeprägt war. Mikroskop. zeigten alle Proben eine Fasertextur mit mehr oder weniger parallelen Fasern. Die Doppelbrechungsverhältnisse wurden untersucht u. diskutiert. Für einen Quarzin von Svinatov lieferten Pulverdiagramme für die hexagonale Zelle die Dimensionen $a = 4,906 \pm 0,003 \text{ \AA}$; $c = 5,401 \pm 0,003 \text{ \AA}$, für einen Lutecit von CLAMART $a = 4,899 \pm 0,004 \text{ \AA}$; $c = 5,414 \pm 0,004 \text{ \AA}$. Für α -Quarz ergab eine Präzisionsaufnahme $a = 4,903 \pm 0,002 \text{ \AA}$; $c = 5,393 \pm 0,002 \text{ \AA}$. Für Lussatit konnte die bereits früher von dem Vf. [1932.] festgestellte Identität mit Cristobalit durch röntgenograph. u. therm. Unters. bestätigt werden. Für einen Lussatit von Bojanovice ist $a = 7,017 \pm 0,004 \text{ \AA}$. Die Lussatite

enthalten neben α -Cristobalit angenähert 30% β -Cristobalit. (Bull. Soc. franç. Minéralog. 70. 288—99. Juli/Dez. 1947. Prag, Univ., Inst. minéralog.) GOTTFRIED. 372

D. P. Grigorjew, *Über die Genesis der Mineralien*. Vf. bemängelt, daß beim Studium der Genesis der Mineralien im allg. nur die Verhältnisse, unter denen es zur Bldg. der Mineralien kommt, betrachtet werden, es müßten aber, wie er an Hand von Beispielen darlegt, in erster Linie die eigentliche Entstehung des Minerals, sein Wachstum u. die Veränderungen die es erfährt, erforscht werden. (Записки Всероссийского Минералогического Общества [Mém. Soc. russe Minéralog. [2] 76. 51—62. 1947.) LEUTWEIN. 378

Ju. A. Bilibin, *Allgemeine Prinzipien metallogenetischer Untersuchungen*. Nach Hinweis auf die Notwendigkeit metallogenet. Erforschung des Gebietes der UdSSR gibt Vf. eine Begriffsbestimmung der Metallogenese, welche er in die Metallogenese magmatogener u. exogener Erzvorkk. unterteilt. Zeitliche u. räumliche Entstehung magmatogener Erzvorkk. wird durch tekton.-magmat. u. struktur-litholog. Faktoren, sowie die Tiefe des Erosionsschnittes bestimmt. Vf. bespricht die einzelnen Gruppen u. gibt Hinweise für die Herst. metallogener Karten. (Известия Академии Наук СССР, Серия Геологическая [Bull. Acad. Sci. URSS, Sér. géol.] 1947. Nr. 5. 95—112. Sept./Okt.) LEUTWEIN. 378

Ch. M. Abdullajew, *Einige Besonderheiten der Metallogenie von West-Usbekistan*. Zu den Besonderheiten der Metallogenie gehört die weite Verbreitung von Erz-Skarnen. An Metallen kommen Sn (Kassiterit), W u. gediegenes Au vor, u. zwar Sn u. W (Wolframit, Scheelit, Kassiterit, Stannin) nicht am selben Ort, sondern stets getrennt. (Доклады Академии Наук СССР [Ber. Akad. Wiss. UdSSR] [N. S.] 58. 1427—28. 1/12. 1947. Taschkent, Akad. der Wiss. der UsbekSSR, Geol. Inst.) v. WILPERT. 378

W. G. Chlopin und E. K. Gerling, *Neues Verfahren zur Bestimmung des absoluten geologischen Alters der Mineralien*. Das Verf. gründet sich auf die Spontanspaltung des U. Das Alter wird aus der bei dieser Spaltung auftretenden Xe-Menge erschlossen. Vf. bestimmten das Alter einer Uraninitprobe mit einer verbesserten App. zur Xe-Best. zu $1,68 \cdot 10^{-9}$ in Übereinstimmung mit dem aus dem Verhältnis Pb/U ermittelten Wert $1,85 \cdot 10^{-9}$. (Локлады Академии Наук СССР [Ber. Akad. Wiss. UdSSR] [N. S.] 58. 1415—17. 1/12. 1947.) v. WILPERT. 378

E. Gleditsch und T. Gráf, *Die Bedeutung der Radioaktivität des Kaliums in der Geophysik*. Unter Benutzung der von den Vff. erhaltenen Werte (vgl. C. 1947. E. 325) spielen bei Graniten die γ -Strahlen des K für die Ionisation der Luft eine größere Rolle als die der Uran- u. Thoriumfamilien zusammengekommen. 1 g K erzeugt im Jahr eine Wärmemenge von $38 \pm 7 \cdot 10^{-6}$ cal. Deshalb muß das K in der Erdgeschichte eine wichtige Rolle spielen. Vff. berechnen, daß zu Beginn der Erdgeschichte 1024mal mehr ^{40}K vorhanden war als jetzt. Die durch ^{40}K erzeugte Wärme ist etwa 200mal größer als die durch alle radioaktiven Elemente erzeugte. (Physic. Rev. [2] 72. 641. 1/10. 1947. Oslo, Univ., Physikal.-Chem. Abtlg.) STEIL. 378

Josef Zahradníček, *Gestalt und Masse der Erde*. Aus gravimetr. Messungen wurde u. a. die mittlere D. der Erde zu $5,519 \pm 0,004$ abgeleitet. Dieser Wert ist genauer als der durch den Geophysikerkongreß zu Madrid 1924 angenommene 5,526. (Spisy vydávané přírodovědeckou Fak. Masarykovy Univ. [Publ. Fac. Sci. Univ. Masaryk] Nr. 286. 15 Seiten. 1947. Brno, Morava, Masarykova univ., Fyzikální ústav.) STAHL. 378

Luciano Vighi, *Mineralogische und granulometrische Bestimmungen am Sand der Küste von Pizzo Calabro*. Von 3 Sandproben werden Siebanalysen u. Angaben über ihre Zus. an Eruptivgestein, Quarz (25—50%), Feldspaten u. Granaten mitgeteilt. (Ric. sci. Ricostruzione 17. 2049—50. Dez. 1947. Neapel, Univ., Ist. di Geol. appl. e Arte min.) R. K. MÜLLER. 378

Marcel Gysin und Paul Desbaumes, *Die Erze des Gebietes Chamonix-Le Fayet (Hochsavoyen)*. Vff. berichten über eine Unters. der kleinen Erzvorkk. in dem Tal von Chamonix u. den Seitentälern. Es werden im Ganzen 15 verschied. Erzvorkk. untersucht. Haupterze sind Pyrrhotin, Zinkblende, Bleiglanz, Pyrit, Burnonit, Tetraedrit u. Chalkopyrit, deren Mengen je nach den einzelnen Vorkk. schwanken bzw. in einzelnen Vorkk. überhaupt nicht auftreten. Ein Teil der Erze ist Ag-haltig. Der Geh. an Ag schwankt je nach den Vorkk. zwischen Spuren u. 2094 g Ag pro Tonne. Die Genese der einzelnen Vorkk. wird besprochen. (Bull. Soc. franç. Minéralog. 70. 215—50. 2 Tafeln. Juli/Dez. 1947.) GOTTFRIED. 380

E. Raguin und H. Vincienne, *Die Blei und Zink führende Lagerstätte von Peyrebrune, Tarn*. Bei der obigen Lagerstätte handelt es sich um ein Syst. von Gängen, sie sich in den dort anstehenden metamorphen Schiefen befinden. Die Geologie der Lagerstätte wird ausführlich beschrieben. Die Gangmineralien sind in der Hauptsache Bleiglanz, Zinkblende, Siderosit u. Quarz. Akzessor. treten auf Pyrrhotin, Pyrit, Chalkopyrit sowie

Fluorit, Calcit, Dolomit u. wenig *Baryt*. Nach Beschreibung der mikroskop. Untersuchungsergebnisse wird die Paragenese der Lagerstätte ausführlich behandelt. (Bull. Soc. franç. Minéralog. 70. 153—63. Jan./Juni 1947.) GOTTFRIED. 380

Maurice Roques, *Mimetischer Aufbau und trikliner Symmetrie des Analcims der Los-Inseln (Französisch Guinea)*. Die aus den Pegmatiten der Insel Kassa stammenden faustgroßen spaltbaren Massen u. 2—3 cm großen Kristalle (Trapezoeder) haben annähernd die chem. Zus. des theoret. Analcims, $D = 2,7$. Das Mineral ist durchscheinend, hat 3 unvollkommene Spaltbarkeiten nach den Würfelflächen u. ist aus zahlreichen polysynthet. Zwillingen aufgebaut. Der Einkristall ist triklin, $n_\gamma - n_\alpha = 0,0027$, opt. negativ, $2V = 14^\circ$. Bei der Entwässerung (700°) verschwindet die polysynthet. Zwillingbildung; das Prod. hat rhomb. Symmetrie $n_\gamma - n_\alpha = 0,0022$. (C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 225. 946—48. 17/11. 1947.) W. FABER. 380

S. Caillère und M. F. Kraut, *Beitrag zu der Untersuchung der oolithischen Eisenerze Lothringens (Becken von Briey)*. 2. Mitt. *Das Mineral von Ottange*. (1. vgl. Bull. Soc. franç. Minéralog. 69. [1946.] 83.) In Fortsetzung ihrer Unterss. über die lothring. Eisenerze beschreiben Vff. ausführlich die in den verschied. Horizonten vorkommenden Erze des Gebietes von Ottange. Bes. Beachtung finden hierbei die Lagerstätten, in denen Magnetit auftritt. Die in den einzelnen Zonen vorkommenden Mineralien u. Erze sind tabellar. übersichtlich zusammengestellt. (Bull. Soc. franç. Minéralog. 70. 22—33. Jan./Juni 1947.) GOTTFRIED. 380

S. Caillère und M. F. Kraut, *Beitrag zu der Untersuchung der oolithischen Eisenerze Lothringens (Becken von Briey)*. 3. Mitt. *Das Mineral von Hayange*. (2. vgl. vorst. Ref.) In ihrer letzten Mitt. über die lothring. Eisenerze beschreiben die Vff. ausführlich die in den einzelnen Horizonten des Erzgebietes von Hayange auftretenden Erze u. Mineralien. (Bull. Soc. franç. Minéralog. 70. 34—48. Jan./Juni 1947.) GOTTFRIED. 380

—, *Tafelglimmer in Südwestland, Neu-Seeland*. Beschreibung eines Glimmer-vorkommens (Muskovit), das nach Schaffung besserer Transportmöglichkeiten den Bedarf Neu-Seelands ausreichend würde decken können. (Bull. Imp. Inst. 45. 187. April/Juni 1947.) ZEDLITZ. 380

Ju. A. Bilibin, *Über einige Charakterzüge der Metallogenie des Goldes*. Vf. beschränkt sich auf eine genaue Charakteristik der Goldlagerstätten, die genet. mit den Vork. kleiner Intrusionen von Dioritgestein zusammenhängen. Es wird die Goldzerbildung nach Zeitfolge u. räumlicher Ausbreitung beschrieben, das Vorkommen der Au-führenden Dioritintrusion-Formation in den UdSSR behandelt eine kurze petrolog. Charakteristik dieser Formation gegeben. (Записки Всероссийского Минералогического Общества [Mém. Soc. russe Minéralog.] [2] 76. 77—91. 1947.) LEUTWEIN. 380

W. Ss. Popow, *Über Goldhaltigkeit mesozoischer Konglomerate im Flußgebiet des Naryn*. Bei der Unters. von Au-Wäschen im Flußgebiet des Naryn stellt Vf. fest, daß das Au aus mesozo. Konglomeraten stammt, welche aus Quarz-, Turmalin- u. Feldspatgeröll, verbunden durch SiO_2 -Zement bestehen. Au-haltig ist der Zement. Das Au tritt in Form kleiner — bis 1 mm großer — gelber Blättchen auf. (Известия Академии Наук СССР, Серия Геологическая [Bull. Acad. Sci. URSS, Sér. géol.] 1947. Nr. 3. 139.) LEUTWEIN. 380

G. S. Gritzajenko, J. S. Nessterowa und W. P. Butusow, *Polydymit aus dem Vorkommen in Nowo-Aidyrlinsky im Süduralsk*. Polydymit bildet auf diesem Lager Pseudomorphosen nach Millerit u. stellt im Gegensatz zum Polydymit von Sudberry u. Westphalen ein hypergenes Mineral dar. (Записки Всероссийского Минералогического Общества [Mém. Soc. russe Minéralog.] [2] 75. 285—92. 1947. Moskau, Akad. d. Wiss., Geol. Inst.) MERTSCHING. 380

Leonhard Weber und Gustavo Fagnani, *Morphologische Unterschiede italienischer und schweizerischer Quarze*. An Hand des GOLDSCHMIDT'schen Atlas der Kristallformen wurden die morpholog. Unterschiede italien. u. schweizer. Quarze untersucht. Es wurde eine sehr große Mannigfaltigkeit verschied., sogar flächenreicher Kombinationen gefunden. Überraschend war, daß nur drei der gewöhnlichsten Kombinationen beiden Ländern gemeinsam war. Die mit den persistentesten Formen konstruierte Sammelfigur italien. Quarze unterscheidet sich beträchtlich von dem für die Schweiz erhaltenen Bild. Tabellar. sind die Leitformen, Nebenleitformen, Spezialformen u. Ergänzungsformen für beide Länder zusammengestellt. (Verh. schweiz. naturforsch. Ges. 127. 77. 1947. Freiburg u. Mailand.) GOTTFRIED. 380

Ugo Ventriglia, *Beitrag zur Kenntnis der Tone vom petrographischen, genetischen und Anwendungsgesichtspunkt*. Tone bestehen nicht, wie meist angenommen, vorwiegend aus einem Mineral der Kaolinitgruppe, sondern häufig auch aus *Sialliten* anderer Gruppen mit geringem Kaolinitanteil. Das Blähen der Tone muß nicht auf einem Geh. an *Montmorillonit* beruhen. Einige Besonderheiten der *Endosiallite*, *Topexosiallite* u. bes.

ihrer „pelit.“ Abart werden erörtert. (Ric. sci. Ricostruzione 17. 2027—30. Dez. 1947. Roma, Univ., Ist. di giacimenti min.) R. K. MÜLLER. 380

B. Ss. Ziegler, *Ton-Gipse und ihre Klassifizierung*. Die Ton-Gipse, eine 0,2—2,5 m mächtige Ablagerung des Quartärs (tert. Ursprung ist selten) werden teils unvermischt, teils mit Füllstoffzusatz ausgiebig als Baumaterial verwendet. Sie enthalten oft, entgegen der herrschenden Ansicht, als 3. Komponente Ca-Carbonate. Vf. teilt sie in 2 Hauptgruppen ein: die eigentlichen Ton-Gipse (7 Untergruppen) u. die Ton-Carbonat-Gipse (11 Untergruppen). (Доклады Академии Наук СССР [Ber. Akad. Wiss. UdSSR] [N. S.] 58. 1463—65. 1/12. 1947. Rostow/Don, Inst. für lokale Ind.) v. WILPERT. 380

W. Je. Grib, *Gliederungsschema für die känozoischen kontinentalen Ablagerungen in Süd-Fergana*. Vf. beobachtete die Gesetzmäßigkeiten, die bestimmten strukturellen, faziell-litholog. u. Textur-Eigentümlichkeiten zu entnehmen waren. Es gelang, 7 Folgen aufzudecken, die nach ihrer hauptsächlichsten Verbreitung geograph. benannt werden u. deren Alter etwa vom unteren Miozän bis zum ältesten Quartär hinaufreichen dürfte. (Доклады Академии Наук СССР [Ber. Akad. Wiss. UdSSR] [N. S.] 58. 1431—34. 1/12. 1947.) v. WILPERT. 382

L. B. Ruchin, *Über die Wechselbeziehungen der Sandschichten nach ihrer mineralogischen Zusammensetzung*. Vf. bringt einige Verbesserungsvorschläge zur üblichen Best. des Geh. einzelner Mineralien in Sandproben: die Best. soll an mehreren Fraktionen verschied. Feinheitsgrades durchgeführt werden. (Доклады Академии Наук СССР [Ber. Akad. Wiss. UdSSR] [N. S.] 58. 1451—54. 1/12. 1947. Leningrad, Univ.) v. WILPERT. 382

W. F. Morkowkina, *Über die Genesis kristalliner Schiefer im Buron-Fundort (Zentralkaukasus)*. Im Gebiet des Buron- Cu-Pyrrhotin-Fundortes sind 2 selbständige Schichten krist. Schiefer zu unterscheiden: die südliche, die als Paraschiefer (auf Kosten der Sedimentschicht entstanden, teils tonig, teils mergel-carbonathaltig) zu bezeichnen ist, von unterpaläozoischem Alter, u. die eigentliche Buron-Schieferschicht: Orthogneis u. Orthoschiefer, aus Graniten u. Migmatiten entstanden. Die Granit-Intrusion aus dem Nachbargebiet (Zei) ist nicht als genet. mit der Cu-Pyrrhotin-Erzablagerung verbunden aufzufassen. (Доклады Академии Наук СССР [Ber. Akad. Wiss. UdSSR] [N. S.] 58. 1459—62. 1/12. 1947.) v. WILPERT. 382

Adolf A. T. Metzger, *Zur Geologie der Inseln Ålö und Kyrklandet in Pargas-Parainen, S. W. Finnland*. Vf. berichtet ausführlich über die petrograph. u. tekton. Unters. der Inseln Ålö u. Kyrklandet. Folgende Gesteine werden mikroskop. u. chem. beschrieben: *Kinzigitgneis, Lepit, Diopsidamphibolit, Kalkgneis, Grossularidiopsidfels, Calcitmarmor, Ankerit-Dolomitmarmor, Pyroxendiorit, Granodiorit, Migmatitgranit u. Metadiabas*. 72 Literaturzitate. (Acta Acad. Aboensis, Math. Physica 15. Nr. 3. 1—103. 1945, ausg. 1947.) HILLER. 382

A. N. Bunejew, P. A. Krjukow und Je. W. Rengarten, *Auspressen von Lösungen aus Sedimentgestein*. Proben von Jura-Lehm u. Carbon-Kalkstein wurden im Zustande ihrer natürlichen Feuchtigkeit in einem dickwandigen (äußerer Durchmesser 12, innerer 3 cm) Cr-V-Stahlzylinder (therm. bis 400° BRINELL-Härte vorbearbeitet) mit einer hydraul. 50-t-Presse Drucken bis 10 000 kg/cm² ausgesetzt. Unter Vorsichtsmaßregeln gegen Verdampfen wurden 1—2 cm³ der erhaltenen Lsg. interferometr. u. nach Mikromethoden untersucht. Bei Drucken von 1450—6000 kg/cm² konnten in 32 Tagen aus dem Lehm $\frac{2}{3}$ der 31% W., aus dem Kalkstein mit 6500 kg/cm² 50% des W. ausgepreßt werden. — Die später ausgepreßte Lsg. zeigte geringere Mineralisation, die letzten Fl.-Mengen wiesen nur 20% der anfänglichen Mineralisation auf, ein Zeichen, daß Konstitutionswasser mit ausgepreßt wurde. Eine Ausnahme bot die Cl-Menge, welche bis zuletzt anstieg. Die Zus. der mittleren Portionen entsprach KURLOWS Formel $M_{20}SO_4 \cdot 81Cl^{16}/Ca^{**}Mg^{**}37$. Der Salzgeh. des ausgepreßten Lehms war stark verringert im Vgl. mit jenem der Lösung. (Доклады Академии Наук СССР [Ber. Akad. Wiss. UdSSR] [N. S.] 57. 707—09. 1/9. 1947. Ssawarenski-Labor., Hydrogeolog. Probleme u. Dokutschajew-Bodeninst. der Akad. der Wiss. der UdSSR.) v. WILPERT. 385

Franz Raaz, „*Dimorphe Mischungsreihen*“ oder „*Isodimorphie*“ bei den *Plagioklassen*? Krit. Besprechung der Beobachtungen des Vf. zu diesem Thema. (Anz. österr. Akad. Wiss., math.-naturwiss. Kl. 84. 45—49. 1947. Wien.) W. FABER. 385

—, *Die Pegmatite von Zentral-Nigeria*. Die Pegmatite in Zentral-Nigeria sind ungewöhnlich mineralreich: *Turmalin, Magnetit, Granat, Beryll, Zinnstein, Columbit-Tantalit, Mikrolit, Tapiolit, Imenonrutit, Apatit, Monazit, Spinell*; die Nb-Ta-haltigen Erze werden neuerdings auch abgebaut. (Bull. Imp. Inst. 45. 408—10. Okt./Dez. 1947.) ZEDLITZ. 385

N. I. Nakownik, *Sekundäre Quarzite, ihre mineralischen Fazien, Genesis und praktische Bedeutung*. Vf. gibt eine Begriffsbestimmung für „sek. Quarzit“ u. bringt einen eingehenden Vgl. der Quarzite Kasachstans mit den übrigen Vorkk. innerhalb u. außerhalb Rußlands. Hauptmerkmal ist der ausgeprägte genet. Zusammenhang mit saurem u. neutralem Gestein, sowie mit Prozessen von Oberflächenvulkanismus. Ferner wird ihre Erzführung (hauptsächlich Cu, Pb, Zn, Au, Ag im SiO_2 aus neutralem Gestein) besprochen. (Известия Академии Наук СССР, Серия Геологическая [Bull. Acad. Sci. URSS, Sér. géol.] 1947. Nr. 1. 135—50.) LEUTWEIN. 385

N. Ja. Denissow, *Über die hydrogeologische Bedeutung der Adsorption von Feuchtigkeit durch tonige Gesteine*. Allg. Betrachtungen zum Kreislauf des W. unter Berücksichtigung der Tatsache, daß das Adsorptionsw. als solches aus dem Kreislauf ausscheidet: es wird festgelegt u. tritt nur unter bes. Bedingungen wieder in den Kreislauf ein. Mit ansteigender Dispergierung der Gesteine durch Verwitterung muß die Menge des adsorbierten W. dauernd ansteigen, die Menge des dem freien Kreislauf zur Verfügung stehenden W. sich dauernd vermindern. Die Adsorptionsprozesse in der Lithosphäre zur Zeit der Entstehung der tonigen Gesteine können in syn- u. epigenet. eingeteilt werden. (Доклады Академии Наук СССР [Ber. Akad. Wiss. UdSSR] [N. S.] 58. 1435—38. 1/12. 1947. Moskau, Kuibyschew-Bauingenieur-Inst.) v. WILPERT. 385

W.P. Masslow, *Über die Zusammensetzung kambrischer Ablagerungen in Zentral-Tuwa*. Vf. bringt neue Daten über die Zus. u. den Charakter kambr. Gesteine in Zentral-Tuwa, die Zus. effusiven Gesteins wird untersucht u. die diskordante Auflagerung von Kalkstein u. effusiven Gesteins kambr. Alters auf darunterliegenden, älteren, metamorphen Schiefeln beschrieben. (Известия Академии Наук СССР, Серия Геологическая [Bull. Acad. Sci. URSS, Sér. géol.] 1947. Nr. 3. 117—26.) LEUTWEIN. 385

Pierre Lapadu-Hargues, *Einige vorläufige Mitteilungen über das Eglab-Massiv (West-Sahara)*. In der West-Sahara liegt in einer NNO—SSW verlaufenden Achse, bestehend aus Krystallin, die eine breite Antiklinale darstellt, im nördlichen Teil das aus granit. Gestein bestehende Eglab-Massiv. Der Hauptstrang besteht aus Granit (Quarz, Biotit, Muskovit nur ausnahmsweise, Feldspäte, vorwiegend Orthoklas). Darüber liegen mächtige Massen eines mikrolith. Rhyoliths mit zahlreichen Quarzphänokrysten. Ein Trennungsniveau zwischen beiden Gesteinen fehlt. Es bestehen vielmehr zwischen ihnen petrograph. Übergänge. Nach Ansicht des Vf. handelt es sich hier um einen Granit mit einer oberflächlichen rhyolit. Kruste. Der Rhyolith ist als Randfazies (vielleicht oberflächliche) des Granits anzusehen. Der Granit wird von zahlreichen jüngeren melanokraten (wohl Doleriten) u. leukokraten Gesteinen (Anorthositen) durchsetzt. (C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 225. 950—51. 17/11. 1947.) RÖSING. 385

A. A. Tschumakow, *Über die Entstehungsbedingungen der Urthorizonte im Komplex der alkalischen Gesteine des Lujawurt*. Durch eingehende Unters. der Urthorizonte sowie der darüber u. darunter liegenden Schichten kommt Vf. zum Schluß, daß sie genet. an eine Intrusion von Foyait-Magma in normale Lujawit-Komplexe gebunden sind. Urtit, welcher immer unter Foyait liegt, ist gebildet worden durch Ausscheidung von Nephelin-Krystallen aus dem Foyait-Magma. Diese Krystalle sind zu Boden gesunken u. haben den Urtit gebildet. (Доклады Академии Наук СССР [Ber. Akad. Wiss. UdSSR] [N. S.] 58. 875—77 11/11. 1947. Kola-Basis der Akad. der Wiss. der UdSSR.) LEUTWEIN. 385

A. D. Kalenow, *Neues über die Granite der nordöstlichen Mongolei*. Vf. berichtet über die Ergebnisse neuerer Unters., wonach im Nordosten der Mongolei hunderte nach Zus. u. Alter verschied. granit. Intrusionen festgestellt werden, welche 3 magmat. Zyklen angehören. (Доклады Академии Наук СССР [Ber. Akad. Wiss. UdSSR] [N. S.] 58. 843—46. 11/11. 1947. Inst. für geolog. Wiss. der Akad. der Wiss. der UdSSR.) LEUTWEIN. 385

Reinhard Schönenberg, *Plutonismus und Metallisation in der Zipser Zone (Karpathen)*. Ein Beitrag zur Altersfrage der Zipser Granite. Die vier kleinen Granitstöcke der Zipser Zone sind gleichaltrig (jünger als subhercyn, evtl. jünger als laramisch). Sie folgen den tekton. Linien wie die Erzgänge u. stehen in mehr oder minder engem Zusammenhang mit der Vererzung der Zipser Zone. Vf. gibt unter 3 Profilen auch eine Übersichtskarte der Erzlagerstätten u. Granite der Zipser Zone. (Z. dtsh. geol. Ges. 99. 175—89. 1947.) OESTREICH. 385

Svetolik P. Stevanovitch, *Das Alter des periodischen Magmas von Zlatibor und sein Einfluß auf die angrenzenden Gesteine*. Geolog.-petrograph. Unters. der metamorphen Veränderungen, welche die peridotit. Intrusion in den Nachbargesteinen (Kalke, SiO_2 -haltige Gesteine, Dolomite u. tonige Schiefer) hervorgerufen hat. Die Intrusion ist wahrscheinlich im Jura erfolgt. (Bull. Soc. franç. Minéralog. 70. 300—17. Juli/Dez. 1947. Belgard.) GOTTFRIED. 385

A. Riedel und G. Schiavinato, *Die magmatische Differenzierung in den Gesteinen von Lonzina (Euganeen)*. Vff. beschreiben die chem.-petrograph. Kennzeichen der Hauptgesteine des Monte Lonzina (*Basalt, Andesit, Trachyt, Liparit* usw.). Es handelt sich im wesentlichen um *Gaunit* u. den Übergangstyp des *Bostonit* mit diffusum *Pyroxen* u. wenig *Olivin*. Der Chemismus läßt auf die Herkunft aus verschied. Vulkanausbrüchen mit zeitlichem Abstand schließen. (*Atti Accad. naz. Lincei, Rend., Cl. Sci. fisiche, mat. natur.* [8] 3. 115—24. Juli/Aug. 1947. Padua, Univ., Inst. f. Mineral. u. Petrogr.)

R. K. MÜLLER. 385

Fritz Sigrist, *Beiträge zur Kenntnis der Petrographie und der alpinen Zerrklüftlagerstätten des östlichen Aarmassives*. Beschreibung der petrograph. Verhältnisse der nördlichen Schieferhülle, der Kontaktzone des *Erstfeldergneises*, der herzyn. Intrusionsgesteine des Aarmassivs, ferner der *TiO₂*-Paragenese, der *Amphibolitparagenese* sowie der Spezialparagenesen des Untersuchungsgebietes u. der Wachstumserscheinungen an *Brookit*kristallen, der Optik des *Brookits*, der Umwandlung von *Brookit* in *Rutil*. 45 Literaturlit. (Schweiz. mineralog. petrogr. Mitt. 27. 39—182. 1947.)

OPFERMANN. 385

Bruno Conforto, *Über den Zeolith exhalativ-vulkanischen Ursprungs des Kraters von Latera (Vulsinische Vulkane)*. In der Umgebung einer *H₂S*-Ausbruchstelle finden sich Verkrustungen, die größtenteils aus Zeolith bestehen. Das Material bläht sich beim Erhitzen. Es wird als *Phillipsit* angesprochen. (*Ric. sci. Ricostruzione* 17. 1997. Dez. 1947. Rom, Univ., Ist. di giacimenti min.)

R. K. MÜLLER. 386

A. I. Ssillin-Bektschurin, *Über den Einfluß der kinematischen Dichte des vorliegenden Druckes und der Durchlässigkeit auf die Filtrationsgeschwindigkeit in den Erdölhorizonten des Ural-Wolchow-Gebietes*. Die Zusammenhänge zwischen Druck, Viscosität, Porengröße usw. des Gesteins im Hinblick auf die Durchflußgeschwindigkeit werden diskutiert. (*Доклады Академии Наук СССР [Ber. Akad. Wiss. UdSSR] [N. S.]* 58. 1133—36. 21/11. 1947. Akad. der Wiss. der UdSSR, Ssawarenski-Labor. für hydrogeolog. Probleme.)

LEUTWEIN. 390

B. A. Skopinzew, *Über das Sauerstoffäquivalent der organischen Stoffe der Naturwässer*. Vf. schlägt eine Korrektur bei der Berechnung des *O₂*-Äquivalentes bei der Oxydation organ. Stoffe des Planktons bzw. der im W. gelösten organ. Stoffe vor, die sich daraus ergibt, daß Plankton neben Kohlehydraten auch Fette u. Eiweißstoffe enthält, während gelöste organ. Stoffe ebenso kohlehydrat- u. eiweißähnliche Verb. sowie Fette enthalten. Es wird das durchschnittliche *O₂*-Äquivalent für Binnenseeplankton zu 1,80 u. für Meeresplankton zu 2,0 mg *O₂*/mg berechnet. Für die in W. lösl. organ. Stoffe erhält man die Werte 1,3—1,5 mg *O₂*/mg. (*Доклады Академии Наук СССР [Ber. Akad. Wiss. UdSSR] [N. S.]* 58. 2089—92. 21/12. 1947. Inst. für Geochem. u. analyt. Chem. der Akad. der Wiss. der UdSSR.) M. GORDIENKO. 393

Bernard Dussart, *Der thermische Zustand des Genfer Sees während des Sommers 1947*. Infolge des vorhergegangenen bes. langen u. kalten Winters rief der Sommer 1947 mit seinen hohen, langanhaltenden Temp. bedeutende Störungen des therm. Gleichgewichts im Genfer See hervor. Während die tieferen Teile des Sees den Einfl. des Winters bewahrten, erhitzen sich die oberflächlichen Schichten über das n. Maß hinaus. Dieser Zustand fand in einer therm. Schichtung, bes. im August, ihren Ausdruck. Vf. berichtet im einzelnen über seine Messungen aus den verschied. Tiefen des Sees, wertet sie aus u. vergleicht sie mit Messungen aus vorhergehenden Jahren. (*C. R. hebd. Séances Acad. Sci.* 225. 951—53. 17/11. 1947.)

RÖSING. 393

D. Organische Chemie.

D₁. Allgemeine und theoretische organische Chemie.

Hermann Hartmann, *Ein einfaches Näherungsverfahren zur quantenmechanischen Behandlung der π -Elektronensysteme aromatischer Kohlenwasserstoffe*. I. Mitt. Vf. entwickelt ein quantenmechan. Näherungsverf. zur raschen Best. der Wechselwirkungsenergie der π -Elektronen arom. Systeme im Grundzustand. Durch Einführung von 4 Bindungstypen, die aus dem Strukturbild abzulesen ist, wird der Ausdruck für die Energie: $\Delta E = NC + A \sum_{n=1}^4 N_n/n$, entwickelt. Der Koeff. des Austauschintegrals A kann für ganze Stoffklassen rasch übersehen werden. Die Resultate für einige Verb. werden mit Literaturwerten des SLATER-PAULINGschen Verf. verglichen. Im Falle des Stoffpaares Anthracen-Phenanthren sind sie diesen Werten überlegen. (*Z. Naturforsch.* 2a. 259—62. Mai 1947. Frankfurt, Univ., Inst. für physikal. Chem.)

L. FISCHER. D 10

Hermann Hartmann, *Über ein quantenmechanisches Näherungsverfahren zur Behandlung der π -Elektronensysteme aromatischer Kohlenwasserstoffe*. 2. Mitt. (1. vgl. vorst. Ref.) An Hand der Grundgleichung für Acenc: $E = (C + 17/12 A) + n(5C + 19/12 A)$ des von HARTMANN entwickelten quantenmechan. Näherungsverfahrens zur Berechnung der Wechselwirkungsenergien arom. π -Elektronensysteme (vgl. 1. Mitt.) wird durch einfache Rechnung ein Vgl. der Koeff. des Austauschintegrals A mit den aus der entsprechenden Beziehung $E = (2 + 4n)\alpha + k(n)\beta$ von HÜCKEL folgenden Koeff. $k(n)$ möglich. Für 18 aufgeführte Verb. ergibt sich zwischen beiden Koeffizienten eine gute Übereinstimmung. (Z. Naturforsch. 2a. 263—64. Mai 1947.)

L. FISCHER. D 10

John E. Kilpatrick und Kenneth S. Pitzer, *Normale Koordinatenanalyse der Schwingungsfrequenzen von Äthylen, Propylen, cis-2-Buten, trans-2-Buten und Isobuten*. Hergeleitet wurden die Säkulargleichungen für die Schwingungen von Äthylen (I), Propylen (II), cis-2- (III) u. trans-2-Buten (IV) sowie von Isobuten (V). Ein aus den Gleichungen erhaltener Potentialausdruck wurde zur Bezeichnung der Schwingungsfrequenzen von I u. Deuteroäthylen benutzt. Einige der so best. Konstanten erlaubten angenäherte Potentialausdrücke für II, III, IV u. V abzuleiten. Mit den aus diesen Potentialausdrücken erhaltenen Schwingungsfrequenzen wurden Frequenzbezeichnungen für II, III u. IV sowie V durchgeführt. (J. Res. nat. Bur. Standards 38. 191—209. Febr. 1947.)

GOTTFRIED. D 114

D. P. Craig, *Energieniveaus des Naphthalins*. Vf. berechnet mittels der Valenzbindemeth. die Energieniveaus der Singulett- u. Triplettzustände des Naphthalins. Die Auswahl der harmon. Strukturen für beide Zustände wird eingehend diskutiert. Ferner werden die erhaltenen Werte mit den Ergebnissen anderer Autoren sowie den experimentellen Werten verglichen. (Proc. XI. int. Congr. pure appl. Chem., London 1. 411—18. 1947.)

FRENKLER. D 114

Danica Stočesová, *Physikalisch-chemische Methoden zur Untersuchung der Wasserstoff-Brücken*. Kurze Übersicht über die Verff. der spektrograph. u. röntgenograph. Best. der H-Brücken. Es wird nur ältere Literatur (1933—1943) berücksichtigt. (Chem. Listy Vědu Průmysl 41. 69—71. 10/3. 1947.)

FREYTAG. D 118

Maurice Errera und Jesse P. Greenstein, *Bemerkung über die Ultraviolettabsorptionsspektren von Ketonensäuren und von Ketonensäurepeptiden*. Unters. der Ultraviolettabsorptionsspektren von Brenztraubensäure u. von Pyrnoylglycin hatten ergeben, daß in Lsgg. mit $pH < 10$ die Säure ein Absorptionsmaximum bei 3300 Å, das Peptid Maxima bei 3400 u. 2400 Å besitzt. In Lsgg. mit $pH > 10$ verschwanden die Maxima bei beiden Verb., das der Säure sofort, das des Peptids langsam. Wurde der pH -Wert der alkal. Lsg. wieder auf < 10 gebracht, so wurde das erste Spektr. der Säure wieder erhalten, während das des Peptids sich nicht änderte. Auch auf chem. Wege konnte der Beweis erbracht werden, daß die Alkalisierung von Pyrnoylglycin irreversibel war, denn bei $pH > 10$ verlor das Peptid die Fähigkeit, das 2,4-Dinitrophenylhydrazon zu bilden; während man ferner durch Einw. von heißer HCl auf die saure oder neutrale Lsg. quantitativ Brenztraubensäure u. Glycin erhielt, erhielt man bei Behandlung der alkal. Lsg. mit HCl weder Brenztraubensäure noch α -Aminostickstoff. Zur weiteren Aufklärung dieser Beobachtungen wurden noch die Absorptionsspektren von Phenylbrenztraubensäure u. Phenylpyrnoylglycin untersucht. Aufnahmen der Spektren bei $pH 7.0$ ergaben für alle vier Verb. eine kontinuierliche Absorption im Gebiet von 3200—3500 Å, die den Carbonylgruppen zugeteilt wird. Phenylbrenztraubensäure besitzt eine Bande bei 2850 Å, das dazugehörige Peptid bei 2500 Å. Die Absorptionsbanden zwischen 2500—2900 Å für die Ketonensäuren mit den arom. Ringen ist dem Einfl. der Phenylsubstituenten zuzuschreiben. Bei $pH 11.5$ — nach Zugabe von verd. NaOH zu den neutralen Lsgg. — änderten sich die Absorptionsspektren der phenylsubstituierten Verb. augenblicklich. Beide Verb. besitzen deutliche Absorptionsbanden mit einem Maximum für beide Verb. bei 3250 Å. Brenztraubensäure zeigt kontinuierliche Absorption in diesem Gebiet, während Pyrnoylglycin sehr wenig absorbiert. Bringt man die alkal. Lsgg. von Phenylbrenztraubensäure u. dessen Peptid wieder auf $pH 7.0$, so erhält man sofort die ursprünglichen Absorptionsspektren zurück. Ferner bilden beide Verb. leicht die entsprechenden 2,4-Dinitrophenylhydrazone. Reversibel ist daher die Alkalisierung von Brenztraubensäure, Phenylbrenztraubensäure u. Phenylpyrnoylglycin, während die von Pyrnoylglycin irreversibel ist. (Arch. Biochemistry 15. 445—48. Dez. 1947. Bethesda, Maryland, National Inst. of Health, Cancer Inst.)

GOTTFRIED. D 118

P. Grammaticakis, *Beiträge zur Spektraluntersuchung einiger Phenylisocyanatderivate*. 1. Mitt. Die Ultraviolettabsorption der Phenylcarbamoylderivate einiger Amine, Hydroxylamine, Phenylhydrazine, Ketimine und Oxime. Die Rk.-Prodd. von Phenyl

isocyanat (I) u. einer Anzahl Aminen, Hydroxylaminen, Phenylhydrazinen, Ketiminen u. Oximen werden auf ihre UV-Spektren untersucht u. die (abgebildeten) Spektren verglichen u. diskutiert. Im allg. beweisen die Spektren die angenommenen Normalstrukturen. Die Spektren der Rk.-Prodd. von I mit Iminen, mit Trialkylacetophenonoximen u. mit Acetonoxim ähneln sehr denen der entsprechenden Phenylharnstoffe (Einzelheiten s. Orig.).

Versuche: *Harnstoffderiv.*, durch Erwärmen von I u. der entsprechenden Amine in A., Ausziehen des überschüssigen I mit PAe. u. Rekrystallisation aus verd. A. oder Ae./PAe. (alle krist. in Nadeln): *N*-[1-Phenylpropyl]-*N'*-phenyl-, F. 150°, aus I u. 1-Phenylpropylamin. — *N*-[1-(*p*-Methoxyphenyl)-propyl]-*N*-äthyl-*N'*-phenyl-, F. 82°, aus I u. Äthyl-1-[*p*-methoxyphenyl]-propylamin. — *N*-[1-Phenylpropyl]-*N*-benzyl-*N'*-phenyl-, F. 89°, aus Benzyl-1-phenylpropyl-amin. — *N*-[1-(*p*-Methoxyphenyl)-propyl]-*N*-benzyl-*N'*-phenyl-, F. 100°, aus Benzyl-1-(*p*-methoxyphenyl)-propyl-amin. — *N*-[Amyl-(3)]-*N'*.*N'*.*N'*-diphenyl-, F. 78°, aus *N*-[Amyl-(3)]-anilin. — *N*-Benzhydryl-*N'*.*N'*-diphenyl-, F. 125°, aus Benzhydrylamin. — *N*-Benzhydryl-*N*-[*p*-methoxyphenyl]-*N'*-phenyl-, F. 96°, aus *N*-[Amyl-(3)]-anisidin. — Phenylharnstoff, F. 147°, aus I u. NH₃; aus A. Platten. — *Disubstituierte O-Carbamoylhydroxylamine*, aus I u. den entsprechenden substituierten Hydroxylaminen in Ae. unter Kühlen u. Rekrystallisation aus verd. A. oder Ae./PAe. (Nadeln; 100% [Ausbeute]): *N*-[1-Phenylpropyl]-*N*-benzyl-, F. 155°. — *N*-[1-(*p*-Methylphenyl)-propyl]-*N*-benzyl-, F. 126°. — *N*-[1-(*p*-Methoxyphenyl)-propyl]-*N*-benzyl-, F. 131°. — Phenylurethan, F. 53° (A.), Kp.₁₅ 155°, aus I u. NH₃ in absol. A.; Tafeln. — *Substituierte Hydrazine*, aus I u. dem entsprechenden Hydrazin in absol. Ae. oder PAe. (Nadeln; 100%): *N*-Phenylcarbamoyl-*N*-amyl-(3)-*N'*-phenyl-, F. 104°. — *N*-Phenylcarbamoyl-*N*-[1-phenylcycloheptyl]-*N'*-phenyl-, F. 172°. — *N*-Phenylcarbamoyl-*N*-[1-phenyläthyl]-*N'*-phenyl-, F. 187°. — *N*-Phenylcarbamoyl-*N*-[1-phenylpropyl]-*N'*-phenyl-, F. 140°. — *N*-Phenylcarbamoyl-*N*-[1-(*p*-methylphenyl)-propyl]-*N'*-phenyl-, F. 156°. — *N*-Phenylcarbamoyl-*N*-[1-(*p*-methoxyphenyl)-propyl]-*N'*-phenyl-, F. 118°. — *N*-Phenylcarbamoylsubstituierte Ketimine, durch Rk. von I u. den entsprechenden Iminen in Ae. oder Bzl., Ausziehen des überschüssigen I mit PAe. u. Rekrystallisation aus Bzl./PAe. oder absol. Bzl. (seidige Nadeln; 100%): *N*-Phenylcarbamoylacetophenonimin-, F. 160°. — *N*-Phenylcarbamoylpropiphenonimin-, F. 142°. — *N*-Phenylcarbamoyl-*p*-methoxypropiphenonimin-, F. 159°. — *N*-Phenylcarbamoylbenzophenonimin-, F. 167°. — *N*-Phenylcarbamoyl-*p*-methoxybenzophenonimin-, F. 171°. — *N*-Phenylcarbamoyl-*p*-methylbenzophenonimin-, Kp.₁ 150°, aus I u. *p*-Methylphenyl-MgBr oder aus *p*-Methylphenylisocyanat u. Phenyl-MgBr. — *N*-Phenylcarbamoyl-[2-benzylpropyl-(2)]-phenylketimin-, C₂₄H₂₄O₂N₂, Kp.₁ 155°. — *Substituierte N-Carbamoylamin-N-oxide*, durch kurzes Erhitzen von I u. entsprechenden Aldoximen oder Ketoximen in absol. Bzl. u. Rekrystallisation aus absol. Bzl.: *N*-Benzal-, F. 136°, aus Benzaldoxim. — *N*-Anisal-, F. 110°, aus Anisaldoxim. — *N*-[1-Phenyläthyliden]-, F. 126°, aus Acetophenonoxim. — *N*-Propyliden-, F. 108°, aus Acetonoxim. — *N*-[1-Phenyl-2,2-dimethylhexyliden]-, C₂₂H₂₂O₂N₂, F. 100°, aus I u. Phenyl-[1-methylhexyl]-ketoxim (3.—4std. Kochen); Nadeln aus Ligroin. (Bull. Soc. chim. France, Mém. [5] 14. 664—74. Juli/Aug. 1947. Fac. de Sci., Labor. de Chim. org.) LEHWALD. D 118

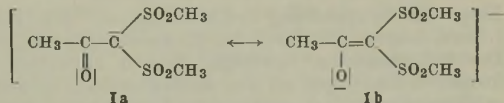
P. Ramart-Lucas und M. Martynoff, *Struktur und Absorption der Oxyazofarbstoffe*. (Vgl. C. 1947. E. 1481.) *Oxyazobenzolderiv.* der *p*-Reihe liegen vorwiegend in der *Oxyazoform*, HO·C₆H₄·N=N·C₆H₅, vor u. besitzen eine schwache Absorptionsbande (A) im Sichtbaren u. eine stärkere (B) im mittleren Ultraviolett. Äther- u. Esterderiv. haben im wesentlichen das gleiche Spektrum. Wenn die *Chinonhydrazonform* vorliegt, tritt an Stelle von A u. B eine sehr intensive, nahe bei A gelegene Bande (C). Bei Naphthalinderiv. sind A u. B nach längeren Wellen verschoben, u. C tritt häufiger auf. In einigen Fällen erscheint in der *p*-Reihe, häufiger in der *o*-Reihe, eine andere Bande (D), die sehr nahe bei A liegt u. wesentlich intensiver ist. D kommt bei den Farbstoffen, deren Estern u. Äthern, in neutralen Lsgg. vor, d. h. sie ist keiner Chinon-Hydrazon-Form zuzuordnen. Da sie von konstitutionellen Veränderungen der Farbstoffe unabhängig ist, muß sie auf einem andersartigen Elektronenzustand von N beruhen, der dem früher bei hydroxylierten Farbstoffen der (C₆H₅)₃-CH-Reihe, Äthylen-KW-stoffen, Oximen u. Semicarbazonen beobachteten ähnlich ist. (Bull. Soc. chim. France, Mém. [5] 14. 986—96. Nov./Dez. 1947. Sorbonne, Labor. de Chim. Organ.) K. MAIER. D 118

Giulio Milazzo, *Absorptionsspektren heterocyclischer Verbindungen*. 3. Mitt. *Die UV-Absorption des Thiophens*. (2. vgl. C. 1946. II. 727.) Das UV-Absorptionsspekt. des Thiophens wurde in hoher Dispersion aufgenommen, so daß die Analyse der gemessenen Banden gut möglich war. Es zeigte sich, daß die gesamten Banden zwischen 2600 u. 2000 Å mindestens auf zwei, vielleicht auf drei Elektronenübergängen beruhen.

Der erste Elektronenübergang hat als Endniveau ein Niveau B; dieser ist sowohl für arom. als auch für heterocycl. Verb. charakteristisch. Alle mit diesem Elektronenübergang verbundenen Schwingungen mit Ausnahme von einer gehören dem symm. Typ an. — Möglicherweise existiert in der gleichen Spektralregion noch ein weiterer Elektronenübergang, dessen Endniveau ein Niveau B', von gleichem Typ wie das Niveau B, ist. — Die Banden in der Gegend der kürzeren Wellenlängen beruhen dagegen auf einem Elektronenübergang mit dem Endniveau C. Dessen Vorhandensein u. seine Eigg. sind typ. für fünfatomige, monoheterocycl. Verbindungen. (Proc. XI. int. Congr. pure appl. Chem., London 1. 563—75. 1947.) WALTER SIMON. D 118

Heinz Schulze, *Über ungewöhnliche Lichtabsorption einiger einfacher Indophenolfarbstoffe*. Der blaugrüne Bildfarbstoff einiger moderner substraktiver Farbfilmverf. besteht aus einem Indophenol, das aus dem in der Emulsionssschicht befindlichen Farbkuppler u. den Oxydationsprodd. des Entwicklers entsteht. Vf. untersucht die Absorptionskurven einiger photograph. brauchbarer Indophenolfarbstoffe, die einen völlig anderen Verlauf zeigen als der blaugrüne Normaltyp. Das Absorptionsmaximum ist hier stark in das kurzweilige Gebiet verschoben. Gesetzmäßigkeiten zwischen Farbe u. Konst. sind nicht zu erkennen. Bereits die Ester u. Amide der abweichend absorbierenden Stoffe u. Veränderungen im Phenolcarbonsäurerest zeigen wieder blaugrüne Farbe. Das Auftreten stark polarer Gruppen ist keine hinreichende Bedingung für das Auftreten der kurzwelligen Bande. Vf. führt die anormale Absorption auf Nebenvalenzkräfte zurück. (Z. Naturforsch. 2b. 400—04. Nov./Dez. 1947. Tübingen, KWI f. Biochemie.) SCHIPKE. D 118

Horst Böhme und Günther Wolff, *Das Absorptionsspektrum des Acetyl-bis-[methylsulfonyl]-methans*. Ein Beitrag zur Kenntnis der Gültigkeitsgrenzen der Enolreaktionen bei sulfonylhaltigen Verbindungen. Zur Entscheidung der mit chem. Mitteln nicht eindeutig zu beantwortenden Frage, ob das Acetyl-bis-[methylsulfonyl]-methan (I) (vgl. BÖHME u. HUANG, C. 1945. II. 1319) in der Keto- oder Enolform vorliegt, werden die UV-Absorptionsspektren von I in Methanol bzw. Dioxan u. von Aceton, 1,1-Dichloraceton, 1,1-Bismethylmercaptoaceton, 2-Methoxy-1,1-bismethylsulfonylpropen-(1) in Dioxan aufgenommen. Der Spektrenvergleich spricht für das Vorliegen einer Ketoform von I, die Aussage ist aber noch nicht völlig eindeutig, da es sich um Spektren der gelösten Verb. handelt. Die endgültige Entscheidung durch Aufnahme der RAMAN-Spektren von festem I steht noch aus. — Die Unters. der Konst. der Anionen der in wss. Lsg. glatt als einbas. Säuren titrierbaren Acyl-bis-[alkylsulfonyl]-methane ergab eine dem Enoläther von I völlig entsprechende Absorption des I-Anions. Das mesomere Anion entspricht weitgehend der Grenzformel Ib. — 1,1-Dichloraceton. Darst. nach G. BORSCHKE u. R. FITTIG, Chlorieren des über die Bisulfitverb. gereinigten Acetons bei 3—8° u. Fraktionierung, Kp.₇₆ 47°. — 2-Methoxy-1,1-bis-[methylsulfonyl]-propen-(1), aus I u. CH₂N₂, aus CHf., F. 117—118°. (Chem. Ber. 80. 193—96. März 1947. Berlin-Dahlem, KWI für physikal. Chemie u. Elektrochemie; Marburg/Lahn, Univ., Pharmazent.-Chem. Inst.)



EUGEN MÜLLER. D 118

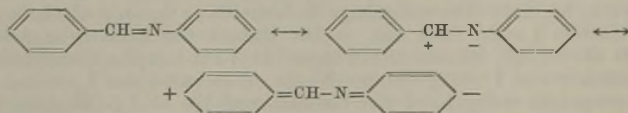
Guy Pannetier und Alfred-G. Gaydon, *Emissionsspektren einer Methylchlorid-Sauerstoffflamme, in Luft brennend*. Der blaugrüne Kern der Flamme emittiert vorwiegend das SWAN-Spektrum (C₂, CH) u. Banden des OH- bzw. CCl-Radikals. Die blau leuchtende Innenzone zeigt neben Banden des CH-Radikals auch solche des ClO, außerdem ein Kontinuum, das als Rekombinationsleuchten 2Cl=Cl₂+h gedeutet wird. Der blauviolette Außensaum der Flamme zeigt dieses Kontinuum noch verstärkt, außerdem schwach die CO-Banden. (C. R. heb. Séances Acad. Sci. 225. 1139—40. 10/12. 1947.) MECKE. D 118

Allan Maccoll, *Die Quantentheorie der Farbe von organischen Molekülen*. Vf. gibt einen Überblick über den derzeitigen Stand der Quantentheorie der Farbe von organ. Molekülen. Ausgehend von den grundlegenden Arbeiten HÜCKELS [1930] wird die Entw. der Valenzbindungsmeth. (HEITLER u. LONDON) u. der Mol.-Zustandsmeth. (HUND, LENNARD-JONES u. MULLIKEN) geschildert u. deren Möglichkeiten u. Aussagen an Hand der Arbeiten bes. von SKLAR, GOEPPERT-MAYER, FÖRSTER, HERZFELD u. MULLIKEN kurz referiert. — 22 Literaturangaben. (Proc. XI. int. Congr. pure appl. Chem., London 1. 541—50. 1947.) FRENKLER. D 119

A. Maccoll, *Farbe und Konstitution*. Überblick mit zahlreichen Literaturzitaten über die Theorien der Lichtabsorption organ. Farbstoffe. (Quart. Rev. [chem. Soc., London] 1. 16—58. 1947. London, Univ.) KRESZE. D 119

J. Metzger, *Untersuchung der Änderung der Molekularrefraktion in Funktion der Temperatur. Anwendung auf 2-Methylbenzthiazol.* (Vgl. C. 1949. E. 5266.) Berechnet wurde das Inkrement der Doppelbindung in den beiden möglichen Tautomeren des 2-Methylbenzthiazols (I) u. die Mol.-Refraktionen für beide Moll. unter Anwendung des Additions-gesetzes der Atomrefraktionen. Die Reihenentwicklung der LORENTZ-LORENZ-Formel unter Ersatz von n u. D . durch die entsprechenden von der Temp. abhängigen Werte ergab eine Beziehung zwischen Mol.-Refraktion u. Temp. (untersucht zwischen 12,95 u. 79,5°). Die dadurch wiedergegebene Temp.-Abhängigkeit ist jedoch nicht streng linear, prakt. kann sie aber durch eine Gerade angenähert werden. Die bei 5 Wellenlängen (zwischen 6562,8 u. 4916 Å) durchgeführten experimentellen Messungen führen zu erheblichen Abweichungen von einer linearen Beziehung zwischen Mol.-Refraktion u. Temperatur. Bei Annahme einer reinen Tautomerie u. Ausschluß eines Mesomerieinfl. kann dies auf eine Verschiebung des Tautomeriegleichgewichtes zurückgeführt werden. Wegen der Additivität der spezif. Refraktionen können die erhaltenen Daten Aufschluß über die Tautomerieezus. von I in Abhängigkeit von der Temp. geben. (Proc. XI. int. Congr. pure appl. Chem., London 1. 553—61. 1947. Nancy, Labor. de Rech. de Mr. le Prof. Ch. Courtot. E. S. I. C.) GNAUCK. D 119

G. Smets und A. Delvaux, *Azomethine und Halochromie.* In neutraler, alkal. u. saurer alkoh. Lsg. werden die Absorptionsspektren aufgenommen von *Benzalanilin* (I, F. 52—53°), *4-Oxy-I* (II, F. 195°), *2-Oxy-I* (III, F. 52°), *2'-Oxy-I* (IV, F. 95°), *4-Methoxy-I* (V, F. 63), *4'-Methoxy-I* (VI, F. 74°), *3-Nitro-I* (VII, F. 69—70°), *3'-Nitro-I* (VIII, F. 74°), *4-Dimethylamino-I* (IX, F. 102°), *4'-Dimethylamino-I* (X, F. 104°), *2,2'-Dioxy-I* (XI, F. 185°), *2,4'-Dioxy-I* (XII, F. 142°), *4,4'-Dioxy-I* (XIII, F. 202°), *4-Dimethylamino-4'-oxy-I* (XIV, F. 262°), *4-Oxy-4'-dimethylamino-I* (XV, F. 267°), *2-Oxy-4'-dimethylamino-I* (XVI, F. 140°), *4-Dimethylamino-2'-oxy-I* (XVII, F. 98°), *4,4'-Bisdimethylamino-I* (XVIII, F. 229°), *4-Nitro-4'-dimethylamino-I* (XIX, F. 220°), *1,4-Dibenzalphenylen-diamin* (XX, F. 138°) u. *1,4-Di-[4-dimethylamino (-Methoxy)-Fehler im Orig., der Referent-benzal-phenylen-diamin* (XXI, F. 267°). Die Spektren sind graph. angegeben, die Absorptionsmaxima u. die Extinktionskoeffizienten tabellar. zusammengestellt. Für I nehmen Vff. die Resonanzformen an, in saurer Lsg. erfolgt Protonenanlagerung unter

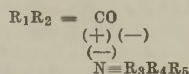


Bldg. der Gruppierung $-\text{CH}=\text{NH}^+$. Alle Eigentümlichkeiten der Spektren der I-Derr. deuten Vff. durch die Elektronentheorie, die Effekte lassen sich so gut erklären. Die Substituenten bewirken danach entweder Verstärkung oder Schwächung der formellen Ladungen an den Zentralatomen in den Resonanzformen von I, damit Vergrößerung oder Verringerung der Übergangsmomente u. so Wanderung der Absorptionsmaxima zu größeren oder kleineren Wellenlängen, die Wrkg. kann durch Resonanz oder Induktion hervorgerufen sein. Im einzelnen wirken bei den monosubstituierten I-Verbb. bathochrom die Substituenten in III, VII, VIII u. IX, hypsochrom die Substituenten in IV u. V. II liegt in neutraler Lsg. als Chelat vor (kontinuierliches Spektr.), in saurer Lsg. wird die Bldg. des Chelatringes verhindert (Ausbildg. zweier Maxima). Durch Erleichterung der Protonenanlagerung in saurem Medium tritt Halochromie bes. bei IX u. bei den Disubstitutionsprodd. XI, XII, XIV, XVI u. XVIII auf. Farbionen haben Bedeutung bei den Spektren der Oxyderivv. von I im alkal. Medium (II, III, XI, XII, XVI); befindet sich die Oxygruppe im Anilinkern (IV), wird dieser Einfl. aufgehoben durch den induktiven Effekt auf das N-Atom. Bei den Disubstitutionsprodd. von I ist allg. ein bathochromer Einfl. festzustellen, im übrigen gelten die gleichen Regeln wie bei den Monoderivaten. Von den Bisazomethinen zeigt XX Maxima bei 268 u. 348 μ , in saurer Lsg. wird durch die Protonenanlagerung der mittlere Phenylkern von der Resonanz ausgeschlossen, das Spektr. ist hier analog dem von I (Maximum 243 μ). XXI ist mit IX gut vergleichbar, es zeigt in saurer Lsg. den gleichen bathochromen Effekt. (Bull. Soc. chim. belges 56. 106—33. Jan./April 1947. Leuven, Univ., Lab. voor macromoleculaire en toegepaste organ. scheikunde.)

KRESZE. D 119

F. J. Taboury, R. Thomassin und Perrotin, *Molekulare Additionsverbindungen von Ketonen und Aminen. Halochromie und verschiedene physikalisch-chemische Eigenschaften dieser Verbindungen.* Aus der Tatsache, daß in einer großen Zahl von Additionsverbb. (nach Halochromie, Infrarot-, Röntgen-, Ramanspektr.) von prim., sek. oder tert.

Aminen u. Ketonen (Benzophenonderivv.) die Komponenten im Verhältnis 1:1 stehen, kann man schließen, daß keine „H-Brücke“ zwischen CO u. NH₂-H besteht (die tert. Amine enthalten ja gar keinen an N gebundenen H). Man nimmt an, daß die Bindung Keton-Amin durch Mitwrkg. der positiven Endung des CO-Radikals zustandekommt (vgl. nebenst.). Diese vom Grad der Substituierung des Amin-H unabhängige Hypothese wird dadurch bestätigt, daß (C₆H₅)₂NH·HCl mit Benzophenon nicht wie (C₆H₅)₃NH eine gelb gefärbte Additionsverb. gibt. (Bull. Soc. chim. France, Mém. [5] 14. 783—89. Sept./Okt. 1947. Poitiers, Fac. des Sciences, Labor. de Chimie.)



WESLY. D 119

Kenneth P. Yates und Harald H. Nielsen, Das Infrarotspektrum von Methylfluorid.

Das Infrarotspekt. von CH₃F war bereits früher von BENNETT u. MEYER (Physic. Rev. 32. [1928.] 888) untersucht werden. Sie konnten die Q-Zweige der senkrechten Bandentypen auflösen, konnten aber nur ziemlich unvollkommen die Linien in einem der parallelen Bandentypen trennen. Aus diesem Grund untersuchten Vff. erneut das Spekt. mit einem Spektrometer mit besserem Auflösungsvermögen. Es gelang den Vff., sowohl die parallelen Banden wie die senkrechten Banden aufzulösen. In dem Spekt. treten vier Hauptabsorptionsgebiete auf. Diese Gebiete liegen in der Nähe von 3,5 μ, 7,0 μ, 8 μ u. 9,6 μ u. umfassen die sechs Fundamentalbanden in dem Spekt. u. zwei schwächere Banden vom parallelen Typ. Der angenäherte mittlere Abstand zwischen Linien in den P- u. R-Zweigen der parallelen Bandentypen beträgt etwa 1,7 cm⁻¹. Die Banden bei 9,6 μ u. 8,0 μ (1049,5 cm⁻¹ u. 1200 cm⁻¹) wurden in Übereinstimmung mit BENNETT u. MEYER als ν₅ bzw. ν₆ identifiziert; ihr Charakter ist parallel bzw. senkrecht. Die zwei Banden im 7,0 μ-Gebiet wurden als (ν₃:ν₄) u. (ν₁:ν₂) angesehen. In dem Gebiet von 3,5 μ treten drei Banden vom parallelen Typ mit den Zentren nahe 2818 cm⁻¹, 2862,9 cm⁻¹ u. 2966,5 cm⁻¹ auf. Diese wurden auf folgende Art identifiziert (ν₁:2 ν₃:2 ν₄) = 2862,9 cm⁻¹, (2 ν₃:2 ν₄:ν₁) = 2966,5 cm⁻¹ u. (2 ν₄:2 ν₃:ν₁) = 2818 cm⁻¹, wo (ν₁:2 ν₃:2 ν₄) usw. besagt, daß die Niveaus ν₁, 2 ν₃ u. 2 ν₄ drei wechselseitig in Resonanz befindliche Niveaus sind. Das Niveau (ν₁:2 ν₃:2 ν₄) ist dasjenige, das zu ν₁ entarten würde, das Niveau (2 ν₃:2 ν₄:ν₁) würde zu 2 ν₃ entarten usw., wenn die Störung zwischen den Niveaus zu Null reduziert wird. Die Identifizierung der letzten drei Frequenzen muß als etwas unsicher angesehen werden, es erscheint aber plausibel u. ist mit den Schlußfolgerungen, zu denen man durch die anderen kommt, in Übereinstimmung. (Vgl. C. 1946. I. 890.) (Physic. Rev. [2] 71. 349—59. 15/3. 1947. Columbus, Ohio, State Univ., Mendenhall Labor. of Phys.)

GOTTFRIED. D 120

Earle K. Plyler, Ralph Stair und Curtis H. Humphreys, Infrarotabsorptionsspektren von sieben Cyclopentanen und fünf Cyclohexanen. Gemessen wurden im Gebiet von 2—15 μ die infraroten Absorptionsspektren einer Reihe von Cyclopentanen u. Cyclohexanen. Untersucht wurden die folgenden Substanzen: Cyclopentan, Methylcyclopentan, 1,1-Dimethylcyclopentan, trans-1,2-, trans-1,3- u. cis-1,2-Dimethylcyclopentan, cis- u. trans-1,2,4-Trimethylcyclopentan, Cyclohexan, Methylcyclohexan, 1,1-Dimethylcyclohexan, trans-1,2- u. cis-1,2-Dimethylcyclohexan. Die Wellenlängen aller beobachteten Absorptionsbanden sind tabellar. zusammengestellt; graph. wird für jede Substanz die prozentuale Durchlässigkeit in dem untersuchten Wellenlängengebiet wiedergegeben. Bei den 4 untersuchten Dimethylcyclopentanen, bei denen die strukturellen Stellungen der substituierten Methylgruppen sich nur wenig unterscheiden, waren die spektralen Unterschiede stark ausgeprägt. (J. Res. nat. Bur. Standards 38. 211—28. Febr. 1947.)

GOTTFRIED. D 120

Willard E. Singer, Infrarotabsorption in Formaldehyd oberhalb von 10 μ. Es wurden zuerst Infrarotabsorptionsmessungen durchgeführt in Formaldehyd in dem Bereich von 14—20 μ (700—500 cm⁻¹) bei den Temp. 73°, 100°, 120° u. 134° mit den entsprechenden Dampfdrücken 220 mm, 370 mm, 580 mm u. 750 mm Hg. Innerhalb dieses Wellenlängengebietes konnte keine Absorption festgestellt werden. Hierauf wurden in dem von EBERS u. NIELSEN (C. 1938. I. 4608) untersuchten Wellenlängengebiet Messungen durchgeführt. Hierbei wurden die von EBERS u. NIELSEN (vgl. l. c.) gefundenen Absorptionsbanden bestätigt; ein weiteres Absorptionsmaximum wurde bei 10,7 μ beobachtet. In einer zweiten Beobachtungsreihe wurden Messungen durchgeführt in dem Bereich von 7—20 μ bei —35° u. einem entsprechenden Dampfdruck von 360 mm Hg. Außerdem wurde die Absorption untersucht bei —50° (155 mm Hg) u. —25° (585 mm Hg) in dem Bereich von 575—725 cm⁻¹. In dem Gebiet von 600—700 cm⁻¹ konnte wieder keine Absorption festgestellt werden; das Maximum bei 10,7 μ trat wieder auf. (Physic. Rev. [2] 71. 531—33. 15/4. 1947. Columbus, O., Univ., Dep. of Phys.)

GOTTFRIED. D 120

A. Kastler und A. Rousset, *Der Ursprung von Ramanlinien geringer Frequenz in organischen Kristallen*. In dem Spekt. des durch Kristalle von organ. Moll. mit hoher opt. Anisotropie gestreuten Lichtes hatten Gross u. VUKS (J. Physique Radium 7. [1936.] 113) RAMAN-Linien von geringer Frequenz (2150 cm^{-1}) beobachtet. Sie rechneten sie Gitterschwingungen zu; diese intermol. Linien verschwinden beim Schmelzen, während die intramol. Linien mit fast den gleichen Frequenzen auch in fl. Zustand vorhanden sind. Vff. untersuchten Polarisation u. Intensitäten der Linien niedriger Frequenz von Naphthalineinkristallen in verschied. Richtungen. Diese Unters. ergab, daß die in Frage kommenden Linien durch Rotationsschwingungen der Moll. um ihre drei Hauptträgheitsachsen erzeugt werden; auch die Feinstruktur der Linien konnte durch die Kuppelung dieser Bewegungen erklärt werden. Nach einem kurzen Überblick über theoret. Unterss. von verschied. Seiten über den Ursprung der intermol. Kräfte in einem Gitter organ. Kristalle kommen Vff. zu dem Ergebnis, daß diese Rotationsschwingungen, welche in den Spektren des von Kristallen gestreuten Lichtes erscheinen, unter den $3N-6$ Fundamentalschwingungen des Kristallgitters enthalten sind u. opt. Zweige des Spekt. der elast. Schwingungen des Kristalls bilden. (Physic. Rev. [2] 71. 455—56. 1/4. 1947. Paris, Univ. u. Bordeaux, Univ.) GOTTFRIED. D 120

E. Herz und J. Wagner, *Studien zum Raman-Effekt*. 159. Mitt. *Benzolderivate*. 24. Mitt. (Typus Ar·HN·CO·X.) Die RAMAN-Spektren einer Anzahl Vertreter des Typus X·CO·NH·Ar (X = R, OR, NH₂, Cl) werden am Kristallpulver aufgenommen. Aryl als Substituent der CO-Gruppe bewirkt im allg. Frequenzerniedrigung, was sich durch Mesomerie u. damit verbundene Teilaufrichtung der Doppelbindung erklärt. N als Substituent bewirkt im allg. Frequenzerniedrigung, wofür gleichfalls die durch die größere Elektronenaffinität des O-Atoms verursachte mesomere Verlagerung des nicht anteiligen Elektronenpaares des N-Atoms u. die hiermit verbundene Teilaufrichtung der CO-Doppelbindung verantwortlich gemacht werden kann. O als Substituent bewirkt im allg. Frequenzerhöhung. Man könnte daraus schließen, daß der einfach gebundene O größere Elektronenaffinität als der doppelt gebundene aufweist, so daß letzterer durch Ladungsabgabe positiver, ersterer durch Ladungsaufnahme negativer wird u. die CO-Doppelbindung ein wenig von den Eigg. einer Dreifachbindung annimmt. Aus dem Verh. der Substituenten O·Ar u. NH·Ar müßte man folgern, daß durch Ersatz von R' durch Ar die Elektronenaffinität von O u. N erhöht, die auf den Carbonylsauerstoff bezogene relative Elektronegativität von O also verstärkt, die Elektropositivität von N vermindert wird. Der Ersatz von R' durch Ar in den Fällen, in denen der Substituent X in X·CO·NH·R' kein indifferentes Alkyl R ist, hat keine so ausgesprochene Wirkung. (Mh. Chem. 76. 32—37. März 1946. Graz, TH, Physikal. Inst.) WESLEY. D 120

L. Kahovec und K. W. F. Kohlrusch, *Studien zum Raman-Effekt*. 164. Mitt. *Stickstoffkörper*. 32. Mitt. (Azide.) (Vgl. vorst. Ref.) Die RAMAN-Spektren von Li-, Na-, K-, Rb-, Cs-, Ca-, Sr-, Ba-, Pb- u. bas. Zn-Azid werden aufgenommen; die Frequenzen sind in einer Zahlentafel zusammengestellt. Die Ergebnisse werden im einzelnen erörtert. (Mh. Chem. 77. 180—84. S.-B. österr. Akad. Wiss., math.-naturwiss. Kl., Abt. IIb 156. 180—84. 1947.) WESLEY. D 120

E. Herz und J. Wagner, *Studien zum Raman-Effekt*. 165. Mitt. *Benzolderivate*. 25. Mitt. *Modellmäßige Berechnung der Kettenspektren von C₆X₆, p-C₆H₂ und symmetrischem C₆H₂*. (164. vgl. vorst. Ref.) Die Frequenzen von hexasubstituiertem, p-disubstituiertem u. 1.3.5-trisubstituiertem Bzl. werden berechnet u. in Zahlentafeln zusammengestellt. (Mh. Chem. 76. 93—99. Aug. 1946.) WESLEY. D 120

E. Herz, L. Kahovec und J. Wagner, *Studien zum Raman-Effekt*. 166. Mitt. *Paraffine*. 1. Mitt. (165. vgl. vorst. Ref.) Die RAMAN-Spektren von n-C₄H₁₀, n-C₅H₁₂, n-C₆H₁₄, n-C₇H₁₆, n-C₈H₁₈ u. n-C₉H₂₀ werden aufgenommen; die in mehreren Zahlentafeln zusammengestellten Ergebnisse werden besprochen. (Mh. Chem. 76. 100—11. Aug. 1946.) WESLEY. D 120

E. Herz, K. W. F. Kohlrusch und H. Seewann-Albert, *Studien zum Raman-Effekt*. 167. Mitt. *Benzolderivate*. 26. Mitt. (Typus C₆H₅·CH₂·Y.) (166. vgl. vorst. Ref.) Die RAMAN-Spektren von Benzylamin, -alkohol, -cyanid, -mercaptan, -chlorid, -bromid, C₆H₅C₂H₅ u. C₆H₅·CH₂·O·CH₃ werden aufgenommen. Die in Zahlentafeln wiedergegebenen Ergebnisse werden besprochen. (Mh. Chem. 76. 112—25. Aug. 1946.) WESLEY. D 120

E. Herz, K. W. F. Kohlrusch und R. Vogel, *Studien zum Raman-Effekt*. 170. Mitt. *Benzolderivate*. 27. Mitt. (Para-Derivate, Ergänzung.) (Vgl. vorst. Ref.) Die früher (C. 1939. II. 3268) ausgeführten Messungen an p-Derivv. des Bzl. werden berichtigt u. ergänzt. Der spektrale Übergang bei symmetr. u. unsymmetr. Substitution wird untersucht an: CH₃·C₆H₄·NH₂, CH₃·C₆H₄·OH, CH₃·C₆H₄·F, C₆H₄·(CH₃)₂, Cl·C₆H₄·CH₃, Br·C₆H₄·CH₃, Cl·C₆H₄·OH, C₆H₄·Cl₂, Cl·C₆H₄·Br, C₆H₄·Br₂, OH·C₆H₄·OCH₃,

F·C₆H₄·OCH₃, CH₃·C₆H₄·OCH₃, Cl·C₆H₄·OCH₃ u. Br·C₆H₄·OCH₃. (Mh. Chem. 76. 200—214. Mai 1947. S.-B. Akad. Wiss. Wien, math.-naturwiss. Kl., Abt. II b 155. 200—214. 1946.)

WESLY. D 120

K. W. F. Kohlrausch, *Studien zum Raman-Effekt*. 171. Mitt. *Benzolderivate*. 28. Mitt. (*Trisubstitution.*) (170. vgl. vorst. Ref.) Die Spektren von trisubstituierten Benzolen, nämlich *Xylidin*, *Xylenol*, *1,3-Dimethyl-5-chlorbenzol*, *1,3-Dimethyl-5-brombenzol*, *1,3-Dimethyl-5-jodbenzol*, *1,3,5-Trichlorbenzol* u. *1,3,5-Tribrombenzol*, werden aufgenommen. Die in Schaubildern u. Zahlentafeln wiedergegebenen Ergebnisse werden gedeutet. (Mh. Chem. 76. 215—30. Mai 1947.)

WESLY. D 120

K. W. F. Kohlrausch, *Studien zum Raman-Effekt*. 172. Mitt. *Benzolderivate*. 29. Mitt. *Die CH-Deformationsfrequenzen*. (171. vgl. vorst. Ref.) Nach der Zuordnung in den Spektren der 1-, 2- u. 3fach substituierten Benzole (vgl. vorst. Ref.) werden die dabei bzgl. der Methin-(CH)-Frequenzen erhaltenen Ergebnisse zusammenfassend besprochen. An Hand zahlreicher Zahlentafeln werden erörtert: Die Eigenfrequenzen der Bzl.-Substituenten CH₃ u. OCH₃, die Deformationsfrequenzen der aromat. CH-Gruppe u. die nicht beobachtbaren CH-Deformationsfrequenzen des Benzols. (Mh. Chem. 76. 231—48. Mai 1947.)

WESLY. D 120

K. W. F. Kohlrausch, *Studien zum Raman-Effekt*. 173. Mitt. *Benzolderivate*. 30. Mitt. *Interpolierte Ramanspektren*. (172. vgl. vorst. Ref.) Die schrittweise erfolgende Substitution durch X in der Reihenfolge $\bar{X} = \text{NH}_2, \text{OH}, \text{F}, \text{CH}_3, \text{Cl}, \text{Br}, \text{J}$ an Bzl., Phenol, Toluol, Fluor-, Chlor-, Brom-, Jodbenzol, Xylol, Dichlorbenzol usw. bewirkt einen derart regelmäßigen Frequenzübergang von einem Deriv. zum andern, daß für noch nicht untersuchte Glieder solcher Reihen das unbekannte RAMAN-Spekt. mit einiger Sicherheit interpoliert werden kann. Demgemäß werden die durch Interpolieren ermittelten Erwartungsspektren von 32 2- u. 3fach substituierten Bzl.-Deriv. angegeben. (Mh. Chem. 76. 249—52. Mai 1947.)

WESLY. D 120

K. W. Fritz Kohlrausch, *Studien zum Raman-Effekt*. 175. Mitt. *Die Carbonylgruppe*. 1. *Die Schwankung der Carbonylfrequenz in homologen Reihen mit der Struktur R·CO·X*. (174. vgl. THEINER, C. 1947. E. 832.) Es werden die Frequenzen der Schwingungen der Carbonylgruppe folgender Substanzen miteinander verglichen: *Methyl-, Äthyl-, n-Propyl-, n-, iso-Butyl-, n-, iso-Amyl-, n-Hexyl- u. n-Nonyl-Methylketon, Acet-, Propion-, n-Butyr-, n-, iso-Valer-, n-, iso-Capron-, n-Önanth-, n-Capryl-, n-Pelargon- u. n-Caprin-Aldehyd, die Methyl- u. Äthylester, die Chloride u. Bromide von Essig-, Propion-, n-Butter-, n-, iso-Valerian-, n-, iso-Capron-, n-Önanth-, n-Capryl-, Pelargon- (ohne Äthylester), Caprin-Säure (nur Methyl-ester)*. Durch Mittelbildung über die Messungen von vier unabhängigen Beobachtern u. zwei Platten läßt sich eine Genauigkeit von $\pm 0,55 \text{ cm}^{-1}$ erzielen. Es ergeben sich Abweichungen, die außerhalb dieser Fehlergrenze liegen. Bei einer Mittelwertbildung über alle 6 homologen Reihen u. als Funktion der Kettenlänge dargestellt ergeben sich Oscillationen für gerad- u. ungeradzählige Kohlenstoffketten, wie sie von den FF. einbas. Säuren her bekannt sind. (Acta physica austriaca 1. 113—19. 1947. Graz, TH., Physikal. Inst.)

GOUBEAU. D 120

A. Langseth und B. Bak, *Rotationshemmung*. 4. Mitt. *Das Ramanspektrum von deuterierten Äthylbromiden*. (3. vgl. C. 1941. I. 30.) Vff. haben Frequenzen u. Intensitäten der RAMAN-Spektren von CH₃·CH₂Br, CH₃·CHDBr, CH₂D·CH₂Br u. CD₃·CD₂Br gemessen. Dabei zeigte sich CH₂D·CH₂Br als eine Mischung zweier Isomerer, die sich spektroskop. unterscheiden. Das bei den Isomeren gefundene Intensitätsverhältnis der sich entsprechenden Linien stützt die Annahme, daß für die innere Rotation der C—C-Bande eine Potentialkurve mit 3 Minima existiert. (Kgl. danske Vidensk. Selsk., math.-fysiske Medd. 24. Nr. 3. 1—16. 1947. Kopenhagen, Univ. Kemiske Labor.)

M. DRECHSLER. D 120

N. Sheppard und G. B. B. M. Sutherland, *Die Anwendung der Ultrarotanalyse auf die Untersuchung der Reaktion von gewissen Olefinen mit Schwefelwasserstoff*. In der Arbeit von NAYLOR (C. 1947. E. 516) wird die Rk. von H₂S mit Geraniolen [2,6-Dimethylheptadien-(1,5)] (I) u. Dihydromyrcen [2,6-Dimethyloktadien-(2,6)] (II) beschrieben. Die dort erwähnten Strukturbestimmungen der Rk.-Prodd. durch Ultrarotmessungen werden hier ausführlich behandelt. Eine kurze Zusammenstellung verschied. charakterist. Ultrarot-Gruppenfrequenzen (hauptsächlich C—H-Deformations- u. C=C-Valenzschwingungen) wird vorausgeschickt. Von den Ausgangsprodd. zeigt I die erwarteten Banden, während das Spekt. von II auf ein Isomerenmisch hinweist. Deshalb wurde für die Rkk. synthet. gewonnenes II verwendet, dessen Spekt. einfacher war. Die Ultrarotspektren der verschied. unbekannt. Rk.-Prodd. von I mit H₂S werden mit auf andere Art synthetisiertem 2,2,6,6-Tetramethyltetrahydrothiopyran (III), die Spektren der Rk.-Prodd. von II mit 2,2,6-Trimethyl-6-äthyltetrahydrothiopyran (IV) verglichen u. ausführlich diskutiert. Gewisse Unterschiede zwischen den unbekannt. Rk.-Prodd.

u. III bzw. IV können entweder in Verunreinigungen u. Nebenprodd. der Rk.-Prodd. ihren Grund haben oder die Verbb. sind wirklich konstitutionell etwas verschieden, wenn auch ähnlich. Im ersten Fall müssen die Intensitäten der Banden von III bzw. IV größer sein als die der unbekannteren Verbindungen. Dies ist der Fall u. damit sind III u. IV als Haupt-Endprodd. der Rk. erwiesen. — Physikal. Daten der Verbb.: I: Kp_{-10} 36°, n_D^{20} 1,4408. II: Kp_{-14} 56°, n_D^{17} 1,4517. III: Kp_{-12} 66°, n_D^{19} 1,4763. IV: Kp_{-13} 87°, n_D^{20} 1,4849. (J. chem. Soc. [London] 1947. 1540—46. Nov. Cambridge, Labor. of Colloid Science.) A. REUTER. D 120

Jean Guy und Jean Lecomte, *Die Infrarot-Absorptionsspektren von Tetrabromäthylen und Tetramethyläthylen*. Die Diffusions- u. Infrarot-Absorptionsspektren von Tetrabrom- u. Tetramethyläthylen werden aufgenommen. Daraus wird eine Analyse der Schwingungsspektren dieser Verbb. abgeleitet. (Bull. Soc. chim. France, Mém. [5] 14. 977—80. Nov./Dez. 1947. Paris, Sorbonne, Labor. des Recherches Phys.) WESLY. D 120

René Lombard, *Die Ramanspektren einiger Terpenoxyde*. Die für die Analyse von Terpenen wichtigen RAMAN-Spektren von 1.8-Cineol, 1.4-Cineol u. Pinol (diese „inneren“ Oxyde oder Äther unterscheiden sich durch die Lage der O-Brücke u. ihren Sättigungsgrad) werden ermittelt u. aufgeführt. Die Spektren ähneln denen der bicycl. Terpene; keine die Oxydnatur dieser Verbb. kennzeichnende Frequenz ist nachweisbar. Daher muß man diese Spektren als Nachweiselemente, aber nicht als Beweis für die diesen Verbb. zugewiesene Struktur betrachten. (Bull. Soc. chim. France, Mém. [5] 14. 522—26. Mai/Juni 1947. Paris, École normale supérieure, Labor. de Chimie.) WESLY. D 120

J. Wiemann und P. Maitte, *Die Untersuchung einiger Aldehyd- und Ketonalkohole mit Hilfe des Raman-Effektes*. Die Unters. einiger Verbb., die OH- u. CO-Gruppen in α -, β - u. γ -Stellung aufweisen, mit Hilfe des RAMAN-Effektes zeigt: Die Ketone mit γ -ständigen OH-Gruppen weisen vielleicht neben der n. Struktur eine cycl. Form auf. Die γ -Aldehydalkohole haben nur die Tetrahydrofuran-Form. Wenn die beiden genannten Gruppen sich in α - oder β -Stellung befinden, tritt die CO-Gruppe kennzeichnende Frequenz auf. (Bull. Soc. chim. France, Mém. [5] 14. 764—65. Sept./Okt. 1947. Lille, Fac. des Sciences, Labor. de Chimie générale et Chimie organique.) WESLY. D 120

William J. Taylor und Kenneth S. Pitzer, *Schwingungsfrequenzen halbstarrer Moleküle: eine allgemeine Methode und Werte für Äthylbenzol*. Um thermodynam. Funktionen, bes. die Entropie, von Moll. durch statist. Methoden berechnen zu können, ist es wichtig, daß die niederen Schwingungsfrequenzen so genau wie möglich bestimmt werden. Können diese Frequenzen im Spekt. nicht beobachtet werden, so muß die Zuordnung entweder durch Vgl. mit anderen Moll. oder auf der Basis von n. Koordinatenberechnungen erfolgen unter Benutzung von Kraftkonstanten, die aus anderen Moll. berechnet wurden. Da die genaue u. vollständige Meth. langwierig ist, beschreiben Vff. eine Annäherungsmethode, die darauf basiert, daß das wahre Mol. durch ein halbstarres Modell mit den gleichen Dimensionen u. Massen ersetzt ist. Die Zahl der Koordinaten kann so vermindert werden. Um Fehler, die durch Wechselwirkungen hervorgerufen werden können, zu vermindern, ist es angebracht, daß die Kraftkonstante aus analogen Berechnungen an anderen Modellen bestimmt wird, deren Frequenzen bekannt sind. Es wird gezeigt, daß die kinet. Energie-Matrix eines halbstarren Mol. gewöhnlich leicht zu bestimmen ist. Für Äthylbenzol wird die Rechnung durchgeführt unter Verwendung der Kraftkonstanten, die aus Propan u. Toluol bestimmt wurden. (J. Res. nat. Bur. Standards 38. 1—17. Jan. 1947.) SCHIPKE. D 120

Ch. Courtoy, *Anharmonizität der Valenzschwingung O—H und O—D der Methylalkohole*. Im Infrarotspekt. werden für CH_3OH u. CD_3OH eine Bande bei 7150 u. für CH_3OD u. CD_3OD eine entsprechende bei 5335 cm^{-1} gefunden, die der ersten harmonischen der Valenzschwingung von O—H bzw. O—D zuzuordnen ist. Für diese Schwingung der beiden Moll. werden die Anharmonizitätskoeffizienten (0,02212 \pm 0,00002 bzw. 0,01614 \pm 0,00002) u. die Dissoziationskonstante für CH_3OH (5,368 \pm 0,005 eV) berechnet. Die Potentialkurven mit Energieniveaus werden für beide Moll. angegeben. (Ann. Soc. sci. Bruxelles, Sér. I 61. 66—72. 4/4. 1947.) RUDOLPH. D 120

W. D. Hershberger und John Turkevich, *Absorption von Methylalkohol und Methylamin für 1,25 cm-Wellen*. In dem Mikrowellenabsorptionsspekt. von Methylalkohol wurden fünf scharfe Linien beobachtet. Die Frequenzen in MHz lassen sich genau durch die Formel $\nu = \nu_0 + 20 m^2$ wiedergeben, wo m eine gerade Zahl bedeutet, die alle Werte von 0—4 annimmt, während $\nu_0 = 24,930$ MHz ist. In dem Spekt. des Methylamins konnten 10 Linien beobachtet werden, von denen sechs durch die Gleichung $\nu = \nu_0 - 32 m - 50 m^2$ mit $\nu_0 = 25,436$ MHz u. m = 2—7 wiedergegeben werden können, die vier anderen Linien scheinen einer anderen Folge anzugehören. Moll. dieses Typs waren von NIELSEN (Physic. Rev. 40. [1932.] 445) als ziemlich asymm. Moll.

mit freier innerer Rotation behandelt worden mit Energieniveaus $F(J, K, K_1, K_2) = BJ(J+1) - K^2B + A_1K_1^2 + A_2K_2^2$, wo $K = K_1 + K_2$ ist. Der Übergang $\Delta J = \pm 1$ gibt Frequenzen, die doppelt so groß sind wie die beobachteten Frequenzen. Der Übergang $K = 0 \leftrightarrow K = 1$ mit allen anderen unveränderten Quantenzahlen gibt angenähert die beobachtete Frequenz. Für diesen Übergang können K, K_1 u. K_2 nicht kolinear sein. — Die Rotationskonstante B von CH_3F liegt in demselben Gebiet wie die der beiden obigen Moll., doch konnten keine Absorptionslinien beobachtet werden. (Physic. Rev. [2] 71. 554. 15/4. 1947. Princeton, N. J., Frick Chem. Labor.) GOTTFRIED. D 121

Walter Gordy, A. G. Smith und James W. Simmons, *Mikrowellenspektren: Methyljodid*. Nach der von GORDY u. KESSLER (C. 1947. E. 1218) beschriebenen Meth. wurden die Rotationsübergänge von $J = 1$ nach $J = 2$ von CH_3J im Bereich von 30 000 MHz gemessen. Es wurden so 11 Linien gefunden, deren Zustandekommen auf die Wechselwrgk. des Quadrupolmomentes des J-Kernes mit dem Molekularfeld zurückgeführt wird. Das Trägheitsmoment von CH_3J ergibt sich daraus zu $111 \cdot 10^{-40}$ gm². Unter der Annahme, daß die Valenzwinkel u. C-H-Abstände im CH_3J die gleichen sind wie im CH_4 , berechnet sich der C-J-Abstand zu $2,13 \pm 0,02$ Å, in Übereinstimmung mit Elektronenbeugungsdaten. (Physic. Rev. [2] 71. 917. 15/6. 1947. Durham, N. C., Duke Univ., Dep. of Phys.) FUCHS. D 121

M. M. Jamison, M. S. Lesslie und E. E. Turner, *Stereochemie*. Übersicht mit 49 Literaturangaben. (Annu. Rep. Progr. Chem. 43. 155—67. 1946, herausgeb. 1947.)

BARZ. D 123

E. E. Turner und Margaret M. Harris, *Asymmetrische Umwandlungen und asymmetrische Induktion*. Zusammenfassender Überblick über Theorie u. bisher gefundene Beispiele für asymm. Umwandlungen 1. u. 2. Art, die Gleichgewichtseinstellungen ($1 - A \cdot 1 - B \rightleftharpoons 1 - A \cdot d - B$ u. ähnlich) bei diastereomeren Salzen in analogen Verbb., sowie krit. Diskussion des Begriffs asymm. Induktion. — 62 Literaturzitate. (Quart. Rev. [chem. Soc., London] 1. 299—330. 1947.) KRESZE. D 123

G. Smets, *Beitrag zur Untersuchung der geometrischen Isomerie. Die α, β -ungesättigten Alkohole*. Vf. stellt die cis- u. trans-Formen verschied. n. Alkylalkoholhomologer dar u. gibt ihre Eigg. an. Die cis-Alkohole wurden dabei durch Rk. der GRIGNARD-Verbb. von Acetylenen mit Formaldehyd u. Hydrierung der Acetylen-carbinole in Ggw. von Pd-(BOURGUEL) oder RANEY-Ni gewonnen, die trans-Alkohole durch Rk. von Acrolein mit Alkyl-MgBr, Überführung der gewonnenen Alkylvinylcarbinole in die Chloride u. — unter Allylumlagerung — in die Acetate der gesuchten Alkohole. Von sämtlichen Zwischenprodd. sind angegeben u. werden besprochen die Werte für K_p , D_{20}^4 , n_D^{20} , n_D^{20} u. die entspr. Mol.-Refr.; für die Acetylen-carbinole werden außerdem die FF. diskutiert. — Bei den Acetylen-deriv. machen sich Einfl. der Konst. bes. stark bei der Mol.-Refr. bemerkbar, das Inkrement der $C \equiv C$ -Bindung wie die Differenzen zwischen gesätt. u. acetylen. Verb. (H_4 -Werte) schwanken stark. Von den cis-Formen der Alkylalkohole konnten nur das Octen-(2)-ol-(1) rein dargestellt werden; in allen anderen Fällen wurde durch RAMAN-Spekt. Ggw. des trans-Isomeren bis zu 30% (C_6) nachgewiesen. Cis- u. trans-Formen besitzen ähnliche Kpp.; die DD. u. Brechungsindices liegen bei den cis-Verbb. höher, die Mol.-Reff. dagegen bei der trans-Alkoholen. Bei der Rk. der Alkylvinylcarbinole mit HCl entstehen 1- u. 3-Chlor-deriv.; die nicht ohne geringe Zers. destillierbaren prim. Chloride haben vorzugsweise cis-Konfiguration, während bei Substitution mit PCl_3 die prim. Chloride rein in trans-Form vorliegen; auch bei Anwendung von PBr_3 erfolgt bei den höheren Gliedern ausschließlich Bldg. der trans-Halogenide. Bei den Alkylalkoholen andererseits tritt bei der trans-Form bei Rk. mit PCl_3 oder konz. HCl keine Isomerisierung nach cis ein, nur teilweise Allylumlagerung; aus der cis-Form jedoch entsteht auch das prim. trans-Chlorid. Vf. vermutet, daß diese Umlagerung über intermediäre Bldg. des sek. Chlorids vor sich geht.

Versuche: 1,2-Dibrompropan, Kp. 141,5—143°, durch Dehydratation von Isopropanol bei 230—250° u. Absorption in Brom; Propin, aus vorst. Verb. durch Zugabe zu konz. alk. KOH, daneben 2-(Kp. 47—48°) u. 1-Brompropen (Kp. 59,5—60°). — Butin-(2)-ol-(1) (I), Kp.₇₆₀ 142,7—142,9°, F. —2,2°, aus $CH_3 \cdot C \equiv C$ MgBr (aus vorst. Verb. mit Äthyl-MgBr in Ae.) u. gasförmigem CH_2O (52—55% Ausbeute), bei Anwendung von Trioxymethylen betrug die Ausbeute 20—25%; D_{20}^4 0,9373, n_D^{20} 1,4295; daneben wird eine Verb. Kp.₁₂ 113—114° gebildet. — Cis-Buten-(2)-ol-(1), [Crotylalkohol] (II), Kp. 124—125°, Kp.₁₀ 35—36°, durch Hydrierung von I bei Ggw. von Pd-Bourguel in W., D_{20}^4 0,8654, n_D^{20} 1,43147, enthält 5% trans-Verb., isomerisiert sich nicht bei 48std. UV-Bestrahlung oder unter dem Einfl. von BaO, HCl, Br₂, $NH(C_2H_5)_2$, $NaOC_2H_5$ u. nur langsam bei 30std. Erhitzen am Rückfluß. — Crotylchlorid (III), Kp.₇₆₀ 84—85°, aus II mit konz. HCl, D_{20}^4 0,9376; n_D^{20} 1,43792; enthält 25% trans-Verb., daneben wenig Methylvinylcarbinylchlorid, Kp. 65°, D_{20}^4 0,906. — Butin-(1), aus Na-

Acetylenid in fl. NH_3 mit $\text{C}_2\text{H}_5\text{J}$ (74%); *Pentin*-(2)-*ol*-(I) (IV), Kp.₇₆₀ 154—154,2^o, analog I, F. —49,7 bis —49,9^o (korr.), D_4^{20} 0,9091, n_D^{20} 1,45195; *cis*-*Pentin*-(2)-*ol*-(I) (V), Kp.₇ 41,2—41,4^o, analog II, D_4^{20} 0,8529, n_D^{20} 1,43537, enthält 20% *trans*-Alkohol. — *Äthylvinylcarbinol* (VI), Kp.₇₅₃ 114,2—114,4^o, aus Acrolein u. $\text{C}_2\text{H}_5\text{MgBr}$, neben einem *Prod.* Kp.₁₁ 100^o; wandelt sich bei Dest. um in *Bis*-[*pentin*-(1)-*yl*-(3)]-*äther*, Kp. 170 bis 173^o. — *Äthylvinylcarbinylacetat*, Kp.₇₆₀ 131—133^o, D_4^{20} 0,90036, n_D^{20} 1,41286, u. *Penteny*l-(2)-*acetat*, Kp.₇₆₀ 149—151^o, D_4^{20} 0,9067, n_D^{20} 1,42372, durch Chlorierung von VI mit PCl_3 (→ 50% *Äthylvinylcarbinylchlorid* [VIII], Kp.₇₆₄ 92—93^o, D_4^{20} 0,8988, n_D^{20} 1,42622 u. 50% *trans*- α -*Penteny*lchlorid (IX), Kp.₁₄₉ 60,8—62^o, D_4^{20} 0,9218, n_D^{20} 1,43992) u. Erhitzen der Chloride mit Eisessig-Na-Acetat während 24 Std. aus dem Rückfluß. — *trans*-*Pentol* (VII), Kp.₇ 42—42,2^o, Kp.₇₆₀ 139—139,2^o (korr.), aus dem Acetat durch 24std. Kochen mit alkoh. KOH am Rückfluß, D_4^{20} 0,84713, n_D^{20} 1,43407. Bei Chlorierung von V entsteht eine Mischung von IX, dem entspr. *cis*-Chlorid u. VIII. — Analog dargestellt: α -*Hexinol* (X), Kp.₁₀ 67,5—67,6^o (71—72%^o), F. —52,5 bis —52,9^o, D_4^{20} 0,8943, n_D^{20} 1,45345; daneben *Bis*-[*pentin*-(2)-*yl*-(I)]-*formal*, Kp.₁₃ 150—152^o (20%^o). — *Hexen*-(2)-*ol*-(I) (XI), Kp.₄ 46,5—46,7^o, D_4^{20} 0,84720, n_D^{20} 1,43967 (30% *trans*-Verb.); *Hexenylchlorid*, Kp. 129—133^o, ist eine Mischung von sek. u. prim. (*cis*- u. *trans*-) Halogenid. — *Hexin*-(I), Kp.₇₆₀ 70—71^o (52%^o). — *Heptin*-(2)-*ol*-(I) (XII), Kp.₁₀ 80,7—80,9^o, F. —53,2 bis —53,4^o, D_4^{20} 0,8854, n_D^{20} 1,455245. — *cis*-*Hepten*-(2)-*ol*-(I) (XIII), Kp.₄ 59,8—60^o, D_4^{20} 0,8481, n_D^{20} 1,44424 (10% *trans*-Verb.). — *Butylvinylcarbinol* (XIV), Kp.₇₆₀ 155 bis 155,2^o, D_4^{20} 0,83963, n_D^{20} 1,43357. *Butylvinylcarbinylacetat*, Kp.₁₀ 62,5—63,5^o, D_4^{20} 0,87944, n_D^{20} 1,42212; α -*Heptenyl*-(I)-*acetat*, Kp.₂₀ 78,6—78,8^o, D_4^{20} 0,89150, n_D^{20} 1,43117. *trans*-*Hepten*-(2)-*ol*-(I) (XV), Kp.₁₀ 75—75,2^o, Kp.₄ 62,2—62,8^o, D_4^{20} 0,84255, n_D^{20} 1,44249. — Aus XIII mit konz. HCl dargestellt: *Vinylbutylcarbinylchlorid* (XVI), Kp.₇₆₀ 146—148^o, Kp.₇₀ 74—75^o, D_4^{20} 0,8858, n_D^{20} 1,43692 u. *cis*-*n*-*Heptenylchlorid*, Kp.₇₆₀ 153—155^o, Kp.₇₀ 84,5—86,5^o, D_4^{20} 0,90142, n_D^{20} 1,44685 (enthält 25% *trans*-Chlorid); aus XIV mit PCl_3 in Ggw. von Pyridin XVI u. *trans*-*n*-*Heptenylchlorid*, Kp.₇₀ 87—89^o, D_4^{20} 0,90128, n_D^{20} 1,44745. — *Heptin*-(I), Kp. 99—101^o, aus Oenanthol mit PCl_5 (→ *1,1*-*Dichlorheptan*, Kp.₁₂ 72—73^o) u. Behandlung mit alkoh. konz. KOH, daneben *Heptin*-(2), Kp. 111—113^o, Ausbeute schlecht. — *Octin*-(2)-*ol*-(I), Kp.₂₀ 95—95,2^o, F. —17,5 bis —18,3^o, D_4^{20} 0,88047, n_D^{20} 1,45557 (70%^o). — *cis*-*Octen*-(2)-*ol*-(I) (XVII), Kp.₄ 72—72,2^o, D_4^{20} 0,8488, n_D^{20} 1,44609, kann auch durch Hydrieren bei Ggw. von RANEY-Ni rein dargestellt werden. — *Amylvinylcarbinol* (XVIII), Kp.₅₀ 99,4—99,6^o, Kp.₁₀ 70—70,7^o, D_4^{20} 0,8435, n_D^{20} 1,43777. — *Amylvinylcarbinylacetat*, Kp.₁₀ 76—77^o, D_4^{20} 0,8733, n_D^{20} 1,42557. — *trans*- α -*Octenylacetat*, Kp.₂₀ 93,5—93,7^o, D_4^{20} 0,8874, n_D^{20} 1,43467. — *trans*-*Octen*-(2)-*ol*-(I) (XIX), Kp.₄ 74—74,2^o, Kp.₁₀ 88,4—88,6^o, D_4^{20} 0,8428, n_D^{20} 1,44464; aus XVII mit konz. HCl erhalten: *Pentylvinylcarbinylchlorid*, Kp.₁₁ 57—58^o, D_4^{20} 0,8860, n_D^{20} 1,44229; u. *cis*-*Octenylchlorid* (XX), Kp.₁₁ 66—67^o, D_4^{20} 0,8942, n_D^{20} 1,44950 (0% *trans*-Verb.); aus XVIII mit PCl_3 in Ggw. von Pyridin entsteht fast nur XX. Aus XVIII bei der gleichen Rk. vorwiegend *trans*-*Octenylchlorid* (XXI), Kp.₁₁ 66—69^o, D_4^{20} 0,8837, n_D^{20} 1,44624, XXI wird auch aus XIX erhalten. — Die Linien in den RAMAN-Spektren von I—V, VII—XIII, XV, XVII, XIX, XX u. XXI sind angegeben. (Acad. roy. Belgique, Cl. Sci., Mém., Collect. 8^o 21. 1—72. 1947.)

KRESZE. D 123

Stina Ställberg-Stenhagen und Einar Stenhagen, Über die sterischen Beziehungen zwischen gewissen optisch aktiven methylsubstituierten Monocarbonsäuren und Glycerinaldehyd. Die Konfiguration des Isoleucins. Oxydation von (+)-Methylallylessigsäure (I) mittels CrO_3 /Eisessig in Ggw. von KHSO_4 gibt über den (+)-Methylester in niedriger Ausbeute *l*-(−)-Methylbernsteinsäure. Da bei dieser Oxydation das asymm. Zentrum unverändert bleibt, müssen auch die aus I nach FREDGA („The Svedberg 1884“, Uppsala 1944) hergestellten (+)-2-Methylpentan-(Methyl-*n*-propylelessigsäure), -dodecan- u. -hexankonsäure *l*-Konfiguration besitzen. Die gleiche Konfiguration ergibt sich dann für (+)-Isoleucin durch den Abbau zu (+)-2-Methylbutanol-(1) → (+)-2-Methylbuttersäure (Methyläthylelessigsäure) → I. Ebenso ergeben sich zu anderen methylsubstituierten Monocarbonsäuren (vgl. LEVENE u. MARKER, J. biol. Chemistry 98. [1932.] 1) Beziehungen.

Versuche: *Methylbernsteinsäuremethylester*, $\text{C}_7\text{H}_{12}\text{O}_4$, Kp.₉ 70—73^o, durch 15 Min. Erhitzen von 12,5 g I ($[\alpha]_D^{22}$ + 7,7^o), KHSO_4 u. CrO_3 in Essigsäure auf 65^o unter gelegentlichem Schütteln, Filtrieren, Einengen im Vakuum, Lösen in W., Ausäthern u. Verestern mit CH_2N_2 ; $[\alpha]_D^{22}$ —3,76^o; 1,15 g (Ausbeute). *Freie Säure*, $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_4$, F. 103^o (Bzl.), durch 18std. Kochen von 1 g Ester mit konz. HCl u. Ausäthern; $[\alpha]_D^{23}$ —6,1^o; 0,38 g. Die niedrigen $[\alpha]_D$ -Werte zeigen an, daß bei der Oxydation teilweise Racemisierung stattgefunden hat. Aus der Größe der Drehung u. nach Lage des F. ergibt sich ein Geh. von 63% an (−)-Säure. (Ark. Kem., Mineralog. Geol., Ser. B 24. Nr. 9. 1—6. 1947 Uppsala, Univ., Inst. of Medical Chem.)

PASEDAG. D 123

Arne Fredga und Jorma K. Miettinen, *Die sterischen Verhältnisse von optisch aktiver α -Isopropylglutarsäure, Fenchon und Campher.* (Vgl. C. 1950. I. 1205.) Rechtsdrehende α -Isopropylglutarsäure geht beim oxydativen Abbau über in linksdrehende Isopropylbernsteinsäure. Da (—)-Isopropylglutarsäure durch Abbau von (+)-Fenchon erhalten werden kann, sind somit zahlreiche Terpenoidverb. mit dem Syst. des *Glycerinaldehyds* sterisch verbunden. — Interpretiert man die Formeln des (+)-Glycerinaldehyds in der ursprünglichen Weise nach FISCHER, so muß man sich die Brücke in den Formeln von (+)-Campher, (+)- α -Pinen u. (+)-Fenchon hinter der Papierebene liegend vorstellen.

Versuche: *Rac. Isopropylbernsteinsäure*, $C_7H_{12}O_4$, F. 115,5—116,7° (W.). — (+)-*Isopropylglutarsäure*, $C_7H_{12}O_4$, F. 85—97° (Bzl.); $[\alpha]_D$ —17,7°. — (Acta chem. scand. 1. 371—76. 1947. Uppsala, Univ., Chem. Inst.) WALTER SIMON. D 123

J. A. Hipple, *Die Form der Maxima und die Halbwertszeit metastabiler Ionen im Massenspektrum.* Das diffuse Aussehen einiger Linien im Massenspektr. rührt von metastabilen Ionen her, die während der Aufnahme im App. zerfallen. Durch Variation der Betriebsspannungen läßt sich die Zeit variieren, die die Moll. in der Ionenquelle zubringen. Dadurch kann man die Halbwertszeit z. B. von $C_4H_{10}^+$ -Ionen ($C_4H_{10}^+ \rightarrow C_3H_7^+ + [CH_3]$) zu $2 \cdot 10^{-6}$ Sek. ermitteln. (Physic. Rev. [2] 71. 139. 15/1. 1947. East Pittsburgh, Pa., Westinghouse Res. Labor.) A. REUTER. D 131

J. A. Hipple, *Liniennform und Halbwertszeit von metastabilen Ionen in Massenspektrogrammen.* In Massenspektrogrammen von KW-stoffen werden in verschied. App. verwaschene Linien beobachtet. Ihre Entstehung durch metastabile Ionen wird erläutert. Für die hierzu nötige Best. der Halbwertszeiten wird eine Meth., die auf der Änderung der Flugzeit mit der Beschleunigungsspannung beruht, beschrieben. Für die Übergänge $C_4H_{10}^+ \rightarrow C_3H_7^+ + CH_3$ u. $C_3H_{10}^+ \rightarrow C_2H_5^+ + CH_3$ werden $2 \cdot 10^{-6}$ bzw. $1,7 \cdot 10^{-6}$ Sek. gefunden. Die Entstehung der Linienform im Massenspektrometer mit 180° Ablenkung wird diskutiert. Die Ergebnisse für die im Zusammenhang mit der zuerst genannten Rk. entstehende Linie werden in Tabellen u. Kurven gegeben. Die Zahl der anfangs metastabilen Ionen wird abgeschätzt. (Physic. Rev. [2] 71. 594—99. 1/5. 1947. East Pittsburgh, Pa., Westinghouse Res. Labors.) E. REUBER. D 131

Vernon H. Dibeler, C. Edward Wise jr. und Fred L. Mohler, *Metastabile Ionenübergänge in den Massenspektren der Monochlorpropene.* (Vorl. Mitt.) Das Cl-Atom wird von den Monochlorpropenen abgespalten, wenn das ionisierte Mol. das beschleunigende Feld durchlaufen hat. Das charakterist. Isotopenverhältnis 3:1 des ^{35}Cl u. ^{37}Cl bestimmt die Höhe der Maxima der metastabilen Moleküle. Wahrscheinlich sind die metastabilen Ionen beim 1-Chlorpropen-(1) vollständig abwesend (analyt. Hilfsmittel zur Trennung der Isomeren!). (Physic. Rev. [2] 71. 381—82. 15/3. 1947. Washington, Nat. Bureau of Standards.) RÜDIGER. D 131

G. C. Eltenton, *Der massenspektrometrische Nachweis freier Radikale.* Im wesentlichen ident. mit der C. 1949. II. 958 referierten Arbeit. Das Auftreten von CH_2 -Radikalen wird bei allen leichten KW-stoffen, mit Ausnahme von C_2H_4 , bes. aber bei der Zers. von $Pb(CH_3)_4$, in Ggw. eines Trägergases beobachtet. (Proc. XI. int. Congr. pure appl. Chem., London 1. 441—47. 1947. Emeryville, Calif., Shell Development Co.) CONRAD. D 131

Mario Alberto Rollier, *Erweiterung der vereinfachten Methode zur Bestimmung der Dipolmomente von anderen Lösungsmitteln als Benzol und Anwendungen.* Die theoret. Grundlagen der Meth. von COHEN HENRIQUEZ [1934] zur Best. der Dipolmomente organ. Substanzen werden diskutiert. Eine Kontrolle des Moments von Jodoform nach diesem Verf. ergibt $0,8 \cdot 10^{-18}$ elektrostat. Einheiten. Für CS_2 ergibt die theoret. Ableitung $P_{M_2} = (0,11 \delta - 0,358 \Delta) \cdot M_{12}/c_2$. Stearinsäure besitzt in Bzl. ein Dipolmoment von $0,86 \cdot 10^{-18}$ in CS_2 von $0,78 - 1,00 \cdot 10^{-18}$ elektrostat. Einheiten; daraus wird geschlossen, daß sie in beiden Lösungsm. gleicherweise zu Doppelmoll. assoziiert ist. (Gazz. chim. ital. 77. 366—72. Juli/Aug. 1947. Milano, Politecnico, Ist. di Chim. gen. e analit.) H.-E. TOUSSAINT. D 132

Sushil Kumar Siddhanta, *Molekülstruktur und Berechnung des Moleküldiamagnetismus nach der Methode von Gray und Cruickshank.* I. Mitt. Harnstoff und substituierte Harnstoffe. (Vgl. J. Indian chem. Soc. 20. [1943.] 359.) Die magnet. Suszeptibilität für Harnstoff u. substituierte Harnstoffe wird nach der Meth. von GRAY u. CRUICKSHANK (C. 1936. I. 4405) berechnet u. Vf. stellt fest, daß die berechneten Werte beträchtlich von den experimentell erhaltenen Werten abweichen. Die Meth. von CLOW (C. 1938. I. 3325) zur Berechnung der magnet. Suszeptibilität wird kritisiert. (J. Indian chem. Soc. 24. 21—24. Jan. 1947. Rajshahi, Rajshahi Coll., Chem. Labor.) WOLLWEBER. D 137

S. K. Bhattacharyya und S. N. Nakhate, *Leitfähigkeit von Salzen in nichtwässrigen Lösungsmitteln*. 2. Mitt. *Leitfähigkeit von Salzen in Äthylphenyläthanolamin*. (1. vgl. C. 1947. E. 837.) Unter Verwendung von Äthylphenyläthanolamin als Lösungsm. wird die Leitfähigkeit folgender Elektrolyte unter verschied. experimentellen Bedingungen gemessen: Tetraäthylammoniumchlorat, Tetramethylammoniumpikrat, Äthylaminpikrat, Äthylaminhydrochlorid, Nitrophenol, Na-Benzamid, Na-Pikrat. Die Ergebnisse unterscheiden sich wesentlich von den in Triäthanolamin (vgl. 1. Mitt.) als Lösungsm. gemessenen. Die $\lambda c - \sqrt{c}$ -Kurven verlaufen viel steiler u. ergeben auch nicht nur annähernd genaue λ_0 -Werte. Sie weisen Minima auf, nach denen bei höheren Konz. die Leitfähigkeiten ziemlich stark wieder ansteigen. Im Fall des über einen sehr ausgedehnten Konz.-Bereich gemessenen Tetraäthylammoniumchlorats folgt auf das Minimum noch ein Maximum bei etwa 0,6 normal. Alle Elektrolyte verhalten sich wie schwache. Die Neigung der Kurven zu kleineren Konz. hin ist annähernd $1/2$, was auf Gültigkeit des MWG für das Gleichgewicht zwischen Ionen u. Ionenpaaren hindeutet. Die Gleichungen von KRAUS u. FÜOSS (J. Amer. chem. Soc. 55. [1933.] 21) lassen sich auf die Unterss. nicht anwenden, da vor allem wegen der kleinen krit. Konz. des verwendeten Lösungsm. die untersuchten Konz. zu groß waren. In diesem Konz.-Bereich muß die Bldg. von höheren Assoziationsprodd. als Ionenpaare stark in Betracht gezogen werden, die den Gang fast aller meßbaren Eigg. von Lsgg. in nichtpolaren Medien bestimmen. (J. Indian chem. Soc. 24. 99—102. März 1947. Bangalore, Indian Inst. of Sci., Dep. of Pure and Appl. Chem.) NIEMITZ. D 138

Guy Bardin, *Über die Ionisationskonstante der Monoester der Bernsteinsäure in dem Gemisch Wasser-Aceton und über gewisse Eigentümlichkeiten der Leitfähigkeit des Lösungsmittels*. Konduktometr. wurde die Ionisationskonstante der folgenden Ester in 10%ig. wss. Acetonlsg. bei 25° gemessen: Bernsteinsäuremonomethyl-, Bernsteinsäuremonoäthyl-, Bernsteinsäuremonopropyl-, Bernsteinsäurebutyl- u. Bernsteinsäureisoamyl-ester. Festgestellt wurde, daß mit zunehmender Länge des Veresterungsradikals die Ionisationskonstante sich einem Grenzwert ($1,69 - 1,70 \cdot 10^{-5}$) nähert. — Die Leitfähigkeit des benutzten W.-Acetongemisches betrug $3 \cdot 10^{-6}$. Messungen der Leitfähigkeit von W.-Acetongemischen mit 0—100% W. ergeben, daß die Leitfähigkeit der Gemische stets höher ist als die von reinem Wasser. Die Leitfähigkeit zeigt ein Minimum bei einem Acetongeh. von etwa 2%. (C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 225. 736—37. 27/10. 1947.) GOTTFRIED. D 138

Charles D. Wagner und Edward D. Peters, *Resonanz und Wasserstoffbindungseffekt auf Grund der Basizität gewisser Arylalkylazomethine*. Auf Grund der potentiometr. Titrationskurve von Azomethinen aromat. Aldehyde mit aliph. prim. Aminen in Ggw. der entsprechenden sek. Amine finden Vff., daß die Basizität dieser Azomethine vom Methoxy- u. p-Oxybenzaldehyd über Benzaldehyd zum Salicylaldehyd abfällt. Bestimmung hierfür ist die Resonanz u. die H-Bindung. (J. Amer. chem. Soc. 69. 2914—15. Nov. 1947. Emeryville, Calif., Shell Developm. Co.) E. BECKER. D 139

J. Pauker, *Reduktion des Moleküls und des Anions des p-Nitrophenols an der Quecksilbertropfelektrode*. p-Nitrophenol wird in einer sechselektronigen Stufe reduziert. In Anwesenheit von oberflächenaktiven Substanzen teilt sich die Stufe bei $p_H > 9$ in zwei Stufen. Die Höhe der positiveren nimmt mit steigendem p_H -Wert der Pufferlsg. in der Form einer Dissoziationskurve ab. Ihre Stufenhöhe sinkt mit steigender Konz. der Gelatine oder des Methylenblaus in der Form einer Adsorptionsisotherme ab. Mit zunehmender Konz. eines Neutralsalzes steigt die Höhe dieser Stufe in 0,01nNaOH. Die positivere Stufe sinkt nur zu ca. 20% der Gesamthöhe, was durch eine Abänderung des Reduktionsmechanismus erklärt wird. Mit steigender Temp. wächst die Stufenhöhe der ersten Stufe mehr an, u. die Stufe ist von der Hg-Behälterhöhe weniger abhängig, als es bei Diffusionsströmen der Fall ist. Der Salz-, Hg-Druck- u. Temperatureffekt wurden in den Lsgg., wo die positivere Stufe durch oberflächenaktive Substanzen unterdrückt ist, nicht beobachtet. Der pK-Wert der polarograph. Dissoziationskurve ist gegen den potentiometr. Wert um mehr als 4 Einheiten zu höheren Werten verschoben. Mit Hilfe der Gleichung von BRDİČKA u. WIESNER (C. 1946. I. 2347) wurden die Rekombinationsgeschwindigkeitskonstanten der Rk.: p-Nitrophenolat + H⁺ berechnet. (Chem. Listy Vědu Průmysl 41. 128—33. Juni 1947. Praha, Karlova univ., fys.-chem. ústav.) P. ZUMAN/Prag. D 142

Ada Volpi, *Polarographische Untersuchungen am Azobenzol*. Das Verh. von neutralen sauren u. alkal. Lsgg. des Azobenzols wird untersucht. Die neutralen u. alkal. Lsgg. liefern dabei Polarisationskurven von geringem Diffusionsgrad, dessen Höhe der Konz. des Azobenzols in der Lsg. proportional u. vom p_H des Mediums unabhängig ist. Sie ist jedoch in der für monovalente Reduktionsprozesse zu fordernden Weise von der Azobenzolkonz. abhängig. Die Ergebnisse werden im Hinblick auf die neueren An-

schauungen über die Elektronenkonstitution im Azobenzol eingehend diskutiert. (Gazz. chim. ital. 77. 473—82. Okt./Nov. 1947. Padua, Univ., Ist. Chim. fis., Centro Polarografia.)

WALTER SIMON. D 142

R. Defay und I. Prigogine, *Thermodynamische Methode von Th. De Donder und thermodynamische Methode von Schottky, Ulich und Wagner*. Vff. zeigen, daß zwischen der chem. Thermodynamik von DE DONDER u. der von SCHOTTKY, ULICH u. WAGNER gewisse Parallelen bestehen. In beiden Fällen wurde versucht, die Irreversibilität einer chem. Rk. quantitativ zu fassen. (Bull. Cl. Sci., Acad. roy. Belgique [5] 33. 222—32. 1947. Bruxelles, Univ. Libre, Fac. des Sci. appl. et Fac. des Sci.)

FUCHS. D 146

Cyril H. Meyers, Carl S. Cragoe und Eugene F. Mueller, *Tabelle und Mollier-Diagramm der thermodynamischen Eigenschaften von 1,3-Butadien*. Aus einigen empir. Gleichungen abgeleitet wird eine Tabelle (je Grad Fahrenheit) u. MOLLIER-Diagramm der thermodynam. Eigg. (Druck, spezif. Vol., Enthalpie, Entropie) von 1,3-Butadien in techn. Einheiten angegeben. Die Gleichungen, die anderweitig veröffentlicht wurden, stimmen mit genauen thermodynam. Beziehungen überein u. stellen die beobachteten Ergebnisse innerhalb der Grenzen der Meßgenauigkeit dar. Die Tabelle enthält die Eigg. der gesätt. Fl. im Temp.-Bereich vom Tripelpunkt (—164,05° F = —108,92° C) bis 20° unterhalb der krit. Temp. (305,6° F = 152° C). Zur Erläuterung der Tabelle u. des MOLLIER-Diagramms werden einige Beispiele angegeben. (J. Res. nat. Bur. Standards 39. 507—21. Dez. 1947. Washington, U. S. Dep. of Commerce, Nat. Bur. of Stand.)

FREIWALD. D 148

Massimo Simonetta und Leon Barakan, *Die Flüssigkeit-Dampf-Gleichgewichtskurven für die Systeme CH₃OH/CH₃OCH₂CH₂OH und CH₃OCH₂CH₂OH/CH₃OCH₂CH₂OCH₂CH₂OH*. Die Fl./Dampf-Gleichgewichtskurven wurden für die Systeme CH₃OH/CH₃OCH₂CH₂OH u. CH₃OCH₂CH₂OH/CH₃OCH₂CH₂OCH₂CH₂OH experimentell ermittelt. Für das erste Syst. stimmt sie gut mit der theoret. Kurve u. der für ideale Fl. überein. — Außerdem wurden für beide Systeme die Kurven Zus./Refraktionsindex bei verschied. Temp. ermittelt. (Gazz. chim. ital. 77. 105—12. März 1947. Milano, Politecnico, Centro Studi C. N. R.)

WALTER SIMON. D 150

I. Prigogine und R. Defay, *Stationäre stabile Umwandlungen und azeotrope Umwandlungen*. Theoret. Betrachtungen über das Verh. von Mehrphasensystemen ergeben, daß gewisse stationäre Umwandlungen (z. B. die Dest. einer bin. Mischung) zu einem Minimum der Entropie führen. Zwischen der Stabilität der Umwandlung u. dem Auftreten des Entropieminimums besteht ein enger Zusammenhang. Der Einfl. des Druckes u. der Temp. auf die Stabilität wird diskutiert. Auf diese Weise läßt sich auch das Problem der Stabilität von azeotropen Umwandlungen behandeln. (Bull. Cl. Sci., Acad. roy. Belgique 32. 694—703. 1946, ausgegeb. 1947. Bruxelles, Univ. Libre, Fac. des Sci. et Fac. des Sci. appl.)

FUCHS. D 150

Maurice Lecat, *Orthobare Azeotrope von Schwefelverbindungen*. (Vgl. C. 1947. 978.) Vf. gibt eine Zusammenstellung von 186 bin. Mischungen, die Azeotropismus zeigen u. deren eine Komponente aus folgenden schwefelhaltigen Verb. besteht: CS₂, Methyl-, Äthyl-, Propyl-, Isopropyl-, Butyl-, Isobutyl-, Isoamyl-, Allyl-, Äthylensulfid, Äthyl-, Propyl-, Butylmercaptan, Thiophen, Tetrahydrothiophen, Thiophenol. Die zweite Komponente besteht aus Monocarbonsäuren, Alkoholen, Aminoalkoholen, Halogenalkoholen, Glykolen, Aldehyden, Ketonen, halogenierten Ketonen, Estern, halogenierten Estern, Ketonestern, halogenierte aliph. u. aromat. KW-stoffe, KW-stoffe, Nitrile, Nitroderiv., Nitrohalogenide, Äther u. Acetale, halogenierte Äther, Phenole, Oxophenole, nitririerte u. halogenierte Phenole, sowie Pyridin, Pyrrol u. Äthylcarbam. — Die Zus. u. Temp. der azeotropen Gemische wird angegeben. Auch für 210 nichtazeotrope bin. Mischungen aus obigen Komponenten wird der allg. Charakter ihres Siedeverh. angegeben. (Bull. Cl. Sci., Acad. roy. Belgique [5] 33. 160—82. 1947.)

SACKMANN. D 150

Maurice Lecat, *Neuartige Azeotrope und Azeotrope von Nitrilen*. Es werden 44 Azeotrope mit 3 Stoffen, die sich bei ihrem eigenen Kp. zersetzen (Brenztraubensäure, Lävulinensäure, Dijodmethan), u. 51 Azeotrope von Nitrilen (Acetonitril, Propionitril, Valeronitril, Benzonnitril) beschrieben. (Bull. Cl. Sci., Acad. roy. Belgique 32. 351—62. 1946, ausgegeb. 1947.)

L. LORENZ. D 150

Maurice Lecat, *Einige azeotrope Gemische, deren einer Bestandteil ein stickstoffhaltiger Heterocyclus ist*. Vf. ermittelte 33 azeotrope Gemische von Pyridin, Pyrrol u. Chinolin einerseits u. Säuren, Alkoholen, zweiwertigen Alkoholen, Amiden, Ketonen, Estern, Phenolestern, Halogeniden, KW-stoffen, Nitroderiv., Nitrohalogeniden, Oxiden u. S-Verb. andererseits. (Ann. Soc. sci. Bruxelles, Sér. I. 61. 73—78.4/4. 1947. Uccle, Privatlabor.)

v. BOGDANDY. D 150

Maurice Lecat, *Azeotrope Gemische von Nitroderivaten*. Vf. ermittelte in systemat. Unterss. 230 azeotrope Gemische von Nitromethan, -äthan, -cyclohexan, -benzol, o-

m-, p-Nitrotoluol, Chlorpikrin, Chlornitromethan, o-, m-, p-Chlornitrobenzol einerseits u. Säuren, Ketosäuren, Halogensäuren, zweiwertigen Alkoholen, Aldehyden, Amiden, Aminen, Aminoalkoholen, Ketonen, Estern, Phenolestern, Halogeniden, KW-stoffen, Nitrohalogeniden, Oxyden, Phenoloxiden, Phenolen, Halogenphenolen, Nitrophenolen, S-Verbb. u. a. andererseits. (Ann. Soc. sci. Bruxelles, Sér. I. 61. 79—98. 4/4. 1947.)

V. BOGDANDY. D 150

L. Ebert, *Zur Theorie des Schmelzpunktes*. I. Mitt. Es wird gezeigt, daß es sinnvoll ist, die Lage des F. von gewissen Gruppen organ. Stoffe mit Hilfe einer Gleichung zu betrachten, die erkennen läßt, daß eine extreme, z. B. sehr hohe Lage des F. 2 voneinander unabhängige Ursachen haben kann, nämlich entweder eine bes. hohe Schmelzwärme (bei etwa durchschnittlicher Schmelzentropie) oder eine bes. niedrige Schmelzentropie (bei etwa durchschnittlicher Schmelzwärme). Im einzelnen werden die FF. u. die zugehörigen Größen einer Reihe von einfachen Fünf- u. Sechsringen untersucht. (Mh. Chem. 77. 398—405. S.-B. österr. Akad. Wiss., math.-naturwiss. Kl. Abt. II b 156. 398—405. 1947. Wien, Univ., I. Chem. Labor.)

WESLY. D 150

G. W. Winogradow, *Phasenübergänge bei Erdalkalisen*. Vf. untersucht die Phasenübergänge bei Ca-, Ba- u. Sr-Stearat (I, II u. III). Bei Erwärmung gibt I endotherme Effekte bei 120—135°, 160—170°, häufig auch bei 90—110°; II bei 120—130°, 160—170°, 200 u. 240°; III bei 110—130° u. 160—170°. Exotherme Effekte treten auf bei Abkühlung bei 120—140° (I), 110—120° (II), ~110° (III). Die plast. Modifikation erscheint nach dem ersten endothermen Effekt. Wiederholt wurde auch der von GALLAY (Canad. J. Res., Sect. B 22. [1944.] Nr. 6. 161) beschriebene Effekt (bei I) beobachtet, wenn auch ungeklärt blieb, warum der Effekt teils bei 100—110° u. teils bei 120—140° auftrat. (Доклады Академии Наук СССР [Ber. Akad. Wiss. UdSSR] [N. S.] 58. 73—75. 1/10. 1947. Kurnakov-Inst. für allg. u. anorgan. Chem. der Akad. der Wiss. der UdSSR u. Stalin-Militärakad. für Panzer- u. mechanisierte Truppen.)

AMBERGER. D 150

Edward J. Prosen, Walter H. Johnson und Frederick D. Rossini, *Über die Bildungs- und Isomerisationswärme der acht C₈H₁₆-Alkylcyclohexane im flüssigen und gasförmigen Aggregatzustand*. Aus der bekannten Verbrennungswärme der acht C₈H₁₆-Alkylcyclohexane im fl. Zustand bei 25°, zusammen mit den Hilfsdaten, die aus dem Unterschied zwischen der Verdampfungswärme bei 25° u. dem Wärmeinhalt des Gases zwischen 0° K u. 25° erhalten wurden, konnten folgende Eigg. festgestellt werden: Die Isomerisationswärme von Alkylcyclohexanen beim Übergang in Dimethylcyclohexan im gasförmigen Zustand bei 25° u. des Gasstatus bei 0° K, die Bildungswärme (ausgehend von den Elementen) der Isomeren im fl. u. gasförmigen Zustand bei 25° u. der Gasstatus bei 0° K. Die Abhängigkeit des Energieinhalts dieser Moll. von der Struktur wird eingehend erörtert, unter Einschluß der höher u. niedriger sd. Formen der 1,3-Dimethylcyclohexane wie z. B. der cis- u. trans-Formen. (J. Res. nat. Bur. Standards 39. 173—75. Aug. 1947. Washington.)

ROSENDAHL. D 156

Walter H. Johnson, Edward J. Prosen und Frederick D. Rossini, *Verbrennungs- und Isomerisationswärmen der acht Alkylcyclohexane C₈H₁₆*. Vff. verbrennen die Stoffe bei 28° mit Pt-Widerstandsthermometern; Analyse durch Best. der CO-Menge. Sie rechnen auf WASHBURN-Bedingungen bei 25° um u. finden als Differenz die Isomerisationswärmen (vgl. nachst. Ref.) 4,1833 j = 1 cal₁₅. Die Stoffe sind fast rein. Die Verbrennungswärmen (kcal/Mol) betragen für Äthylcyclohexan 1248,23 ± 0,35; 1,1-Dimethylcyclohexan 1246,65 ± 0,43; cis-1,2-Dimethylcyclohexan 1248,31 ± 0,43; trans-1,2-Dimethylcyclohexan 1246,77 ± 0,44; cis-1,3-Dimethylcyclohexan 1245,66 ± 0,41; trans-1,3-Dimethylcyclohexan 1247,38 ± 0,41; cis-1,4-Dimethylcyclohexan 1247,40 ± 0,41; trans-1,4-Dimethylcyclohexan 1245,78 ± 0,41. (J. Res. nat. Bur. Standards 39. 49—52. Juli 1947. Washington.)

W. A. ROTH. D 156

John E. Kilpatrick, Helene G. Werner, Charles W. Beckett, Kenneth S. Pitzer und Frederick D. Rossini, *Wärmedaten, Gleichgewichtskonstanten und freie Bildungsenergien der Alkylcyclopentane und Alkylcyclohexane*. Die in dem vorst. Ref. u. in früheren Arbeiten angegebenen therm. Daten werden benutzt, um eine Reihe von thermodynam. Größen für den idealen Gaszustand bis zu hohen Temp. hinauf zu berechnen: Funktion des Wärmeinhalts u. der freien Energie, Entropie, Wärmeinhalt u. Molwärme, Bldg.-Wärme, freie Bldg.-Energie u. Gleichgew.-Konstante der Bldg., die freien Energien u. die Gleichgew.-Konstanten für Isomerisation, Ringbldg. u. Hydrierung. Die Gleichgew.-Konstanten bis zu hohen Temp. werden graph. wiedergegeben. Für das Gleichgew. zwischen Cyclohexan u. Methylcyclopentan im fl. Zustand liegen Vers.-Daten vor, die ziemlich gut mit den von den Vff. berechneten Werten übereinstimmen. (J. Res. nat. Bur. Standards 39. 523—43. Dez. 1947.)

W. A. ROTH. D 156

Rostislav Vichniewsky, *Über die Ionisationsphänomene, die die Entzündung von Kohlenwasserstoffgemischen von einer heißen Stelle aus begleiten*. Vf. beobachtete die

Lichterscheinungen bei der Zündung von KW-stoffgemischen in Explosionsmotoren. Er brachte in die Nähe der Explosionselektrode einen elektr. Heizdraht u. erhielt je nach der Art der Vorheizung verschied. Ionisationserscheinungen, die er photograph. festhielt. An Hand von vier Aufnahmen deutet Vf. die unter verschied. Bedingungen auftretenden Vorgänge im Gasgemisch (Abhängigkeit von der Temp., Dauer der Leuchterscheinungen usw.). (C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 225. 992—94. 24/11. 1947.)

ROEDER. D 157

T. Je. Pawlowskaja und N. M. Emanuel, *Die Entflammung von Gemischen von Acetaldehyd und Sauerstoff bei Zusatz von Acetylhydroperoxyd.* Die Oxydation von Acetaldehyd durch O₂ bei 190° erfolgt langsam. Wird aber das Gemisch nach einiger Zeit abgekühlt u. wieder erwärmt, so tritt Entflammung ein. Die Richtigkeit der Annahme, daß die Entflammung durch die Bldg. von Acetylhydroperoxyd während der Abkühlung erfolgt, wird dadurch bestätigt, daß die Entflammung auch eintritt, wenn man in das Gemisch von Acetaldehyd u. Sauerstoff eine Mischung von Hydroperoxyd u. Essigsäure bei 190° einbläst. (Доклады Академии Наук СССР [Ber. Akad. Wiss. UdSSR] [N. S.] 58. 1693—95. 11/12. 1947. Inst. für chem. Physik der Akad. der Wiss. der UdSSR, Labor. für die Kinetik von Zwischenprodukten.) v. ANTROPOFF. D 157

I. G. Michailow und A. M. Nishin, *Schallgeschwindigkeit in einigen organischen Flüssigkeiten und die Molekularkonstante von Rama Rao.* Die von RAMA RAO eingeführte Molekularkonstante $R = C^{1/3} \cdot M/d$ (C = Schallgeschwindigkeit, d = Dichte, M = Mol.-Gew.) hat sich als temperaturunabhängige additive Größe erwiesen, die für jede Bindung charakterist. ist. Ob dies auch für komplizierte Moll. gilt, wird von Vf. bei 28,92 kHz mit dem Ultraschallinterferometer untersucht. Bei einem aliph. Alkohol ergibt sich eine Depression der Konstanten R von 0,8—2,2% gegen den additiv errechneten Wert beim Übergang von dem n . zum sek. oder tert. Isomeren. Die im gleichen Sinn auftretende Änderung der Mol.-Refr. ist bekanntlich bei Moll. mit kompakter Atomanordnung, wie sie in tert. Isomeren vorliegt, mit einer Vergrößerung der innermol. bedingten Depression verbunden. Der Gang von R zeigt, daß dabei gleichzeitig eine Verringerung der zwischenmol. Kopplungskräfte vorliegt, die zu einer Verminderung der Schallgeschwindigkeit führt. Der absol. Betrag der gemessenen Konstante R weicht zum Teil deshalb erheblich von den additiv errechneten ab, weil RAMA RAO u. später LAGEMANN fehlerhafte Messungen der Schallgeschwindigkeit zur Berechnung ihrer Bindungszinkremente benutzt haben. Vf. finden z. B. für homologe n . aliph. Alkohole ein Inkrement von 189 statt 195. Weitere Verss. mit Zimtalkohol, Methylstyrylcarbinol, Äthylstyrylcarbinol, Anilin, Äthylanilin u. Diäthylanilin ergaben eine Differenz der Homologen von 181—189. Beim Übergang von dimerem Isobutylen in pentamerer fällt das Inkrement je CH₂-Gruppe von 185 auf 173. Die für die Depression der Konstanten R maßgebenden Struktureinfl. müssen noch genauer untersucht werden. (Доклады Академии Наук СССР [Ber. Akad. Wiss. UdSSR] [N. S.] 58. 1689—92. 11/12. 1947. Leningrad, Physikal. Inst.) SACHSE. D 159

Per Ekwall, *Über die Assoziationskolloide und ihre Fähigkeit, Fremdstoffe in Lösung zu bringen.* Zusammenfassender Vortrag: Anionen- u. kationenbildende u. nicht-ionogene Assoziationskolloide (AK); Äquivalentleitfähigkeit; Diffusionskoeff. u. Micellengröße; Lösungsvermögen der AK; Berechnung von Größe u. Bau der Kleinmicellen aus der Löslichkeitsbest.; Grenzkonz. u. krit. Konz.; verschied. Eigg. u. Verh. der Legg. von AK; Anwendungen. — 37 Literaturzitate. (Nord. Kemistmötet, Berättelse 6. 179—215. 25—29/8. 1947. Sep.) R. K. MÜLLER. D 162

Mario Milone und Francesco Ferrero, *Über die Beziehungen zwischen Oberflächenspannung und Kristallhabitus.* 2. Mitt. (1. vgl. C. 1947. E. 1443.) Der Kristallhabitus von NaCl (I) wird schon durch Spuren von strukturell oder morpholog. verschied. Beimengungen verändert, so daß es in gemischt kub.-oktaedr. oder in rein oktaedr. Form kristallisiert. Die gleichen Zusätze setzen auch die Oberflächenspannung (γ) von I-Lsgg. unter $\gamma = 60$ (Dyn/cm) herab. 30%ig. I-Lsg. mit 1% Harnstoff (II) hat noch $\gamma = 72$, mit 10% II $\gamma = 57$; die Kristalle von I:II = 3:1 sind oktaedrisch. Ähnlich wie II wirken menschlicher Urin, hydrolysierte Gelatine, 4% II + 1% α -Oximinobuttersäureäthylester ($\gamma = 47$), Rohrzuckermelasse, sehr stark Leonil S (Na-Salz eines Sulfonderiv. eines Naphthalin homologen), das schon in 0,1%ig. Lsg. (mit 30% NaCl $\gamma = 39$) oktaedr. I-Kristalle liefert, analog wirken KCl, NaJ u. NaBr. Oberflächenakt. Stoffe werden durch I ausgeflockt. (Gazz. chim. ital. 77. 348—52. Juli/Aug. 1947. Torino, Univ., Ist. di Chim.) R. K. MÜLLER. D 166

B. S. Srikantan, *Eine Bemerkung über die Bewegung von Campher auf Wasser.* Die Wrkg. von Temp. u. Druck auf die Bewegung von Campher auf W. wird diskutiert. (J. Indian chem. Soc. 24. 42—44. Jan. 1947. Rajahmundry, Govt. Arts Coll., and Guindy, Coll. of Enging., Chem. Labors.) WOLLWEBER. D 166

A. E. Bell und W. M. Madgin, *Viscositäten wässriger Lösungen von Aminosäuren mit einigen Leitfähigkeitswerten*. Die Dichten u. relativen Viscositäten (η) von *Glycin* (I) wurden bei 16 u. 40° für Konz. von 0,0025 bis 2mol. wss. Lsgg., von *Alanin* (II) von 0,01—0,2, von *Betainhydrochlorid* (III) von 0,01—0,1 u. von *Sulfanilsäure* (IV) von 0,0025—0,04mol. Lsgg. gemessen. Bei I u. II nimmt η mit wachsender Konz. linear zu, sie verhalten sich also wie Nichtelektrolyte (vgl. JONES u. TALLEY, J. Amer. chem. Soc. 55. [1933.] 624). η von III u. IV nimmt mit wachsender Konz. ebenfalls zu, die Zunahme ist aber bei größeren Konz. geringer als bei kleineren; sie verhalten sich demnach wie starke Elektrolyte. Einige Leitfähigkeitsmessungen unterstreichen diese Erkenntnisse (Einzelergebnisse s. Orig.). (J. chem. Soc. [London] 1947. 74—76. Jan. Newcastle upon Tyne, Durham Univ., Kings Coll. u. Bristol, Clifton Coll.)

LEHWALD. D 172

Fernand Charron, *Viscosität unter schnell veränderlichem Druck*. (Vgl. C. 1950. I. 846.) Unter Benutzung des vom Vf. in einer früheren Mitt. beschriebenen ballist. Viscosimeters wird die Viscosität von *Glycerin* u. einem Schmieröl bei Drucken bis zu 1000 Atm. untersucht. Die Viscosität unter dem Druck H ändert sich dabei nach der Beziehung: $\eta = \eta_H \cdot e^{a(p/H-1)}$, a ist eine Konstante, die für *Glycerin* den Wert 0,0006145 besitzt. Im Gegensatz zum *Glycerin* erreicht die Viscosität beim Schmieröl ihren dem hohen Druck entsprechenden Wert nicht sofort, so daß das Vorliegen einer Hysteresis vermutet wird. (C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 225. 919—21. 17/11. 1947.)

HENTSCHEL. D 172

B. K. Banerji, *Beziehung zwischen dem Brechungsindex und der Viscosität*. LAGEMANN verknüpft die MOTT SOUDERSche Viscositätsbeziehung mit der LORENTZ-LORENZschen Mol.-Refr. u. gelangt zu dem Schluß, daß die MOTT-SOUDERSche Viscositäts-Konstitutionskonstante etwa das 12fache der Mol.-Refr. beträgt. Es wird gezeigt, daß dies nur für aliphatic KW-stoffe zutrifft. Für eine Reihe von einfachen aromatischen KW-stoffen ist die Konstante etwa das 9,5fache der Molrefraktion. (Current Sci. 16. 283. Sept. 1947. Bangalore, Indian Inst. of Science, Dep. of General Chem.)

UMSTÄTTER. D 172

William C. Wake, *Die Theorie der Geschwindigkeitsprozesse und die Viscosität von langkettigen Verbindungen*. Es wird die EYRINGSche Theorie des viscosen Flusses auf die Viscosität von Paraffinkohlenwasserstoffen angewendet. Die hiernach für die „Geschwindigkeitsprozesse wichtigen Löcher“ in der Fl. werden aus der Differenz der Mol.-Voll. im fl. u. festen Zustand erhalten. Sie verringern die für den Fließvorgang notwendige Energie u. tragen daher wesentlich zu diesem bei. Zur Best. der Segmentgröße der „Fließ-Einheiten“ wurden die Aktivierungsenergien des Flusses in Abhängigkeit von der Zahl der Kettenatome dargestellt u. daraus die äquivalente Segmentgröße ermittelt. Sie ändert sich linear mit dem Log. der Gesamtzahl der C-Atome in der jeweiligen Verbindung. Zwischen der latenten Schmelzwärme u. Verdampfungswärme wird eine Näherungsbeziehung aufgestellt. (Trans. Faraday Soc. 43. 708—15. Nov./Dez. 1947.)

WALTER SCHULZE. D 173

J. Karle, *Der Beitrag beschränkter Rotation zu der Elektronenstreuung durch Gase*. Es werden Formeln hergeleitet, die den Beitrag der beschränkten Rotation zu der Intensität der Elektronenstreuung in den Dämpfen von *Äthan*, *Äthylen*, *Diphenyl* u. ihren Deriv. numer. erfassen. Die wahrscheinliche Verteilung des beschränkten Rotators um seine Rotationsachse wird in Termen der Schwellenhöhe V_0 ausgedrückt. Es war auf diesem Wege möglich, den Einfl. von Schwellen bekannter Höhen auf die Streudiagramme abzuschätzen bzw. auszuwerten. Diskutiert wird die Möglichkeit, auf Grund der Elektronenbeugungsdiagramme die Potentialschwelle zu berechnen. (J. chem. Physics 15. 202—07. April 1947. Washington, D. C., U. S. Naval Res. Labor.)

GOTTFRIED. D 182

B. Bak, *Geometrie der Methylchlorid- und Methylbromidmoleküle*. Die zwischen den intramol. Abständen u. Winkeln der Methylhalogenide u. den beiden hauptsächlichsten Trägheitsmomenten bestehenden Beziehungen werden zahlenmäßig berechnet. Aus den gefundenen Werten läßt sich schließen, daß die CH_3 -Gruppe von CH_3Cl u. CH_3Br viel „flacher“ als die des CH_4 ist. (Kgl. danske Vidensk. Selsk., math.-fysiske Medd. 24. Nr. 10. 1—7. 1947. Kopenhagen, Univ., Chem. Labor.)

WESLEY. D 182

K. F. Mattil und F. A. Norris, *Die Glyceridstruktur natürlicher Fette*. Krit. Betrachtungen über die in natürlichen Fetten zu erwartende Vielzahl von Glyceriden (bei n verschied. konstituierenden Fettsäuren sind theoret. n^3 Isomere, aber $1/2(n^3 + n^2)$ voneinander unterscheidbare Isomere zu erwarten) u. die von T. P. HILDITCH aufgestellten Gesetzmäßigkeiten der „even distribution“ (ED) u. der „random distribution“ (RD) der Fettsäuren auf die einzelnen Glyceride. Für ED wird der mathemat. Ausdruck $[S_3] = 3 ([S] - 66,7)$ abgeleitet, für RD $[S_3] = k[S]^3$, worin $[S_3]$ die mol. Konz.

der dreifach gesätt. Glyceride bedeutet u. [S] die mol. Konz. der gesätt. Fettsäuren. Der Vgl. der diese Gleichungen darstellenden Kurven mit den bei einer Reihe von Fetten experimentell ermittelten Gehh. an dreifach gesätt. Glyceriden lehrt, daß bei tier. Fetten die RD der gesätt. Fettsäuren auf die gesätt. Glyceride im wesentlichen zutrifft; die Gesetzmäßigkeit der ED aber ist bei keiner Klasse von Fetten zutreffend; wenn Samenfette dieser Regel in gewissen Bereichen annähernd entsprechen, dann handelt es sich nur um scheinbare Übereinstimmung mit dieser Hypothese. (Science [New York] 105. 257—59. 7/3. 1947. Chicago, Ill., Swift & Co.) TAUFFEL. D 182

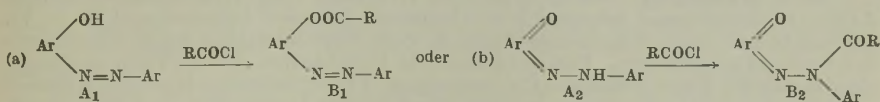
Daniel Voigt, *Magneto-optische Bestimmung der Struktur des Thiocyan-Ions*. Zur Entscheidung der Frage, ob das Ion CNS⁻ in Lsg. der Struktur der Thiocyanäure (Rhodanwasserstoff) N≡C—S—H oder der Isothiocyanäure S=C=N—H entspricht, wurde das magnet. Rotationsvermögen (Faraday-Effekt) von wss. Lsgg. des Na-, K-, NH₄- u. Ba-Salzes gemessen. Zieht man von den erhaltenen Werten die Inkremente der Kationen ab, so erhält man Werte, die sehr genau den Werten der Isothiocyanäureester (Senföle) entsprechen, wenn man die Inkremente für die Alkylreste abzieht. Nennenswerte Beträge der Form N≡C—S⁻ können somit im CNS⁻-Ion nicht vorhanden sein. (C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 225. 1151—52. 10/12. 1947.

W. KLEMM. D 182

Luis Condal Bosch, *Theorie der Orientierung im Benzolkern*. Zusammenfassende Darst. der von INGOLD in mehreren Arbeiten im J. chem. Soc. [London] von 1925 bis 1930 (vgl. C. 1925. I. 2486, C. 1925. II. 396 u. später) veröffentlichten Theorie des alternierenden Effekts in C-Ketten. (Afinidad [3] 24. 1—14. Jan./Febr. 1947.)

v. DECHEND. D 182

P. Ramart-Lucas, T. Guilmarth und M. Martynoff, *Struktur der acylierten Derivate von Azofarbstoffen nach ihren Absorptionsspektren. Naphthalinreihe*. (Vgl. C. 1944. II. 521; C. 1946. II. 2138.) Da bei früheren rein chem. Unterss. zur Konst.-Ermittlung acylierter o-Oxyazoverbb. der Naphthalinreihe nicht mit Sicherheit die Frage entschieden werden konnte, ob diese Körper in Form der Acyloxyazoverbb. (B₁) oder der isomeren N-Acylhydrazone der Naphthochinone (B₂) vorliegen, versuchen Vff. die Klärung auf spektralanalyt. Wege. Sie untersuchen folgende Systeme: 1. Derivv. des 4-Oxy-1-benzolazonaphthalins (I): 1-Benzolazonaphthalin (II), 4-Acetoxy-1-benzolazonaphthalin (III), 4-Benzoyloxy-1-benzolazonaphthalin (IV), N-Methylphenylhydrazon des Naphthochinons-(1.4) (V), N-Acetylphenylhydrazon des Naphthochinons-(1.4) (VI), N-Benzoylphenylhydrazon des Naphthochinons-(1.4) (VII); 2. Derivv. des 2-Oxy-1-benzolazonaphthalins (VIII): 2-Acetoxy-1-benzolazonaphthalin (VIII), 2-Benzoyloxy-5-chlor-6-oxy-1-benzolazonaphthalin (IX), Phenylhydrazon-(I) des 5-Chlor-6-oxy-naphthochinons-(1.2) (X), Phenylhydrazon-(I) des 5-Chlor-6-benzoyloxy-naphthochinons-(1.2) (XI); 3. Derivv. des 1-Oxy-2-benzolazonaphthalins (XII): 2-Benzolazonaphthalin (XIII), 1-Acetoxy-2-benzolazonaphthalin (XIV), 2'-Acetoxy-5'-tert.-butyl-2-benzolazonaphthalin. — Die gelösten Azostoffe besitzen in Absorption zwei Banden, die sich hinsichtlich ihrer Lage u. Höhe sehr wohl von denen der N-substituierten chinoiden Verb. unterscheiden, so daß hier Schlüsse auf die Konst. der Stoffe oder die Lage von Tautomeriegleichgewichten möglich sind. Wie in der Bzl.-Reihe weisen auch in der Naphthalinreihe alle acylierten Oxyazoverbb. weitgehend die Struktur der Oxyazoester B₂ auf. Da die gleichen Körper durch Kondensation der o-Naphthochinone mit den entsprechenden Acylphenylhydrazinen (nicht in 1.4-Reihe) entstehen, liegt bei den o-Verbb. ein sich spontan einstellendes Gleichgew. B₁ ⇌ B₂ vor. Offen bleibt hierbei, ob die Acylierung nach Schema (a) oder (b) erfolgt, da auch für die Verb. A in ähnlicher Weise A₁ ⇌ A₂ gilt. Dieses liegt für die Naphthalinreihe nicht wie bei der Bzl.-Reihe auf der A₁-Seite, sondern prakt. bei A₂. Es kann also die Rk. einmal nach (b) verlaufen, indem sich nachträglich B₂ in B₁ isomerisiert; es ist aber andererseits auch möglich, daß Rk. (a) viel schneller als (b) abläuft, wobei die Nachlieferung an A₁ durch die genügend schnelle



Einstellung des durch die Acylierung gestörten Gleichgewichts A₂ ⇌ A₁ gewährleistet wird. — Die Rkk. des aus 1.5-Dichlor-aminaphthochinon (XV) u. Benzoylphenylhydrazin (XVI) erhaltenen IX (Azoform), die ebenso wie die Konst. von IX in der Literatur bisher umstritten waren, werden im folgenden Sinne geklärt: Das Hydrolyseprod. von IX ist X (chinoide Hydrazonform), beide, IX u. X, gehen durch Benzoylierung in den chinoiden Monoester XI über; aus IX entsteht dabei (entgegen WILLSTÄTTER

u. PARNAS [1907]) nur intermediär das Dibenzoylderiv. (2,6-Dibenzoyldioxy-5-chlor-1-benzolazonaphthalin), das sogleich zu XI hydrolysiert.

Versuche: III, aus Essigsäureanhydrid (XVII), wasserfreiem Na-Acetat u. I, rote Nadeln aus A.; F. 128°. — IV, aus I u. Benzoylchlorid (XVIII) in Pyridin bei n. Temp., orangefarbene Kristalle aus A.; F. 115°. — V, C₁₈H₁₄O₂N₂, durch Kondensation von α -Naphthochinon (XIX) mit α -Acetylphenylhydrazin, gelbe Kristalle aus A., leicht lösl. in A., Bzl., Ae., Aceton u. Essigsäure, in konz. H₂SO₄ orange; unlösl. in PAe. u. Cyclohexan, F. 189°. — VI, aus XIX u. Sulfat von XVI in A.; gelbbraune Kristalle aus Bzl.; F. 161—162°. — VIII, durch Einw. von VII auf XVII in Pyridin, orangefarbene Schuppen aus A.; F. 117°. — IX aus XV u. XVI in Essigsäure, orangefarbene Kristalle, F. 198°. — X durch Hydrolyse von IX, rotbraune mkr. Nadeln; F. 224—226°. — XI, C₂₂H₁₅O₃N₂Cl, aus IX, C₂H₅ONa u. XVIII, kupferfarbene kleine Kristalle, wenig lösl. in Ae., wenig in A. u. Essigsäure, lösl. in Bzl.; F. 208—209°. Nach Red. mit Zn in Essigsäure kann im W.-Dampfdestillat Anilin (mit NaClO), im Rückstand dagegen kein Benzanilid nachgewiesen werden. — XIV, durch Behandlung von XII mit XVII, rote Nadeln; F. 121°. — II, aus 4-Amino-1-benzolazonaphthalin u. NaNO₂ in alkoh. H₂SO₄, rote Blättchen aus A.; F. 69°. — XIII, aus β -Naphthylamin, Nitrobenzol u. Na₂CO₃, orangefarbene Nadeln, aus A.; F. 84°. (Bull. Soc. chim. France, Mém. [5] 14. 415—24. Mai/Juni 1947.) G. WOLFF. D 182

S. V. Anantakrishnan, Der Mills-Nixon-Effekt. Vf. stellt die bisherigen Arbeiten über den MILLS-NIXON-Effekt (Fixierung von Doppelbindungen im arom. Kern in Hydrinden (I) u. anderen arom. Systemen) zusammen. Krit. Überblick der Unterss. ergibt: Der Mechanismus der Rkk., die bisher zum Nachweis des Effekts durchgeführt wurden, ist entweder ungeklärt, so daß klare Folgerungen nicht gezogen werden können (Ozonolyse, CLAISEN-Umlagerung, FRIESSsche Verschiebung, GATTERMANN-Rk., Kuppelung mit Diazoverbb., Kondensationsrkk.), oder die Rkk. verlaufen über einen Zwischenzustand, in dem polare Resonanzformen der Moll. eine Rolle spielen, Rückschlüsse auf den Grundzustand der Moll. sind daher zweifelhaft (Bromierung, Nitrierung). Physikal. Messungen (Dipolmomente, Dissoziationskonstanten von Säuren, Redoxpotentiale u. Atomabstände) lassen wenig Schlüsse auf die Existenz des Effektes zu, die 2 Mol.-Berechnungen von I nach verschied. Methoden führen zu widersprechenden Ergebnissen, kinet. Unterss. sind wenig erfolgversprechend. Im ganzen kann gesagt werden, daß bisher keine sicheren Aussagen für oder wider den Effekt gemacht werden konnten. (Current Sci. 16. 141—44. Mai 1947.) KRESZE. D 182

J. Monteath Robertson, Bindungslängen in aromatischen Kohlenwasserstoffen. (Vgl. C. 1948. E. 193.) Zusammenfassender Überblick. Bes. besprochen werden die Bindungslängen in Pyren, 1,2,5,6-Dibenzanthracen u. Coronen. (Proc. XI. int. Congr. pure appl. Chem., London 1. 597—607. 1947.) GOTTFRIED. D 182

Jean Guy und Jean Paris, Die sterische Hinderung in der Reihe der Iminoester. Mit Hilfe der graph. Darst. von Moll. in ihren verschied. mesomeren Grenzzuständen unter Berücksichtigung der Atomgrößen u. -abstände ist in einfacher Weise eine Möglichkeit gegeben, vorherzusagen, ob Rkk. infolge ster. Hinderung nicht möglich sind. Diese Meth. erspart oft zeitraubende chem. Versuche. Sie wird am Beispiel der Rk. von o-Cyanphenylsulfamid u. absol. A. zu o-Sulfamidoiminobenzoessäureäthylester u. einigen ähnlichen Verbb. demonstriert. (Bull. Soc. chim. France, Mém. [5] 14. 406—08. Mai/Juni 1947. Paris, Fac. de Pharm., Labor. de Pharm. chim.) LEHWALD. D 182

L. Bateman, Bildung von Koordinationsbindung durch Olefine. Gegenüber den Ausführungen von WALSH (Nature [London] 159. [1947.] 165) wird darauf hingewiesen, daß ein im wesentlichen gleicher Gesichtspunkt in bezug auf die Theorie der Bldg. von Koordinationsbindung durch Olefine schon von WINSTEIN u. LUCAS (C. 1939. I. 1741) eingenommen wurde. (Nature [London] 160. 56. 12/7. 1947. Welwyn Garden City, Herts.) BEHRLE. D 182

Maria Brandstätter, Isopolymorphie bei 1,2,4-Chlor- und 1,2,4-Bromdinitrobenzol. 1-Chlor-2,4-dinitrobenzol besitzt 7 Modifikationen, 1-Brom-2,4-dinitrobenzol 5. — Vf. untersucht mittels der Mikromethoden von KOFLER die Mischbarkeit der Modifikationen der beiden Verbindungen. Fast jede instabile Modifikation der Br-Verb. entspricht einer instabilen Modifikation der Cl-Verbindung. Vier vollständige Mischkristallreihen werden festgestellt; zwei weitere konnten wegen rascher Umwandlung in höher schmelzende Mischkristalle nicht vollständig untersucht werden. Das Syst. weist einen bisher nicht beobachteten hohen Grad von Isopolymorphie auf. (Mh. Chem. 76. 350—54. Mai 1947. Innsbruck, Univ., Pharmakognost. Inst.) L. LORENZ. D 190

W. G. Perdok, Die Kristallstruktur der kubischen Modifikation von organischen Verbindungen mit kugelförmigen Molekeln. Vf. nimmt Bezug auf eine Bemerkung von BRANDENBERGER (vgl. C. 1948. II. 14) über die röntgenograph. Best. der Kristall-

symmetrie u. Eigensymmetrie des Mol. von *Chinucidin* durch NOWACKI (vgl. C. 1946. I. 26), von der BRANDENBERGER annimmt, daß die von NOWACKI angewandte Schlußweise nur eine unter mehreren, an sich zunächst völlig gleichberechtigten, darstellt. Vf. weist darauf hin, daß bei dieser Klasse von Verbb. eine Reihe weiterer Tatsachen außer den bloßen Befunden des Röntgeninterferenzvers. an der Hochtemp.-Modifikation für die Bewegungsfreiheit des Mol. sprechen. Da der Röntgenbefund sehr oft keine eindeutigen Schlußfolgerungen erlaubt, sollte man die röntgenograph. Unters. der Verbb. durch eine allseitige physikal.-chem. Unters. ergänzen. Die wichtigsten Tatsachen, welche die Orientierungsfreiheit dieses Mol. wahrscheinlich machen, sind folgende: 1. Die Schmelzentropien sind sehr niedrig im Vgl. mit „normalen“ Verbb., während die Entropien beim Übergang von der anisotropen in die kub. Phase die Größenordnung 5—10 cal/g pro Mol. aufweisen. Die totale Entropie der Umwandlungen anisotrop-kub. u. kub.-fl. ist ebenso groß wie die Schmelzentropie „normaler“ Moll. u. es liegt daher nahe, den Übergang anisotrop-kub. als eine Transformation zu betrachten, bei der die kugelförmigen Moll. eine Orientierungsfreiheit bekommen, welche mit derjenigen der fl. Phase vergleichbar ist. 2. Diese Ansicht wird durch elektr. Messungen an kugelförmigen, polaren Moll. bestätigt. 3. Auch die Plastizität der kub. Modifikation weist auf stark herabgesetzte zwischenmol. Kräfte hin. (Helv. chim. Acta. 30. 1782—83. 15/10. 1947. Groningen, Univ., Kristallograph. Inst.)

GOTTFRIED. D 195

Rafaël Candel-Vila, *Bemerkung über die Kristalle der Molekülverbindung Benzophenon-Diphenylamin*. Kristallograph. Messungen an äquimol. Mischkristallen aus Benzophenon u. Diphenylamin ergeben eine monokline Struktur mit wahrscheinlich dodekaedr. Orientierung (nach FÉDOROFF). (Bull. Soc. franç. Minéralog. 70. 206—14. Juli/Dez. 1947. Toulouse, Fac. des Sciences, Labor. de Minéral.) H. C. WOLF. D 195

J. F. Hyde, L. K. Frevel, H. S. Nutting, P. S. Petrie und **M. A. Purcell**, *Cyclodiphenylsiloxane*. Die Cyclodiphenylsiloxane $[(C_6H_5)_2SiO]_3$, F. 188° u. $[(C_6H_5)_2SiO]_4$, F. 201°, bilden bei der Kristallisation polymorphe Modifikationen. Das Trimere existiert in 2 Formen: orthorhomb., D₂-222 (**Ia**); triklin. C₁-1 (**Ib**); gemeinsamer F. 188° (ohne Depression des Gemischs). Beide Formen krist. nebeneinander aus Essigester. Schmelze von **Ia** ergibt beim Abkühlen **Ib**. Das Tetramere krist. aus Bzl.: triklin. C₁-1 (**IIa**); monoklin. C_{2h}-21 m (**IIb**); gemeinsamer F. 200—201° (ohne Misch.F.-Depression). Eine instabile Form (**IIc**), F. 188°, geht bei Zimmertemp. in wenigen Std. in **IIa** über. Umgekehrt wird **IIa** in **IIc** umgewandelt durch langsame Abkühlung der Schmelze oder ca. 1std. Erwärmen der Kristalle auf 100°. Gemische von **IIa** u. **IIc** schm. entweder im Bereich 188—201° oder auch scharf bei dazwischenliegenden Temperaturen. Auch durch langsames Abkühlen von **IIb** (geschmolzen) wird **IIc** erhalten, aber nicht daraus durch Tempern bei 100°. — Eine weitere monokline Modifikation der Zus. $2[(C_6H_5)_2SiO]_4 \cdot C_6H_6$, C₂-2, wird in langen durchsichtigen Kristallen erhalten, die in der Mutterlauge oder in engen geschlossenen Gefäßen stabil ist u. sich bei langsamer Abgabe des Bzl. unter Erhaltung von Größe u. Kristallform, aber Trübung, in ein polykrist. **IIa** umlagert. Gleicher Effekt beim Pulverisieren. Bei 100° im Vakuum erfolgt Umlagerung unter Zerfall des Kristalles zu **IIc**. Röntgenanalysen (LAUE- u. Drehkristall-Aufn.) von **IIb** liefern für die Elementarzelle eine Größe von 15,83 ~ 16 monomeren Einheiten. Aus dem Vgl. mit kryoskop. Daten folgt für **IIb** die Konst. eines Tetrameren. Tri- u. Tetrameres bilden in äquimol. Mengen ein Eutektikum vom F. 164—165°. In dem durch Zusammenschmelzen bei 220° erhaltenen Gemisch lag die Form **IIc** des Tetrameren vor. Es ist möglich, daß aus einer Lsg. des Tri- u. Tetrameren eine andere Kristallform des letzteren erhalten wird, dessen Eutektikum dann auch ein anderer F. zukäme. Kryoskop. Mol.-Gew.-Bestimmungen in Bzl. ergaben stets zu niedrige Werte. Eine Kontrolle der kryoskop. Konstanten mit $[(C_6H_5)_2CH_3 \cdot Si]_2O$, F. 51—52°, ergab 58,4 statt 51,2. Mit dieser Korrektur stehen die gefundenen Werte in guter Übereinstimmung mit den berechneten. — Die Ergebnisse vorliegender Arbeit werden mit den Resultaten von SCIPPING u. ROBISON [1914] u. BURKHARD, DECKER u. HARKER (C. 1946, II. 1382) u. a. verglichen. (J. Amer. chem. Soc. 69. 488—92. März 1947. Corning Glass Works u. Dow Chemical Co.)

OELERICH. D 195

B. Ottar, *Die Struktur von 1,2-Epoxy-cyclohexan. Eine Elektronenbeugungsuntersuchung nach der Methode des rotierenden Sektors*. Die Mol.-Struktur von 1,2-Epoxy-cyclohexan, C₆H₁₀O, wird durch Elektronenbeugung des Dampfes mit Hilfe der Meth. des rotierenden Sektors untersucht. Dabei zeigt sich, daß der Sechsering eine Art deformierter „Treppen“-Form hat. Die 4 C-Atome, die dem O-Atom am nächsten sind, liegen in einer Ebene. Von den beiden übrigen befindet sich eins oberhalb u. eins unterhalb dieser Ebene. Atomabstände: C₁—C₂ = 1,54 Å; O—C₁ = O—C₆ = 1,42 Å; O—C₂ = O—C₅ = 2,51 Å; O—C₃ = 3,01 Å; O—C₄ = 3,35 Å; Valenzwinkel: C₆—C₁

—C₂ = C₁—C₆—C₅ = 118,5°; C₁—C₂—C₃ = C₆—C₅—C₄ = 116,0°; O—C₁—C₂ = O—C₆—C₅ = 115,5°. Die beiden übrigen C—C—C-Winkel betragen 109,5°. Die Struktur des Sechserings hat große Ähnlichkeit mit der des Cyclohexenrings, bei dem der Abstand C₁—C₆ etwa 1,34 Å beträgt u. die 4 Atome C₁, C₂, C₅ u. C₆ notwendig in der gleichen Ebene liegen. (Acta chem. scand. 1. 283—90. 1947. Blindern-Oslo, Univ., Kjem. Inst.)

B. REUTER. D 195

R. Macy, G. N. Jarman, A. Morrison und E. Emmet Reid, *Die Polysulfide im Levinstein-Senfgas*. Das Verf. besteht in der Rk. von Äthylen (I) u. S₂Cl₂: 2CH₂ = CH₂ + S₂Cl₂ → ClCH₂CH₂SCH₂CH₂Cl + S. Man nahm an, daß der überschüssige S in koll. Suspension vorliege, da, wenn er ausgefällt wurde, nur eine sehr kleine Änderung im Gefrierpunkt eintrat. Systemat. Unters., bes. durch Mol.-Dest., ergab aber, daß dieser S polysulfidartig gebunden vorliegt. Es wurden p-Dithian, ferner Polysulfide der Zus. HS₂, HS₄, HS_{4,5}, HS₁₂ (H = Dichlordiäthylsulfid) usw. isoliert. — Da S-Monochlorid allg. als Gleichgewichtsgemisch folgender Art aufgefaßt wird: S + SCl₂ (III) ⇌ Cl—S—Cl

(II) ⇌ ClS—S—Cl, kann I zu folgenden Prodd. reagieren: a. Cl(CH₂)₂S(CH₂)₂Cl; b. Cl(CH₂)₂S(CH₂)₂Cl; c. Cl(CH₂)₂S—S(CH₂)₂Cl. Da nun sowohl S-abgebende als auch S-aufnehmende

Sulfide vorliegen, ist die Entstehung von Polysulfiden, z. B. von S₅(CH₂CH₂Cl)₂ aus b. u. c. möglich. Wird das Gleichgewicht, etwa durch Erwärmen, zugunsten von II verschoben, so wird ein größerer Anteil a gebildet u. mehr S durch b abgegeben, als durch c aufgenommen werden kann, d. h. es tritt Ausfällung auf. Könnte III zugegeben werden, so würde die Absorption von I fortfahren, ohne daß sich viel a bildet, da dieses sich unter S-Aufnahme zu „statist.“ Polysulfiden umsetzen könnte. Vgl. hierzu die Bldg. von Thiokol u. die leichte Abspaltbarkeit von S durch Behandlung mit Alkalisulfid bei 70° usw. — Bei Lagerung, auch über Jahre hinweg, scheiden sich maximal ca. 6,7% S ab. — Ein LEVINSTEIN-Prod., das zu 72,5% aus Dichlordiäthylsulfid besteht u. einen F. von 9,05° hat, enthält, wie aus dem RAOULTSchen Gesetz berechnet wurde, eine Verunreinigung vom durchschnittlichen Mol.-Gew. 351 (HS₇). — Unter trop. Bedingungen erfolgt in Stahlbehältern rasche Zers.; gegen Al ist das Prod. völlig haltbar. — Wird die Zers. in Stahlgefäßen so weit getrieben, daß bei der Dest. nur noch sehr wenig reines a gefunden wird, so ist die blasenziehende Wrkg. des Materials noch größer als die der Ausgangssubstanz. Die teerigen Zers.-Prodd. scheinen sehr wirksame höhere Homologe von a zu enthalten. (Science [New York] 106. 355—59. 17/10. 1947. Edgewood Arsenal, Md., Chem. Corps Technical Command.)

DONLE. D 221

G. Sevens, *Über Keto-Enolautomerie*. Am Beispiel des Acetessigsäure-(I) u. des Thioacetessigsäureäthylesters (II) werden die Methoden zur Best. der Lage des Keto-Enolgleichgewichtes besprochen. Der Einfl. des Lösungsm., der Konz., der Löslichkeit auf die Gleichgewichtslage u. die Geschwindigkeit der Gleichgewichtseinstellung bei I werden übersichtlich diskutiert. Das Verh. von I u. II wird auf theoret. Grundlage kurz verglichen. (Meded. vlaamsche chem. Vereen. 9. 121—35. Juni 1947. Leuven, Univ.)

HELMUTH BERTSCH. D 221

Alexandre B. Lindenberg und Odile Lemaigen, *Die Empfindlichkeit der Verdrängung von Methylketonen durch Natriumchlorid in verdünnter Lösung*. Ausgehend von Vers. über die Verteilung aliph. Alkohole zwischen dem Gewässwasser von Fischen u. dem umgebenden Wasser erhärten Vff. mit einer Reihe homologer Methylketone die Regel, daß die Empfindlichkeit der Verdrängung dieser organ. Substanzen durch neutrale Salze mit ihrer Molekülgröße zunimmt. Gemessen wurden die Verteilungskoeff. von Dimethyl-, Methyläthyl-, Methylpropylketon zwischen CCl₄ u. W. sowie CCl₄ u. einer 3nNaCl-Lösung. Der Quotient der beiden Verteilungskoeff. nimmt mit der Größe der Ketonmoleküle zu. Dividiert man den Quotienten durch die Mol.-Refr., so ergibt sich für alle Ketone ein Wert, der nur gering um 0,12 schwankt. Diesen Wert bezeichnen Vff. als Maß für die Empfindlichkeit der molekularen Verdrängung. (C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 225. 1153—54. 10/12. 1947.)

v. SCHIESL. D 221

Anil Bhusan Biswas, *Physikalisch-chemische Untersuchung der Komplexbildung zwischen Molybdän- und Weinsäure*. 4. Mitt. Photochemische Reduktion der Molybdänsäure in Gegenwart von d-Weinsäure und der Einfluß der Reduktion auf die optische Drehung. (3. vgl. J. Indian chem. Soc. 23. [1946.] 257; 5. vgl. C. 1947. E. 1236.) Vff. untersucht die Kinetik der photochem. Red. von Molybdänsäure (I) in Ggw. von d-Weinsäure (II) u. bestimmt die Quantenausbeute des Prozesses. Während im Dunkeln erst nach etlichen Tagen Anzeichen einer sehr geringen Red. sich zeigen, wird sie durch UV-Licht sofort eingeleitet. Die Rk.-Geschwindigkeit in Abhängigkeit der Konz. an I u. II wird gemessen. Sie ist am größten, wenn I u. II in äquimol. Mengen vorliegen.

Wenn $I > II$, ist die Farbe des Red.-Prod. blau, wenn $II > I$, gelb. Oberhalb eines pH von 5,0 wird die Rk.-Geschwindigkeit schnell verschwindend klein. Die Quantenausbeute ist in allen Fällen 0,5 oder weniger. Ein meßbarer Einfl. auf die opt. Drehung als Folge der Red. kann nicht festgestellt werden, d. h. durch die Red. kann der Komplex nur unwesentlich verändert werden u. zerfällt nicht in seine Komponenten. Die Ergebnisse werden diskutiert. (J. Indian chem. Soc. 24. 103—08. März 1947. Bangalore, Indian Inst. of Sci., Dep. of Pure and Appl. Chem.) NIEMITZ. D 223

D. R. Lemin und T. Vickerstaff, Die Aggregation von Direktfarbstoffen und Methyleneblau 2B in wäßriger Lösung. Die Aggregatbildung von Farbstoffen u. Farbstoffgemischen in wss. Lsg. ist mit Hilfe von Absorptionsspektren untersucht worden. Im allg. sind die Messungen nicht genau genug, um aus ihnen den Assoziationsgrad ableiten zu können. Bei den Gemischen „Durazol Rot 2B“ u. „Chlorazol Blau FF“ konnte eine bimolekulare Assoziation nachgewiesen werden. Für die Assoziation bei 20° ist $\Delta G = 6,8$ kcal, $\Delta H = -7,3$ kcal u. $\Delta S = -1,8$ cal/°C. In der Assoziation von „Methyleneblau 2B“ sind wahrscheinlich mehr als 2 Moll. vorhanden. (Trans. Faraday Soc. 43. 491—502. Aug./Sept. 1947. Manchester, Blackley, Imp. Chemical Industries Ltd.) v. SCHIESZL. D 223

H. O. Dickinson, Die Aggregation von Cyaninfarbstoffen in wäßriger Lösung. Die Absorption u. photograph. Sensibilisierungs-Eigg. von 2-Äthyl-2-methylpseudocyaninchlorid u. „Isoquinolin Rot“ sind untersucht worden. Der Assoziationsgrad der beiden Farbstoffe in wss. Lsg. ist durch Messung des osmot. Druckes an Kolloidmembranen u. der elektr. Leitfähigkeit bestimmt worden. Die Sensibilisierungs-Eigg. werden mit dem Umfang der Aggregate in Zusammenhang gebracht. Vf. vermutet, daß eine ebene Anordnung der Atome im Mol. die photograph. Empfindlichkeit erhöht. (Trans. Faraday Soc. 43. 486—91. Aug./Sept. 1947. Essex, Ilford Ltd.) v. SCHIESZL. D 223

R. Macy und B. Gehauf, Olivenöl als Lösungsmittel für bestimmte organische Dämpfe. Für bestimmte Toxizitätsunters. wurde Olivenöl (I-Pompeianbrand olive oil) als Modellsbstanz für die Körperfette verwendet, um die Löslichkeit von Chlf. u. Nitromethan (II) darin u. die Gültigkeit des HENRYschen Gesetzes für diese Fälle festzustellen. Hierzu wurde trockene Luft durch die organ. Fl. u. danach durch I bei 20° geblasen. Sättigung von I war nach 11—14 Std. eingetreten. Chlf. zeigt eine übernormale Löslichkeit. Die Löslichkeit von II in I bei verschied. Tempp. beträgt (in g/100 g Lsg.): 9,31 (3,0°), 10,79 (17,1°), 11,94 (24,5°), 14,65 (41,2°); von II in W.: 9,32 (0,7°), 10,39 (15,8°), 11,29 (25,7°), 13,17 (40,5°). Das Syst. I—II, mit II als Lösungsm. folgt bis 0,2 Molenbruch ziemlich genau dem RAOULTschen Gesetz. Bei höheren Konz. zeigt II eine unternormale Löslichkeit. I u. II bilden bei 20° ein Zweiflüssigkeitssystem, wenn der Molenbruch von II den Wert 0,67 erreicht. Verd. Lsgg. mit II als Gelöstem folgen dem HENRYschen Gesetz soweit, wie das RAOULTsche gilt. Bei Chlf. als Gelöstem waren die verwendeten Konz. nicht niedrig genug, um feststellen zu können, ob das Verhältnis der Konz. in der Ölphase zum Druck in der Dampfphase bei verd. Lsgg. konstant bleibt. (Science [New York] 106. 274—75. 19/9. 1947. Maryland, Edgewood Arsenal.)

PETTERS. D 224

W. P. Blidin, Polytherme des ternären Systems Harnstoff-Kaliumsulfat-Wasser. Da Harnstoff als Bestandteil kombinierter Düngemittel verwendet wird u. K-Salze stets im Boden vorhanden sind, wird das Verh. des tern. Syst. Harnstoff (I)—K₂SO₄ (II)—H₂O von 25° bis zur Erstarrung des Gemisches untersucht. Es werden 4 MeBreihen durchgeführt: a) zu 20% I u. 80% W. werden 0—8,1 (Gew.-%) II zugesetzt, b) zu 35% I u. 65% W. 0—6,1 II, c) zu 40% I u. 60% W. 0—6,0 II u. d) zu 5% II u. 95% W. 0—32,5 I, u. der bei einer bestimmten Temp. auftretende Bodenkörper identifiziert. Bei a) fällt beim Abkühlen bei Zusatz bis zu 5,3% II Eis, bei 6,1% II Eis u. II u. bei höherem II-Geh. nur II, bei b) bis 3,2% II I, bis 4,9% II I u. II u. darüber nur II aus, c) ist ähnlich b), bei d) tritt bis zu 20% I Eis, bei 31,1% I Eis u. I u. bei höherem I-Geh. nur I als Bodenkörper auf. Die Temp., bei der Keimbldg. beobachtet wird, steigt nicht stetig mit dem Salzzusatz bei b) u. c) (Knickpunkt bei 4,9 bzw. 5,2% II) u. fällt bei a) u. d) bis zur Erreichung des Abscheidungspunktes des bin. Gemisches, um danach wieder anzusteigen. Nach den Versuchsergebnissen beeinflußt ein II-Zusatz die Löslichkeit von I kaum. Der eutekt. Punkt des Gemisches aus 31,2% I u. 4,9% II liegt bei —13°. (Журнал Общей Химии [J. allg. Chem.] 17 (79). 1381—84. Aug. 1947. Rostow, Maschinenbauinst.)

WEISKE. D 224

Tzu-Ching Huang, Lucy Ju-Yung Chu und Shu-Tang Han, Salzeffekte und Löslichkeiten von m-Nitrobenzoesäure in Wasser. Vff. bestimmen die Löslichkeiten von m-Nitrobenzoesäure (I) in W. bei 25° unter Zusatz von KCl, NaCl, KBr u. KNO₃, um Material zur Prüfung der Theorie des Aussalzeffekts von DEBYE zu bekommen. KCl u. NaCl geben eine Erniedrigung der Löslichkeit gegenüber reinem W., KBr u. KNO₃ eine Erhöhung der Löslichkeit. Als Aktivitätskoeff. f wird das Verhältnis der Gesamtlöslichkeit

(= Ionen + undissozierter Anteil) von I in reinem W. zu derjenigen in der Salzlg. definiert. $\log f$ sowie $1/f$ sind nahezu geradlinig von der Salzkonz. abhängig, wie dies nach der DEBYESchen Theorie auch sein sollte. Gemessene Salzkonz. bis etwa 1,5 Mol/Liter. (Sci. Rep. nat. Tsing Hua Univ., Ser. A 4. 268—77. Okt. 1947. Peiping, Nat. Tsing Hua Univ., Dep. of Chem.)

WERNER SCHULZE. D 224

R. A. Reck, H. J. Harwood und A. W. Ralston, *Löslichkeiten von Dodecyl- und Octadecyltrimethylammoniumchlorid in organischen Lösungsmitteln*. Nach den Unters. der Vff. sind die beiden Verbb. in polaren Lösungsmitteln stärker lösl. als in nichtpolaren; doch ist eine definierbare Beziehung zwischen ihrer Löslichkeit u. der Polarität der Lösungsmittel nicht erkennbar. — Vom *Dodecyltrimethylammoniumchlorid* lösen sich in 100 g CCl_4 1 g bei 30°, 34 g bei 40° u. 102 g bei 45°. In 100 g Methanol lösen sich 16 g bei -40°, 31 g bei -30°, 35 g bei -20°, 83 g bei -10°, 114 g bei 0°, 146 g bei 10°, 180 g bei 20° u. 226 g bei 30°. In 100 g Aceton lösen sich 3 g bei 30°, 10 g bei 40°, 42 g bei 50°, 92 g bei 55° u. 111 g bei 56,5°. In 100 g Acetonitril lösen sich 5 g bei 0°, 11 g bei 10°, 18 g bei 20°, 33 g bei 30° u. 81 g bei 40°. In Hexan lösen sich 0,2%, in Cyclohexan 0,3%, in Bzl. 0,5% u. in Essigester 0,4%. — Vom *Octadecyltrimethylammoniumchlorid* lösen sich in 100 g CCl_4 0,5 g bei 55°, 5 g bei 60° u. 36 g bei 65°. In 100 g Chlf. lösen sich etwa 24 g bei 0°, etwa 45 g bei 20° u. etwa 100 g bei 40°. In 100 g Methanol lösen sich 6 g bei -10°, 15 g bei 0°, 32 g bei 10°, 72 g bei 20°, 113 g bei 30°, 168 g bei 40° u. 252 g bei 50°. In 100 g 93,5%ig. A. lösen sich 4 g bei -10°, 9 g bei 0°, 26 g bei 10°, 43 g bei 20°, 83 g bei 30°, 132 g bei 40° u. 210 g bei 50°. In 100 g Aceton lösen sich 0,5 g bei 50° u. 0,7 g bei 55°. In 100 g Acetonitril lösen sich 0,7 g bei 20°, 2 g bei 30°, 3 g bei 40°, 5 g bei 50°, 10 g bei 60°, 33 g bei 70° u. 79 g bei 80°. In Hexan lösen sich 0,1%, in Cyclohexan 0,3%, in heißem Bzl. bis zu 30% u. in heißem Essigester bis zu 30%. (J. org. Chemistry 12. 517—21. Juli 1947. Chicago, Ill., Armour and Co.)

NOUVEL. D 224

U. Beretta und L. Jannelli, *Kinetik langsamer Reaktionen*. 1. Mitt. *Acetylierung des Methylalkohols*. Die Geschwindigkeit der Rk. zwischen Essigsäureanhydrid (0,3 mol.) u. Methanol (0,125—0,75 mol.) wird in benzol. Lsg. bei 50, 59 u. 69° gemessen (vgl. auch SOPER u. WILLIAMS, C. 1931. II. 2981 u. MOELWYN-HUGHES u. HINSHELWOOD, C. 1932. I. 1869). Bis zu 65% Umsatz ist dabei die Rückrk. noch zu vernachlässigen. Die abgeleiteten bimol. Geschwindigkeitskonstanten hängen von der Anfangskonz. des Alkohols ab; in dem untersuchten Konz.-Bereich steigen sie mit fallender Konz. um etwa 100%. Noch stärker ist der Gang der bei jeweils konstanter Ausgangskonz. aus der ARRHENIUSschen Gleichung berechneten Werte von E u. A: E steigt von 11,6 auf 15,8 kcal, A von $0,8 \cdot 10^4$ auf $1,04 \cdot 10^7$. Es werden Näherungsformeln für E u. A aufgestellt, aus denen sich für die Konz. Null die Grenzwerte 18,0 kcal bzw. $1,9 \cdot 10^9$ ergeben. Die Stoßzahl hat unter den Versuchsbedingungen den Wert $2,8 \cdot 10^{11}$. Während die Rk. also bei höheren Alkoholkonz. den Charakter einer „langsamen“ Rk. zeigt, nähert sich ihr Verh. somit bei abnehmender Konz. immer mehr dem einer n. bimol. Reaktion. Da die Geschwindigkeitskonstante von der Anhydridkonz. unabhängig ist, muß die beobachtete Erscheinung mit der zunehmenden Entassoziiierung der Alkoholmoll. zusammenhängen. (Atti Accad. naz. Lincei, Rend., Cl. Sci. fisiche, mat.-natur. [8] 2. 197—201. Febr. 1947. Neapel, Univ., Physikal. Chem. Labor.) REITZ. D 225

U. Beretta und L. Jannelli, *Kinetik langsamer Reaktionen*. 2. Mitt. *Acetylierung des Äthylalkohols*. (1. vgl. vorst. Ref.) Die Messungen werden unter den gleichen Bedingungen wie bei Methylalkohol durchgeführt (vgl. 1. Mitt.) u. zeigen eine große Ähnlichkeit im Verh. beider Alkohole. Die Ergebnisse werden mit denen anderer Autoren, bes. SOPER u. WILLIAMS (C. 1931. II. 2981 u. MOELWYN-HUGHES u. HINSHELWOOD (C. 1932. I. 1869), die z. T. unter Verwendung anderer Lösungsm. erhalten wurden, verglichen. E steigt von 13,7 auf 16,3 kcal/Mol, A von $8,9 \cdot 10^4$ auf $9,2 \cdot 10^6$, wenn die Ausgangskonz. des A. von 0,86 auf 0,17 Mol/Liter erniedrigt wird. Für unendliche Verd. des A werden die Werte $E = 19,6$ u. $A = 8,7 \cdot 10^9$ extrapoliert; letzterer Wert von A ist nur 30mal kleiner als die berechnete Stoßzahl. Der Zusammenhang zwischen $1/\sqrt{E}$ u. $\log A$ ist annähernd linear, wie dies in einer Theorie von FAIRCLOUGH u. HINSHELWOOD (C. 1937. II. 1298) für den Fall einer schrittweisen Änderung des Lösungsm. gefordert wird; eine Änderung im mol. Zustand (Assoziationsgrad) eines Reaktionspartners äußert sich also ähnlich wie eine entsprechende Änderung des Lösungsmittels. (Atti Accad. naz. Lincei, Rend., Cl. Sci. fisiche, mat.-natur. [8] 2. 321—26. März 1947.)

REITZ. D 225

V. M. Thakor und N. M. Shah, *Reaktionsfähigkeit im Cumarin-Ring-System*. Allg. Betrachtungen über die Reaktionsfähigkeit des Cumarins sowie über seine Struktur an Hand des Schrifttums. (J. Univ. Bombay 16. 38—42. Nov. 1947. Bombay, Royal Inst. of Sci.; Ahmedabad, M. R. Sci. Inst., Gujarat Coll.)

R. MATTNER. D 225

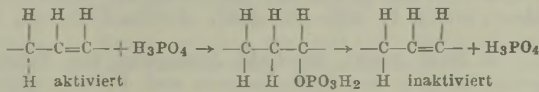
Erik Söderbäck, *Untersuchungen über Persulfocycansäure*. 3. Mitt. Über die Umlagerung von Persulfocycansäure. Seit den Arbeiten von KLASON, HANTZSCH u. WELVEKAMP galt es als festgestellt, daß die Persulfocycansäure $H_2S_2C_2N_2$ (I) wegen ihrer schnellen Umwandlung in den isomeren, nicht sauren Xanthanwasserstoff (II) als Substanz nicht isolierbar sei. Vf. konnte nachweisen, daß der beim Ansäuern reiner Persulfocycanatlsg. bei 0° entstehende Nd. nur zu einem ganz geringen Teil aus II besteht, sonst aber aus der isomeren I. Aus der Löslichkeit der Säure in W. u. stark verd. HCl (Tabelle) wurde die prim. Dissoziationskonstante (Konzentrationskonstante) berechnet. Vf. arbeitete eine Meth. zur quantitativen Best. der Säure aus. Die Umlagerung von I in II wird durch verschied. Stoffe (H_2SO_3 u. H_2S) katalysiert, auch durch das mit I isomere Dimercaptothiodiazol. Die Umlagerungsgeschwindigkeit zerfällt in einen homogenen u. einen heterogenen Teil. In Tabellen werden die Meßresultate bei der Umlagerung dargestellt. (Acta chem. scand. 1. 529—38. 1947. Uppsala, Univ., Chem. Inst.) CORDS. D 225

Robert E. Fugitt und J. Erskine Hawkins, *Kinetik der thermischen Isomerisierung von α -Pinen in flüssiger Phase*. Bei der therm. Isomerisierung von α -Pinen (I) entstehen, wie Vf. in einer früheren Unters. bewiesen (C. 1946. I. 2393) *Dipenten* (II) u. *Alloocinen* (III). III dimerisiert sich in Sekundärkk. bzw. wird zu α - oder β -Pyronen cyclisiert. In der vorliegenden Arbeit haben Vf. die Rk. in fl. Phase zwischen 189,5 u. 285° durchgeführt, die Reaktionsprodd. durch Siedeanalyse u. durch Vgl. der Brechungsindices der einzelnen Fraktionen mit denen bekannter Mischungen von II, III bzw. den Sekundärprodd. quantitativ bestimmt. Die Ergebnisse lassen Schlüsse auf die Kinetik der Isomerisierung zu; die Umwandlung I \rightarrow II oder III ist eine Rk. erster Ordnung, die daneben erfolgende Racemisierung von I erfordert die größte Aktivierungsenergie, die Isomerisierung I \rightarrow II die geringste. Die Racemisierungsgeschwindigkeit hängt nicht von dem ursprünglichen Drehwert von I ab. (J. Amer. chem. Soc. 69. 319—22. Febr. 1947. Gainesville, Fla., Univ. of Florida.) KRESZE. D 225

L. Farkas und N. Uri, *Die Oxydation von Isopropylalkohol durch Bromationen in wässriger Lösung*. Untersucht wurde die Kinetik der Oxydation von (stark überschüssigem) Isopropylalkohol (I) durch $NaBrO_3$ in wss. $HClO_4$ -Lsg. bei 70° u. Ionenstärke 0,3 auf jodometr., argentometr. u. potentiometr. Wege sowie durch gravimetr. Best. des Aceton-2,4-dinitrophenylhydrazons. Diese vier Methoden ergaben gut übereinstimmende Werte. Unterhalb von 70° verläuft die Rk. zu langsam für eine kinet. Bestimmung. Die Rk. ist 1. Ordnung bzgl. [I] u. $[BrO_3^-]$ u. 2. Ordnung bzgl. $[H^+]$. Die Bldg. von Aceton (II) ist prakt. quantitativ. Folgender Rk.-Mechanismus steht in Übereinstimmung mit den kinet. Daten: 1. $I + H^+ \rightleftharpoons (CH_3)_2CHOH_2^+$, 2. $(CH_3)_2CHOH_2^+ + BrO_3^- \rightleftharpoons (CH_3)_2COBr^+ + H_2O$, 3. $(CH_3)_2COBr^+ + H^+ \rightarrow HBrO_2 + (CH_3)_2CHO^+$ (Folgerk. 3a. $HBrO_2 + 2 I \rightarrow H^+ + Br^- + 2 II + 2 H_2O$), 4. $(CH_3)_2CHO^+ \rightleftharpoons [(CH_3)_2C^+OH] = II + H^+$. Stufe 3 ist geschwindigkeitsbestimmend, die Gleichgewichte 1, 2 u. 4 stellen sich schnell ein, auch die Rk. 3a soll schnell ablaufen. Vf. vermuten, daß dieser Mechanismus allg. bei solchen Rkk. auftritt u. auch auf die langsam ablaufende Oxydation von Alkoholen durch verd. HNO_3 (unter intermediärer Bldg. von HNO_2) anwendbar ist. Die potentiometr. Meth. erlaubte eine sehr bequeme Best. der Halbwertszeit des BrO_3^- -Verbrauchs. (Proc. XI. int. Congr. pure appl. Chem., London 1. 449—54. 1947. Jerusalem, Hebrew Univ., Dep. of Phys. Chem.)

GNAUCK. D 225

Vincent P. Calkins, *Der Mechanismus des oxydationsverhindernden Synergismus von Chinonen und Chinolen mit Phosphorsäure und anderen Säuren in Fettsystemen*. Phosphorsäure (I) verhindert bei Ggw. von Tocopherol, anderen phenol. Inhibitoren oder ihren Chinonen die Autoxydation von Fetten. Zur Unters. des Mechanismus dieser Wrkg. hat Vf. die aus Schweinefett gewonnenen Fettsäureester (III) ohne Zusätze, bei Ggw. von I, Chinon (II) oder von I u. II in verschied. Mengen auf 60° an der Luft erhitzt u. den Hydrochinon- oder Peroxydgeh. der Systeme während 140 Tagen quantitativ bestimmt. Die gesätt. Lsg. von I in den III, ebenso wie die II—III-Mischungen sind nicht gegen Autoxydation geschützt, größere Mengen I in III vermindern den Peroxydgeh. etwas. Sind II u. III gleichzeitig mit III gemischt, so bilden sich nur wenig Peroxyde, dagegen kann ein nach einiger Zeit konstanter Geh. an Chinolen nachgewiesen werden, der mit steigender I-Konz. zunimmt. Die Ergebnisse lassen sich deuten durch die Annahme, daß die angelegten III-Moll. an der Oberfläche der ungelösten I nicht mit O_2 Peroxyde bilden, sondern mit I eine Austauschrk. nach folgendem Schema eingehen:



Vorbedingung für diese Rk. ist die Adsorption von III an I, mit II bildet I nun ein Chinol der Formel IV, das als braungefärbte Substanz aus I u. II in inerten Lösungsm. isoliert werden konnte. IV ist in W. unlösl., lösl. in Fetten, kann also durch Diffusion in die Lsg. gelangen u. dort nach dem obigen Schema mit angeregtem III reagieren. Dadurch wird die oxydationsverhindernde Wrkg. der I sehr verstärkt. Die einmal gebildeten Peroxyde selbst reagieren nach Verss. des Vf. nicht mit IV. — Dieser Mechanismus erklärt die stabilisierende Wrkg. von I auf pflanzliche Fette, wie die Unwirksamkeit gegenüber tier. Fetten, die keine phenol. Antioxydantien enthalten. Wie I wirken auch H₂SO₄, Oxal-, Malon-, Citronen-, Trauben-, Äpfel-, Malein-, Coffein-, Brenztrauben-, Ascorbinsäure, Tyrosin, prim. Ca-Phosphat u. Cephalin. unwirksam sind die Halogenwasserstoffe, HNO₃, Borsäure, Lecithin, prim. Na- u. K-Phosphat, Ameisen-, Essigsäure u. andere organ. Säuren. Die Wirksamkeit hängt ab von der Fähigkeit der Säuren, Komplexe nach Art von IV mit II zu bilden, die in Fetten lösl. sind, u. von ihrer Oxydierbarkeit. (J. Amer. chem. Soc. 69. 384—88. Febr. 1947. Iowa City, Univ.) KRESZE. D 225

A. Skrabal, *Das Reaktionsschema der Waldenschen Umkehrung. Ein Beitrag zur Theorie der Simultankinetik in drei Teilen.* Einführung in die Denkmethode der Simultankinetik u. Anwendung auf die WALDENSEHE Umkehrung. (Österr. Chemiker-Ztg. 48. 77—82. März/April. 101—09. Mai/Juni. 158—63. Juli/Aug. 1947.)

L. LORENZ. D 225

Alberte Pullman, *Allgemeine Gesetzmäßigkeiten über die Polarisation der Elektronenstruktur aromatischer Moleküle bei der Annäherung eines Substituenten.* Bis jetzt wurden in der Theorie der Substitutions-Rkk. der arom. Chemie die permanente u. die induzierte Polarisation getrennt behandelt. Die Aufstellung von allg. gültigen Gesetzmäßigkeiten über die Wahrscheinlichkeit des Auftretens von Elektronendubletts u. -sextetts an verschied. Stellen eines arom. Mol. gestattet es, beide Konzeptionen zu vereinigen. (Bull. Soc. chim. France, Mém. [5] 14. 652—56. Juli/Aug. 1947. Paris, Inst. du Radium.)

WESLY. D 225

A. G. Evans, M. G. Evans und M. Polanyi, *Der Substitutionsmechanismus an einem gesättigten Kohlenstoffatom.* Um die interatomaren Entfernungen des tatsächlichen Übergangszustandes der bimol. Rk.: $X^- + R-X \rightarrow X-R + X^-$ zu berechnen, muß nach DOSTROVSKY u. Mitarbeitern (J. chem. Soc. [London] 1946. 173) die Konfiguration gefunden werden, für die die potentielle Energie ein Minimum ist. POLANYI (Proc. Roy. Soc. [London], Ser. B 116. [1934.] 203), OGG u. POLANYI (Trans. Faraday Soc. 31. [1935.] 604) u. BAUGHAN u. POLANYI (C. 1942. II. 1765) zeigten, daß dies der Fall ist, wenn in erster Näherung beide C-Halogen-Entfernungen gleich der Summe des C-Radius u. des Ionenradius von X⁻ sind. Im Gegensatz dazu berechneten DOSTROVSKY u. Mitarbeiter (l. c.) die Entfernung durch Addition des kovalenten C-Radius u. des Mittels aus kovalentem u. negativem Ionenradius des Halogens. Vff. bestreiten, daß letztere Meth. genauer ist. Aus der Tatsache, daß in der Reihe der Methyl- bis zu den tert.-Butylhalogeniden das aus der ster. Hinderung berechnete Anwachsen der Aktivierungsenergie nur halb so groß ist wie das experimentell gefundene, schließen DOSTROVSKY u. Mitarbeiter (l. c.) auf die Wrkg. induktiver Effekte; Vff. hingegen nehmen an, daß der Abfall der Rk.-Geschwindigkeit in dieser Reihe auf das Anwachsen ster. Abstoßungsenergie nach OGG u. POLANYI (l. c.), EVANS u. POLANYI (Nature [London] 149. [1942.] 608) u. EVANS (Nature [London] 157. [1946.] 438) zurückzuführen ist. (J. chem. Soc. [London] 1947. 558—59. April. Manchester, Univ.)

REISNER. D 225

R. Leimu und P. Salomaa, *Die Kinetik der 1-Chloräther-Alkoholyse.* Geschwindigkeitsmessungen der Alkoholyse von 1-Chloräthern ROCH₂Cl (bei 5, 15, 25 u. 35°; R = Methyl, Äthyl, Propyl u. Isopropyl) in A.-Dioxan-Gemischen u. den reinen Alkoholen ergeben: 1. In den absol. Alkoholen verläuft die Rk. nach der ersten Ordnung, sie wird durch HgCl₂ beschleunigt. 2. In den verd. Lsgg. verlaufen Hin- u. Rückrkk. bis zu einem Gleichgewicht. Beide Rkk. sind zweiter Ordnung, sie werden durch HCl katalysiert. Es wird Übereinstimmung mit den für diesen Verlauf abgeleiteten Gleichungen festgestellt. 3. In allen Fll. steigt die Rk.-Geschwindigkeit in der oben angegebenen Reihenfolge mit R an. 4. In den verschied. A.-Dioxan-Gemischen ist die Reihenfolge der Geschwindigkeit: 2-Chloräthanol (I) < Äthanol (II) < Methanol (III), in den reinen Alkoholen: II < I < III. 5. Die Anregungsenergie der Rk. erweist sich in den Mischungen als viel kleiner als in den absol. Alkoholen. (Acta chem. scand. 1. 353—70. 1947. Turku, Finnland, Univ., Chem. Labor.)

G. WOLFF. D 225

A. Raul Poggi, *Sterische Hinderung der Ketonfunktion.* 8. Mitt. Oximierungsgeschwindigkeit von Cyclopentanon und Verseifungsgeschwindigkeit des entsprechenden

Oxims. (7. vgl. C. 1946. II. 1704.) Um das Studium der ster. Hinderung der Funktion der Ketogruppe zu vertiefen u. möglichst viel Vers.-Material zu sammeln, wurden die Oximierungsgeschwindigkeiten bei 0° u. 13° von *Cyclopentanon* (I) u. die Verseifungsgeschwindigkeit des entsprechenden *Oxims* (II) bestimmt u. mit den für *Cyclohexanon* (III) u. dessen *Oxim* (IV) erreichten Werten verglichen. Deshalb wurden die Gleichgewichtsbedingungen bei der Rk. von $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$ mit äquimol. Mengen von I u. III in wss. alkoh. Lsg. u. bei einer Konz. von ca. $3,5\cdot 10^{-3}$ Mol/Liter ermittelt. Auf Grund der Ergebnisse, die mit Hilfe einer in früheren Fällen bereits benutzten Meth. erhalten wurden, konnte die Berechnung der Rk.-Kinetik ermöglicht werden. Diese Resultate sind in Tabellen u. graph. Darstellungen wiedergegeben. Sowohl bei 0° als auch bei 13° (Raumtemp.) ist die Oximierungsgeschwindigkeit von I beachtlich kleiner als die von II. Dies steht in Übereinstimmung mit den Unterss. der Literatur. Die Verseifungsgeschwindigkeit von II ist hingegen annähernd die gleiche wie die von IV. Bei den Oximierungen bei 0° steigen die Kurven langsam u. regelmäßig, jedoch bei 13° bedeutend rascher am Beginn der Rkk. an. Die Verseifungskurven sinken regelmäßig im Vgl. zu denen bei der Oximierung. Die Temp. hat sowohl bei der Oximierungs- als auch Verseifungsrk. keinen Einfl. auf den Gleichgewichtspunkt, aber sie beeinflusst die erforderliche Zeit, um diesen zu erreichen. Die benützte Meth. ist im absol. Sinne nicht genau, jedoch besitzen die erzielten Daten eine hinreichende Genauigkeit, die die Berechnung der Gleichgewichtskonstanten erlaubt. Die *k*-Werte der Rk.-Geschwindigkeiten sind bei der Oximierung kleiner als bei der Verseifung u. entgegen den Erwartungen weder für I noch für III bei 0° oder 13° konstant. Infolge der Veränderlichkeit der gefundenen Werte muß angenommen werden, daß es sich hier nicht um einfache umkehrbare bimol. Rkk. handelt. Auch in diesen Fällen wie in vorhergehenden Arbeiten übt vermutlich HCl eine starke katalyt. Wrkg. aus. Ferner könnten, um die aufgetretenen Abweichungen zu bestimmen, andere Ursachen mitwirken wie die Ggw. von A. im verwendeten Lösungsm., der bei der Ableitung der benutzten Formel nicht berücksichtigt wurde u. die Keto-Enol-Gleichgewichte, die durch die Änderungen der Temp. u. des p_{H} -Wertes verschoben werden können. (Gazz. chim. ital. 77. 452—65. Okt./Nov. 1947. Florenz, Univ., Ist. Chim. Org.)

PLATZER. D 225

A. Raul Poggi, *Sterische Hinderung der Ketonfunktion.* 9. Mitt. *Über die Oximierungsgeschwindigkeit von Aceton, Pinacolin, ω -Brompinacolin und die Verseifungsgeschwindigkeit der dazugehörigen Oxime.* (8. vgl. vorst. Ref.) Vf. liefert einen weiteren Beitrag zum Studium der ster. Hinderung mit der Unterss. der Oximierungsgeschwindigkeiten von *Aceton* (I), *Pinacolin* (II), *ω -Brompinacolin* (III) u. *ω - ω' -Dijodpinacolin* (IV) u. der Verseifungsgeschwindigkeiten ihrer Oxime. Diese aliph. Ketone wurden wegen ihrer ster. Hinderung gewählt, die beim Vgl. von II gegenüber der LIEBEN-Rk. aufgezeigt wurde. Das II anders als I u. die ster. nicht behinderten Ketone reagiert, kann durch die der =CO-Funktion in II benachbarten CH_3 -Gruppen, welche die Flechtionsfähigkeit durch einen schützenden Einfl. lähmen, erklärt werden. Die Gleichgewichtsbedingungen wurden durch Umsetzung von I, II u. III in wss. alkoh. Lsg. bei Konz. von ca. 1/23 Mol/Liter in äquimol. Mengen mit $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$ bei 0° u. 20° ermittelt. Die Ergebnisse der Oximierungsmessungen der 3 Substanzen bei 0° u. 20° zeigen, daß die ster. Hinderung in II u. III deutlicher sichtbar ist als in I. Beim Vgl. mit den in den Tabellen wiedergegebenen Daten zeigen die gefundenen Ergebnisse gute Übereinstimmung mit Literaturwerten. Die Konstanten für die Oximierungsgeschwindigkeit von I sind sehr gut; die Werte der Konstanten von II u. III nehmen in fast regelmäßiger Weise u. langsam mit der Dauer der Rk.-Zeit ab. Daraus könnte gefolgert werden, daß die Oximierungsrk. komplizierter sind als sie gewöhnlich dargestellt werden. Die hier benützten Formeln gelten tatsächlich nur für bimol. Reaktionen. In früheren Arbeiten (vgl. 5., 6. u. 7. Mitt.) wurde festgestellt, daß die Oximierung von *Cyclohexanon* (IV) das Gleichgewicht nach 30 Min. (89,69%) erreicht, die von *2-Benzylcyclohexanon-(1)* (V) nach 36 Std. (54,89%). Aus der Berechnung der Rk.-Konstanten ergaben sich für die sehr rasch ablaufende Oximierung von IV bessere Werte, ebenso von I nach 20 Min. (73,55%) gegenüber II nach 15 Std. (51,15%). In beiden Fällen muß die größere Beständigkeit der *k*-Werte der schnelleren Rk. bemerkt werden, während bei der entsprechenden langsameren Rk. (nämlich der Rk. mit der größeren ster. Hinderung) die Konstanten in beachtlicher u. regelmäßiger Weise bei längerer Rk.-Zeit kleiner werden. Es sind noch zu wenige Fälle untersucht worden, um aus dieser interessanten Feststellung Schlüsse ziehen zu können, daß die Oximierungsrk. eines ster. behinderten Ketons nicht von demselben Typ ist wie die eines unbehinderten. Auf die offenbleibende Frage, welches der wirkliche Mechanismus dieser Rkk. sei, wird sehr wahrscheinlich die potentiometr. Meth. unter Verwendung der Glaselektrode antworten können.

Versuche: **III-Oxim**, F. 75° (ab 53° Sintern; A.; noch nicht in der Literatur beschrieben) wird durch 1½std. Rückflußkochen von 0,5 g **III** in 5 cm³ 95%ig. A. mit einer wss. alkoh. NH₂OH-Lsg. (aus 1,5 g Hydrochlorid u. 1,5 g Na₂CO₃) dargestellt; Entfernen des A. u. längeres Stehenlassen; leicht gelbbraun gefärbte plattenförmige Kristalle; 56% (Ausbeute). — Verss. zur Herst. von **IV-Oxim** mißlingen. (Gazz. chim. ital. 77. 536—48. Okt./Nov. 1947. Florenz, Univ., Ist. Chim. Org.)

PLATZER. D 225

C. Norman Cochran und **Frank H. Verhoek**, *Die Kinetik des Zerfalls der Trichloroessigsäure in Formamid-Wasser-Mischungen*. Nach früheren Unters. über den Zerfall von *Trichloroessigsäure* (**I**) (SALMI u. KORTE, C. 1942. I. 328) u. *Trinitrobenzoesäure* in *Dioxan-W.* messen Vff. nun den Zerfall von **I** in dem *HCONH₂* (**II**)-*W.*-Gemisch, in welchem die Dissoziationskonstante von **I** von der Zus. des Gemisches ziemlich unabhängig ist. — Da der Anteil an zerfallener **I** in diesem Fall wegen der Bldg. von Ammoniumformiat aus **II** nicht durch Titration der noch vorhandenen **I** gemessen werden kann, wird diese durch colorimetr. Analyse der CCl₃-Gruppe nach COLE bestimmt. — Die Vers.-Anordnung u. -ausführung wird ausführlich beschrieben. Die *I*-Lsgg. waren etwa 0,1 mol., die Lsgg. wurden bei 50°, 60° u. 70° verschied. lange Zeit im Thermostaten gehalten. Nach Abkühlen u. Verdünnen mit reinem *W.* wurde 4 Min. Luft durch einen Teil der Lsg. zur Beseitigung des Chlf. geleitet; die so erhaltene Lsg. wurde mit 20%ig. NaOH u. wenig Pyridin unter genau reproduzierbaren Bedingungen behandelt u. einer colorimetr. Best. unterworfen. — **II** schmolz bei 2,3°; Kp.₅ 80—82°. — Die Zers.-Prodd. von **I** in **II** sind die gleichen wie in *W.*, Chlf. u. CO₂. — Die Zers. wurde bei 60° bei Mischungen von 0—90% **II** gemessen. Sie ist eine Rk. 1. Ordnung; die Aktivierungsenergien u. Geschwindigkeitskonstanten werden gemessen; im Gegensatz zum Zerfall in *Dioxan-W.* wächst die Zerfallsgeschwindigkeit mit steigendem **II**-Geh., ohne daß ein Maximum vorliegt, im Einklang mit der Theorie, daß in *Dioxan-W.* die Dissoziation von **I** sich mit der Zus. des Lösungsm.-Gemisches ändert. — Mit steigendem **II**-Geh. nimmt die Aktivierungsenergie langsam ab. — Daß in **II**-*W.* die Geschwindigkeitskonstante weniger schnell wächst u. die Aktivierungsenergie weniger schnell abnimmt als in *Dioxan-W.*, muß dadurch erklärt werden, daß die Solvatation des zerfallenden Ions bei Anwesenheit von **II** größer ist als in *Dioxan*; die Solvatation des Trichloracetat-Ions nimmt mit steigendem **II**-Geh. in der Mischung ab. (J. Amer. chem. Soc. 69. 2987—88. Dez. 1947. Columbus, Ohio State Univ., Chem. Labor.)

NITZSCHE. D 225

G. G. Mujumdar, **K. K. Dole** und **D. D. Karve**, *Kinetik aufeinanderfolgender Reaktionen*. 1. Mitt. *Hydrolyse von Nitrilen*. Um die Kenntnisse über die Kinetik aufeinanderfolgender Rkk. zu bereichern, untersuchen Vff. die über die Amide führende Hydrolyse der Nitrile zu den Ammoniumsalzen. Als Lösungsm. diente Eisessig, als Verseifungsmittel 22nH₂SO₄. Folgende Nitrile wurden verwendet: *Acetonitril*, Kp.₇₁₀ 77—78°, *Benzonitril*, Kp.₇₁₀ 185°, *Propionitril* (**I**), Kp.₇₁₀ 94—95°, *n-Butyronitril*, Kp.₇₁₀ 113—114°, *n-Valeronitril*, Kp.₇₁₀ 137—139°, *Phenylacetonitril* (**II**), Kp.₃₀ 125°, *Phenylpropionitril*, Kp.₂₅ 115°. Die NH₄-Salze wurden durch Versetzen der Lsg. mit Mg(OH)₂ u. nachfolgendes Abdestillieren des NH₃, die Amide durch Zugabe von Alkali u. Best. des beim Kochen entwickelten NH₃ quantitativ bestimmt. Die Umwandlung aliph. Nitril → Amid verläuft nach dem Gesetz 1. Ordnung. Für die Rk. Amid → NH₄-Salz wurden für die Geschwindigkeitskonstante K unter Zugrundelegung des Geschwindigkeitsgesetzes 1. Ordnung Werte ermittelt, die mit fortschreitender Rk. teils fallende, teils steigende Tendenz aufweisen. Im Verlauf der Gesamtrk. steigt die Amidkonz. zunächst auf einen maximalen Wert an u. fällt dann wieder ab; die erste Teilrk. verläuft also rascher als die zweite. Es wird zunächst eine Induktions-, dann eine Beschleunigungsperiode angenommen, worauf eine Periode folgt, bei der K konstant ist. Auch die Verseifung der arom. Nitrile verläuft nach dem Gesetz 1. Ordnung. **II** wird schneller als **I** hydrolysiert, während die Nitrile, bei denen die CN-Gruppe sich am Kern befindet, ähnlich langsam wie **I** verseift werden. Die K-Werte sind zunächst konstant, mit fortschreitender Rk. steigen sie zunächst langsam, dann schnell an u. werden letztlich wieder konstant; die Amidkonz. läuft während der Rk. durch ein Maximum, wie auch sonst große Ähnlichkeit mit dem Verh. der aliph. Nitrile besteht. (J. Univ. Bombay 16. 25—33. Nov. 1947. Poona, Fergusson Coll., Chem. Dep.)

R. MATNER. D 225

P. Ferrero, **F. Berbe** und **L.-R. Flamme**, *Kinetische Untersuchung der Synthese der Äthanolamine*. Vff. haben die Rk. zwischen NH₃ u. Äthlenoxyd (**I**) in wss. Lsg., die zur Bldg. von *Monöthanolamin* (Kp.₇₆₀ 170°, F. 10°, **II**), *Diäthanolamin* (Kp.₇₆₀ 269°, F. 28°, **III**) u. *Triäthanolamin* (Kp.₁₀ 208°, F. 21°, **IV**) nebeneinander führt, kinet. untersucht; dazu wurde zu verschied. Zeiten der Geh. der Rk.-Lsg. an **I** durch dessen Überführung

in Äthylenchlorhydrin bestimmt. Für die Rk.-Geschwindigkeitskonstanten k u. die Aktivierungsenergien E der einzelnen Teiltrk. ergab sich: $\text{NH}_3 + \text{I} \rightarrow \text{II}$: k_0^{15} $0,35 \cdot 10^{-2}$, k_0^{20} $0,54 \cdot 10^{-2}$, k_0^{25} $0,82 \cdot 10^{-2}$, E_0 14600 kcal; $\text{I} + \text{II} \rightarrow \text{III}$: k_1^{15} $1,4 \cdot 10^{-2}$, k_1^{20} $2,2 \cdot 10^{-2}$, k_1^{25} $3,5 \cdot 10^{-2}$, E_1 15400 kcal; $\text{I} + \text{III} \rightarrow \text{IV}$: k_2^{15} $1,1 \cdot 10^{-2}$, k_2^{20} $1,75 \cdot 10^{-2}$, k_2^{25} $2,65 \cdot 10^{-2}$, E_2 15400 kcal; für die Rk. zwischen **IV** u. **I**, die zur Bldg. von Oxyäthylderiv. der Form $(\text{HOCH}_2\text{CH}_2)_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ führt, wurden die Werte k_3^{15} $1 \cdot 10^{-3}$, k_3^{20} $1,45 \cdot 10^{-3}$, k_3^{25} $2,1 \cdot 10^{-3}$ u. E_3 12800 kcal gefunden, die Rk. ist also bei niederen Temp. zu vernachlässigen. Im gasförmigen Zustand reagieren **I** u. NH_3 nur sehr langsam miteinander. — Um festzustellen, ob bei der Rk. die vorzugsweise Bldg. eines einzigen Prod. möglich ist, haben Vff. weitere Verss. nach einem „dynam.“ Verf. (Darst. einer äquimol. wss. Lsg. von **I** u. NH_3 , Einleiten einer gasförmigen Mischung äquimol. Mengen **I** u. NH_3 u. Zufügen eines verschied. großen Überschusses einer NH_3 -Lsg.) u. einem „stat.“ Verf. (Mischen von **I**-u. NH_3 -Lsgg.) durchgeführt. Verss. mit wechselnden Mengen NH_3 ergaben die erwarteten Resultate: Mit wachsendem Überschuß steigt die Ausbeute an **II**, zur Darst. ist jedoch das Verf. wenig geeignet, da die Rk.-Lsgg. zu verd. sind u. immer noch nennenswerte Mengen an **III** u. **IV** enthalten. **IV** kann leicht durch Rk. von **I** mit einem kleinen Überschuß an NH_3 über die berechnete Menge dargestellt werden, auch hier ist jedoch Bldg. von **II** u. **III** nicht ganz zu vermeiden. Dagegen kann Bldg. von **III** bei der Synth. von **II** u. **IV** gleichzeitig bzw. von **II** bei der von **III** u. **IV** gleichzeitig fast völlig vermieden werden, wenn man **III** bzw. **II** den Rk.-Mischungen vorher zusetzt. In zahlreichen Tabellen u. Diagrammen sind die relativen Ausbeuten an den einzelnen Prodd. unter den verschied. Rk.-Bedingungen angegeben. (Bull. Soc. chim. Belgique 56. 349—68. 1947. Tertre, Soc. Carbochimique, Labor. de Recherches.) KRESZE. D 225

Sidney D. Ross, Die Rolle des benachbarten Stickstoffatoms bei der Austauschreaktion; Neuordnung bei der Hydrolyse von 1-Diäthylamino-2-chlorpropan. Die schon früher gezeigte Existenz eines cycl. Äthylenimmoniums bei der Hydrolyse, Dimerisation oder bei Austauschrrk. von tert. β -Chloräthylaminen wurde beim 1-Diäthylamino-2-chlorpropan untersucht. Der Angriff eines Reagens X^- kann bei dem hier auftretenden Zwischenprod. (**I**) auf zweierlei Weise vor sich gehen. Es resultieren je nach dem Rk.-Verlauf zwei verschied. Endprodd., entweder mit einem umgeordneten (**II**) oder unveränderten (**III**) C-Skelett. Nach der Regel, daß das am wenigstens substituierte C-Atom am leichtesten angegriffen wird, müßte die Rk. nach (**1**) verlaufen; somit wird aber auch zugleich die Existenz des cycl. Zwischenprod. (**I**) bei dieser Rk. bewiesen. 1-Diäthylamino-2-chlorpropan gibt bei der Hydrolyse 2-Diäthylaminopropanal-(**1**), also eine Verb. mit einem neu geordneten C-Skelett, wodurch das intermediäre Auftreten von *N,N*-Diäthyl- α -methyl-äthylenimmoniumchlorid bei dieser Rk. bewiesen wird. (J. Amer. chem. Soc. 69. 2982—83. Dez. 1947. North Adams, Mass., Harvard Univ., Converse Memorial Labor.) JÄGER. D 225

Eiichi Saito, Kinetische Untersuchungen über α -bromierte Säuren. 2. Mitt. Einwirkung des α -Brompropionats auf Glykokoll und Alanin. (I. vgl. C. 1946. II. 350.) Kinet. Unterr. zwischen 30 u. 50° in alkal. Lsg. bei Konz. bis 0,1 Mol/Liter u. Ionenstärken von 0,5 u. 1,0 zeigen, daß die bimol. Rk. zwischen der Aminogruppe von Aminosäuren u. dem Halogenatom einer α -bromierten Fettsäure sich der Hydrolyse des Halogenatoms überlagert u. unter den genannten Bedingungen schneller als diese verläuft. Die Rk. ist ein Sonderfall der nucleophilen bimol. Substitution $\text{Y} + \text{R} - \text{X} \rightarrow \text{Y} - \text{R} + \text{X}$ u. ist z. B. für Glykokoll durch die Gleichung $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COO}^- + \text{CH}_3\text{CHBrCOO}^- \rightarrow \text{HBr} + ^-\text{OOCCH}_2\text{NH}-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{COO}^-$ zu formulieren. Das Substitutionsprod. kann aus einer Lsg., die überschüssiges Na-Glykokollat enthält, nach Istd. Stehen über das Estersalz u. das Nitrosamin isoliert werden. Die Anfangsgeschwindigkeit der Rk. kann dargestellt werden durch $v = -d[\alpha]/dt = d[\text{Br}]/dt = k_{\text{H}_2\text{O}}[\alpha] + k_{\text{OH}}[\alpha][\text{OH}^-] + k_{\text{A}}[\alpha][\text{A}^-]$, wobei α das α -bromierte Propionat u. A^- ein Aminosäureanion bedeutet u. die Geschwindigkeitskonstanten folgende Werte besitzen: $k_{\text{H}_2\text{O}} = 4,7 \cdot 10^{17} \cdot e^{-30500/\text{RT}}$; $k_{\text{OH}} = 4 \cdot 10^{12} \cdot e^{-22000/\text{RT}}$; k_{A} für Glykokoll = $2,7 \cdot 10^{10} \cdot e^{-17200/\text{RT}}$ u. für Alanin $1,7 \cdot 10^{10} \cdot e^{-17800/\text{RT}}$. (Bull. Soc. chim. France, Mém. [5] 14. 465—67. Mai/Juni 1947. Straßburg, Univ., Labor. de Chim. Organ.) REITZ. D 225

E. Cherbuliez und H. Weniger, Phosphorylierungsreaktionen durch Polyphosphorsäuren. Wie die Pyrophosphorsäure bilden auch die Polyphosphorsäuren dank ihrer

intramol. Anhydridstruktur *Mono-* u., untergeordnet, *Dialkoylphosphorsäuren*. Die Phosphorylierung verläuft ohne W. glatt bei $<100^{\circ}$, mit W. führt die Hydrolyse über die Alkoholyse der Polyphosphorsäuregruppen. Da Phosphorylase die Phosphorylierung einer OH-Funktion bewirkt, scheint ihre Rolle im wesentlichen in einer bevorzugten Aktivierung der Alkoholyse auf Kosten der bei biol. Temp. u. p_H -Werten stets langsam verlaufenden Hydrolyse zu bestehen. (Bull. Soc. Chim. biol. 29. 256. Jan./März 1947.)

SCHULENBURG. D 225

R. G. Pearson, *Der Mechanismus der Acetophenon-Jod-Pyridin-Reaktion*. Die früher gefundene Rk. zwischen Ketonen, Jod u. Pyridin oder heterocycl. Aminen, die zu β -Ketoalkylpyridiniumjodiden führt, wurde auf *Acetophenon* ausgedehnt u. kinet. untersucht, u. zwar, da geringe Mengen W. einen Einfl. dabei ausüben, in einer Lsg. von 20% Pyridin u. 80% Wasser. Das nach früheren Verss. hierbei zu erwartende Endprod. *Phenacylpyridiniumjodid* (I) trat nur spurenweise auf, hauptsächlich entstand *N,N'-Dipyridiniummethylenjodid* (II) neben *Benzoessäure* u. *Pyridiniumhydrojodid*. Es ist aber anzunehmen, daß I sich zunächst bildet, da bekannt ist, daß dieses mit überschüssigem Jod in Ggw. von W. u. Pyridin zu II reagiert. Deshalb wurden zwei Reihen kinet. Unters. durchgeführt: Best. der Rk.-Geschwindigkeit von I. *Acetophenon* mit Jod bei $20-25^{\circ}$, d. von I mit Jod bei 0° , da diese schneller verläuft. Der Rk.-Verlauf wurde durch Messungen der Leitfähigkeitsänderungen der Lsgg. verfolgt; sein Mechanismus konnte genau festgelegt u. diskutiert werden. Die Rk.-Geschwindigkeit des Ketons mit Pyridin u. Jod ist von der Halogenkonz. unabhängig u. hängt von der gewöhnlichen, durch Basen katalysierten Enolisation des Ketons ab. Eine Konz.-Änderung des *Acetophenons* verändert die Neigung der Geraden, woraus zu schließen ist, daß die Rk. im wesentlichen 1. Ordnung in bezug auf das Keton ist. Die Rk. von Jod mit dem *Phenacylpyridinium-Kation* (es wird *Phenacylpyridiniumperchlorat* untersucht, um zu zeigen, daß die Rk. für das Kation allein charakterist. ist) scheint eine schnelle Halogenierung zu durchlaufen, gefolgt von einer langsamen, geschwindigkeitsbestimmenden Dihalogenierung, worauf eine schnelle Spaltung in II u. *Benzoessäure* folgt. Sie ist 2. Ordnung in bezug auf Jod oder irgendeine Substanz, die der Menge Jod proportional ist. (J. Amer. chem. Soc. 69. 3100-03. Dez. 1947. Evanston, Ill., Northwestern Univ., Chemical Labor.)

JÄGER. D 225

André Petit und **Maurice Pesze**, *Umesterungen in der Sterinreihe*. Einer Verseifung im alkoh. Medium geht nach den Unterss. der Vff. eine bes. schön in der Sterinreihe zu studierende Umesterung (a) voraus, welche im Gegensatz zu der eigentlichen Verseifung (b) des sek. gebildeten Esters in der Kälte erheblich schneller verläuft u. kein Alkali verbraucht. Man kann daher lange vor der Beendigung von b bereits den Sterinalkohol in hoher Ausbeute u. großer Reinheit fassen. Nur etwa 10% der theoret. erforderlichen Alkalimenge sind nötig, um a katalyt. ablaufen zu lassen. Dagegen verfrischen sich in der Wärme die Geschwindigkeitsunterschiede zwischen a u. b derart, daß beide prakt. gleich schnell ablaufen u. daß a zum Stillstand kommt, wenn das Alkali verschwindet; die Bldg. des Sterinalkohols vollzieht sich hier proportional der vorhandenen Menge Alkali. — a ist bei allen von den Vff. untersuchten Fällen die bestimmende Rk., u. ihre Geschwindigkeit ist abhängig sowohl von der Konst. des Steroides wie auch in weitem Maße von dem verwendeten Lösungsm.: in A. verläuft a wesentlich schneller als in Methanol, von Pyridin wird a gehemmt, b gefördert, Aceton fördert a u. b. Es empfiehlt sich daher, die Verseifung empfindlicher Steroidester in der Kälte mit einer nur kleinen Menge Alkali in acetonhaltiger Lsg. durchzuführen. — Diese Regeln werden an einer Anzahl bekannter u. genau definierter Steroidester unter wechselnden Bedingungen vorgeführt. (Bull. Soc. chim. France, Mém. [5] 14. 705-08. Juli/Aug. 1947. Paris, Serv. scientif. des Etabl. Roussel.)

DANNENBAUM. D 225

Corrado Rossi, *Kinetik der Reaktion von Methan mit Kohlendioxyd*. Die Affinität der Rk. $CH_4 \rightleftharpoons CH_2 + H_2 - 47$ cal wird berechnet. Das Ergebnis zeigt, daß bei Temp. $>800^{\circ}$ die Rk. prakt. völlig nach rechts verschoben ist. — Nach der stat. Meth. wird dann die Geschwindigkeit der homogenen Rk. bestimmt. — Der kinet. Verlauf der Rk. zeigt, daß eine direkte Rk. zwischen CH_4 u. CO_2 nicht stattfindet. Die komplexe Rk. ist zuerst 1. Ordnung u. verläuft mit einer Geschwindigkeit, die nur von der Konz. des CH_4 abhängt; sie wird dann komplexer. Von der Ggw. des CO_2 wird der kinet. Verlauf der Rk. nicht beeinflusst. Die Aktivierungswärme der Primär-Rk. ist die gleiche wie beim reinen Methan. (Gazz. chim. ital. 77. 222-37. Mai/Juni 1947. Milano, Politecnico, Ist. Chim. Ind., Centro Studi Ric. Chim. ind. C. N. R.)

WALTER SIMON. D 225

Kai Julius Pedersen, *Die Zersetzung von Nitroessigsäure in konzentrierten wäßrigen Lösungen einiger Nichteletrolyte*. Es wird die Zers. der *Nitroessigsäure* (I) in Nitro-

methan u. CO₂ durch Verfolgung des Druckes bei 18° gemessen: a) in Acetatpuffern mit steigenden Zusätzen an Dioxan (II), Harnstoff (III), Glucose (IV) bzw. Saccharose (V); b) in HCl-Lsgg. mit steigenden Zusätzen an II bzw. IV. Mit wachsenden Molprozenten an II oder III steigt die Zers.-Geschwindigkeit (Geschwindigkeitskonstante = k^*) unter a) an, während sie mit Zunahme an IV bzw. V nur wenig bzw. fast gar nicht abnimmt. Es läßt sich hieraus auf das Fehlen einer Einflußnahme der W.-Konz. oder DK auf die Rkk. nach a) schließen. Aus den Verss. unter b) lassen sich die Dissoziationskonstanten von I bestimmen, da hier die Geschwindigkeitskonstanten gleich $k^* \alpha_{\infty}$ sind (α_{∞} = Dissoziationsgrad bei unendlicher Verdünnung). (Acta chem. scand. 1. 437—47. 1947. Kopenhagen, Royal Veterinary and Agric. Coll., Chem. Labor.) G. WOLFF. D 225

N. J. Toivonen, *Eine neue Methode zur Abspaltung der Carbonsäureestergruppe aus β -Keto- und β -Dicarbonsäureestern.* (Vortrag.) Die Abspaltung von COOR-Gruppen aus β -Ketocarbonsäureestern (Ketonspaltung), die weitere durch Alkalien oder Säuren abspaltbare Gruppen enthalten, kann bei erhöhter Temp. (150—250°) unter Verwendung von wasserhaltigem Glycerin durchgeführt werden, ohne daß jene angegriffen werden. Die Meth. kann auch zur kinet. Best. der Rk.-Geschwindigkeitskonstanten verwendet werden. Eine hierfür brauchbare App. wird beschrieben. (S.-B. finn. Akad. Wiss. 1947. 131—34.) LEHWALD. D 225

Merle G. Payne und Jess L. Fufts, *Einige Wirkungen von ultraviolettem Licht auf 2,4-D und verwandte Verbindungen.* Mit dem Erbsentest von WENT wurde festgestellt, daß das den akt. Bestandteil der meisten 1945/46 verwendeten hormonartigen Herbizide darstellende 2,4-D, F. 139°, sowie dessen in unreiner (Handels-) Form verwendetes Na-Salz u. Butylester sowie unreine 2-Methyl-4-chlorphenoxyessigsäure bei UV-Bestrahlung aktiviert wurden. An unreinen Deriv. von 2,4-D wurden noch untersucht das NH₄- u. Triäthanolaminsalz sowie der Methyl- u. Äthylester. (Science [New York] 106. 37—40. 11/7. 1947. Fort Collins, Colo. Agric. Exp. Stat.) BEHRLE. D 226

Stotherd Mitchell und Eric J. Y. Scott, *Über die Eignung von Parasantonid zur asymmetrischen Photolyse.* Die Photolyse alkohol. Lsgg. von Parasantonid (I) wurde nach Bestrahlung mit Hg-Licht beobachtet, dessen Wellenlänge innerhalb seiner zwei im Ultraviolett liegenden Absorptionsbanden liegt. Die Veränderungen des Drehvermögens mit der Bestrahlungszeit wurden untersucht. Vff. erhielten folgende Quanteneffekte: für $\lambda = 3132\text{—}2895 \text{ \AA}$ $\gamma = 0,85$, für $\lambda = 2650\text{—}2537 \text{ \AA}$ $\gamma = 0,40$. Aus diesen Resultaten u. aus Absorptions- u. Drehvermögensmessungen kann geschlossen werden, daß racem. I zu Unterrs. der asymmetr. Photolyse verwendet werden kann, u. zwar bei Wellenlängen von ungefähr 3000 Å; irgendwelche Nebenrkk. finden hierbei nicht statt. (J. chem. Soc. [London] 1947. 686—90. Mai. Glasgow, Univ.) JÄGER. D 226

P. C. Goswami, *Die Photobromierung von Campher und der Einfluß verschiedener Lösungsmittel auf diese Reaktion.* Die Bromierung von Campher in CCl₄, C₆H₆, CS₂ u. CHCl₃ unter Einw. von Licht wird bei verschied. Konz. der Rk.-Partner u. bei verschied. Temp. untersucht. Die Rk. verläuft nach der Gleichung $k = 1/\tau \log c_a/c_b - c_x$ monomolekular. Es existiert keine Induktionsperiode u. kein photochem. Nacheffekt. Die Rk. hört bei Lichtunterbrechung sofort auf. Die Geschwindigkeitskonstanten k u. die Temp.-Koeffizienten τ ändern sich beträchtlich mit dem Lösungsmittel. Ein Zusammenhang zwischen k bzw. τ u. der DK des Lösungsm. besteht jedoch nicht. Es zeigt sich eine Zunahme von k mit wachsender Campher-Konz. u. bemerkenswerterweise mit abnehmender Br₂-Konz., wofür zunächst keine Erklärung gegeben werden kann. (J. Indian chem. Soc. 24. 379—82. Okt. 1947. Gauhati, Assam, Cotton Coll., Physical Chemistry Labors.) RUDOLPH. D 226

R. D. Obolenzew und Ju. N. Ussow, *Über die Additivität der Umsetzung binärer Gemische aliphatischer Kohlenwasserstoffe bei ihrer Aromatisierung mit einem Chromkontakt.* 2. Mitt. Bei Erhitzung bin. Gemische aliph. KW-stoffe mit den allg. in der Industrie verwandten Cr-Kontakten auf 480° hängt die Konz. der gebildeten Aromaten (I) sowie die Menge des gebildeten Kokes (II) von der Natur der Ausgangskomponenten ab. Die Bldg. der I folgt der Additivitätsregel, die des II nicht ausschließlich. Die Konz. der I im Endprod. wächst mit dem Anteil der ungesätt. KW-stoffe im Ausgangsgemisch. Mischungen (50:50 Gew.-%) von *n*-Pentan (Isooctan) mit Penten-(1), 2-Methylhexen-(2) u. 3-Methylhepten-(3) ergaben 28,9% (25,8); 22,0 (19,5) bzw. 21,7% (20,0) an I. (Журнал Общей Химии [J. allg. Chem.] 17 (79), 897—906. Mai 1947. Saratow, Staatl. Tschernyschewski-Univ., Lehrst. für organ. Synthese.) FÖRSTER. D 227

N. M. Tschirkow und M. I. Winnik, *Über die heterogene Säure-Basenkatalyse in polymolekularen Filmen.* Zur Prüfung der heterogenen Katalyse in polymolekularen

Filmen untersuchten Vff. die Depolymerisation von Paracetaldehyd in Ggw. von HCl in der Gasphase. Zur Vergrößerung der Oberfläche war das Rk.-Gefäß mit gewaschenen Quarzstücken gefüllt. Die Depolymerisation wurde bei 60–100° durchgeführt u. ihr Grad einerseits durch Messung des Druckzuwachses u. andererseits durch Titration des Acetaldehyds mit salzsaurem Hydroxylamin bestimmt. Durch Behandlung der Quarzoberfläche mit HCl-Dämpfen wird der vorher wirkungslose Quarz katalyt. aktiviert. Da diese Aktivierung in Ggw. von H₂O-Dampf nicht erhöht, sondern vermindert wird, so wird die katalyt. Wrkg. der HCl auf die Depolymerisation nicht durch die HCl-Ionen, sondern durch das nichtdissoziierte HCl-Mol. ausgeübt. (Доклады Академии Наук СССР [Ber. Akad. Wiss. UdSSR] 58, 1697–1700. 11/12. 1947. Physikal.-Chem. Inst. d. Akad. d. Wissensch.) R. RICHTER. D 227

Ja. M. Slobodin, F. Ju. Ratschinski und O. D. Awtokratowa, Zur Umkehrbarkeit der Esterkondensation von Aldehyden. Vff. untersuchen die CANNIZZARO-TISCHTSCHENKOR-Kr. am Syst. Acetaldehyd (I)–Äthylacetat (II) u. stellen fest, daß die Rk. umkehrbar ist. An den untersuchten Katalysatoren (Alumogel, Floridin, Cu-MgO u. ein LEBEDEW-Katalysator) kommt es infolge des gleichzeitigen Ablaufens von Nebenreaktionen nicht zur Einstellung eines Gleichgewichts. Reiner I lieferte beim Überleiten 1) über Alumogel bei 250° 20% II u. 0,92% Essigsäure (III) (beides bezogen auf verbrauchten I), bei 300° 8,8% II u. 1,5% III; 2) über Cu-MgO bei 250° 13,2% II u. 0,4% III; bei 400° 38% II u. 4% III; 3) über Floridin (nach LEBEDEW u. FILONENKO, C. 1925. I. 947; C. 1926. I. 2664) bei 300° 10,3% II u. 2,4% III. II lieferte beim Überleiten 1) über Alumogel bei 300° 18,8% III, 35,6% A., 7,05% I (bezogen auf verbrauchten II), bei 350° 28,8% III, 36,8% A., 6,7% I; 2) über MgO-CuO (1:1) bei 420° Spuren III, 23,7% I; 3) über MgO-CuO (7:3) bei 400° 1,1% III, 20,2% I; 4) über Floridin bei 350° 33,8% III, 50,3% A., 7,8% I; 5) über dem LEBEDEW-Katalysator bei 400° 2,2% III, 9,5% I. Daneben traten beim Überleiten von II gasförmige Prodd. auf (CO₂, ungesätt. u. gesätt. KW-stoffe, CO u. bes. Divinyl). (Журнал Общей Химии [J. allg. Chem.] 17 (79), 584–90. 1947. Militärmedizin. Kirow-Akad.) v. KUTEPOW. D 227

A. I. Titow und A. N. Barysechnikowa, Mechanismus der katalytischen Nitrierung aromatischer Verbindungen in Gegenwart von Quecksilbersalzen. 1. Mitt. Um den Mechanismus von Nitrierungsrkk. aufzuklären, bei denen sowohl Nitrierung als auch Oxydation der arom. Verbb. stattfindet, haben Vff. gemischte Hg-aromat. Verbb. sowohl mit einer von nitrosen Gasen vollkommen freien 40–50%ig. HNO₃ behandelt, wie auch mit 50–60%ig. HNO₃, die nitrose Gase oder NO₂ enthielt. Im ersten Falle wurde keine nitrierende oder oxydierende Wrkg. beobachtet. Bei Anwendung von HNO₃ höherer Konz., die nitrose Gase oder NO₂ enthielt, wurden dieselben Prodd. erhalten, die beim Nitrieren in Ggw. von Hg-Salzen bereits in der Literatur beschrieben wurden. — Als erste Stufe der katalyt. Nitrierung in Ggw. von Hg-Salzen ist also die Bldg. gemischter Quecksilber-aromat.-Verbb. anzusehen. Die katalyt. Nitrierung u. Oxydation des Bzl. z. B. kann jedoch nur in Ggw. von nitrosen Gasen erfolgen. (Журнал Общей Химии [J. allg. Chem.] 17 (79), 829–35. April 1947.)

ILBERG-STOJANOVÁ. D 227

D₂. Präparative organische Chemie. Naturstoffe.

Georges Dupont und René Locquin, Auszug eines Planes zur Nomenklatur komplexer Systeme. (Vgl. auch C. 1946. I. 1842.) Vorschlag für eine neue Nomenklatur vielkerniger organ. Verbindungen. (Bull. Soc. chim. France, Mém. [5] 14, 362–72. März/April 1947.) LEHWALD. 450

A. Gosselin, Reaktionen zwischen den Oxyden des Kohlenstoffs und Wasser. Auf Grund einer vom Vf. früher (vgl. C. 1934. I. 994, C. 1937. I. 4353) entwickelten Theorie werden synthet. Säuren, Alkohole, Ester, Aldehyde u. Ketone unter Verwendung von verschied. Katalysatoren aus CO u. W. dargestellt. In Tabellen wird die Zus. der erhaltenen Prodd., nicht aber deren Menge angegeben. (Bull. Soc. chim. France, Mém. [5] 14, 430–38. Mai/Juni 1947.) WESLEY. 460

G. Ilari und G. Giuseppetti, Die Einwirkung von wasserfreiem Aluminiumchlorid auf Acetylsalicylsäurephenylester. Bei der Rk. von 1 Mol AlCl₃ mit 1 Mol Acetylsalicylsäurephenylester (I) entstehen keine Ketone. Verwendet man jedoch 2 Mole I, so finden (je nach den Bedingungen der Rk.) zwei verschied. Verschiebungen statt: In CS₂ unter Sieden entsteht 3-Acetyl-6-oxybenzoesäure, F. 210–213°, in Nitrobenzol bei 100° dagegen 2,2'-Dioxybenzophenon, F. 60°. — Daraus geht hervor, daß die Ester der Acetylsalicylsäure nicht die FRIESSCHE Verschiebung eingehen, u. daß die Acylwanderungen bei Phenolestern von der Stellung eventueller Substituenten am Phenylrest, von der Temp. der Rk., vom Lösungsm. u. von der Struktur des Acylradikals abhängen. Dabei wirkt das AlCl₃ vor allem auf aliphat. Acyle u. erst in zweiter Linie auf aromat. Acyle

ein. — Der Benzolring von Phenolen, die mit arom. Acylen verestert sind, ist nicht in der Lage, mit Acylchloriden im Sinne der Rk. von FRIEDEL-CRAFTS Ketone zu bilden. (Gazz. chim. ital. 77. 485—92. Okt./Nov. 1947. Camerino, Univ., Ist. Chim. Gen.)

WALTER SIMON. 470

Giuseppe Illari, Über den Mechanismus der Friesschen Umlagerung. Bei der Rk. von Acetylsalicylsäuremethylester (I) mit $AlCl_3$ in CS_2 im Molverhältnis 1:1 tritt beträchtliche HCl-Entw., jedoch weder eine FRIESSCHE Umlagerung noch eine FRIEDEL-CRAFTS-Rk. ein. Durch Verseifen der Rk.-Prodd. wurden Essigsäure (II), Salicylsäure (III) u. Methanol (IV) erhalten; mit dem Lösungsm. wurde Acetylchlorid (V) abdest. u. durch längeres Schütteln mit W. zu II hydrolysiert. Reagieren I u. $AlCl_3$ in CS_2 im Verhältnis 1:2 miteinander, so wird neben den genannten Verbb. 3-Acetyl-6-oxybenzoesäure (VI, F. 209—210°) isoliert. Die gefundene II entsteht in beiden Fällen nicht durch Hydrolyse von V an feuchter Luft. In benzol. Lsg. wird, bes. bei Rk. im Molverhältnis 1:2, neben II, III u. IV Acetophenon (VII, Kp. 200—203°) gebildet. Mit der Isolierung von VI im inerten Lösungsm. u. von VII in Bzl. wird nachgewiesen, daß bei Arbeiten im Molverhältnis 1:2 FRIEDEL-CRAFTS-Rk. eintritt. Dagegen geht I unter den Versuchsbedingungen keine FRIESSCHE Umlagerung ein. Vf. schließt daraus, daß die beiden Rkk. über verschied. Mechanismen ablaufen u. nebeneinander erfolgen können. Bes. wird FRIEDEL-CRAFTS-Rk. stets bei Umsetzungen mit $AlCl_3$ in nicht-inerten Lösungsmm. eintreten. In Anlehnung an AUWERS u. MAUSS [1928] hält Vf. die FRIESSCHE Umlagerung für eine intramol. Umlagerung; die Enolform des Phenylesters bildet mit $AlCl_3$ unter HCl-Entw. ein Salz $C_6H_5 \cdot OC(OAlCl_2) = CH_2$, dessen am Phenolsauerstoff gebundener Rest zur o-Stellung wandert. Ist eine Wanderung zur o-Stellung nicht möglich, bildet der $Cl_2AlOC = CH_2$ Rest mit HCl V, das das zurückbleibende Phenol nach FRIEDEL-CRAFTS in p-Stellung zum Phenolhydroxyl acyliert. (Gazz. chim. ital. 77. 339—47. Juli/Aug. 1947. Camerino, Univ., Ist. di Chim. gen. e Chim. fis.)

H.-E. TOUSSAINT. 470

Giuseppe Illari, Einwirkung von wasserfreiem Aluminiumchlorid auf Äthylacetat. (Vgl. vorst. Ref.) Bei der Einw. von überschüssigem Äthylacetat (I) auf $AlCl_3$ oder von überschüssigem $AlCl_3$ auf I entstehen bei Raumtemp. während 3std. Rk.-Dauer, bezogen auf die Unterschubkomponente, 0,6 Mol HCl. Die Bldg. von Äthylchlorid (II) setzt ab 50° ein. Bei 95° werden auf 1 Mol $AlCl_3$ insgesamt 1,5 Mole HCl freigesetzt u. zum Teil als II gebunden; zu dieser Best. wurde II nach der Rk. durch Erhitzen auf 700—800° in Äthylen u. HCl zers. u. letzteres in KOH absorbiert. Durch Abdampfen der flüchtigen Bestandteile nach der bei 95° durchgeführten Rk. wird ein kolophoniumähnlicher Rückstand (R) erhalten, dessen Al-Geh. beträchtlich höher u. dessen Cl-Geh. erheblich niedriger ist, als einer Zus. $CH_3COOAlCl_2$ entspräche; die Diskrepanz vergrößert sich weiter mit längerem Erhitzen. Analog dem in vorst. Ref. beschriebenen Mechanismus der Einw. von $AlCl_3$ auf Phenolester nimmt Vf. an, daß $AlCl_3$ mit der Enolform von I zunächst unter HCl-Eliminierung zu einem Salz $CH_2 = C(OAlCl_2)OC_2H_5$ (III) reagiert; dieses erleidet Spaltung zu II u. einem Oxaluminiumsalz $OAl \cdot CH_2COCl$ (IV), welches unter HCl-Abspaltung in ein Ketenderiv. $OAl \cdot CH = CO$ (V) übergeht. Der Rückstand R wird demgemäß als ein Gemisch der Substanzen III, IV u. V angesehen. Mit anwesendem Bzl. setzen sich IV bzw. V nach FRIEDEL-CRAFTS zu Acetophenon um. Der Mechanismus findet eine Stütze in der von PACKENDORFF u. Mitarbeitem (Ber. dtsh. chem. Ges. 66. [1933.] 1072) beschriebenen FRIEDEL-CRAFTS-Rk. von Keten zu Alkylarylketonen. (Gazz. chim. ital. 77. 352—59. Juli/Aug. 1947.)

H.-E. TOUSSAINT. 470

C. Metzner und Dat Xuong, Der Mechanismus der aromatischen Ketonsynthese nach Friedel-Crafts. Während über die bei der FRIEDEL-CRAFTSSCHEN Ketonsynth. mit Säurechloriden auftretenden $AlCl_3$ -Komplexe bereits zahlreiche Unterss. vorliegen, ist bisher über die rein org. Zwischenprodd. wenig bekannt geworden. Anlässlich der Synth. einer Anzahl von Ketonen des Typs $[(p)ROC_6H_4]_2 \cdot COCHR_2$ erhalten Vf. bei der Dest. der Rk.-Lsg. in geringer Menge in H_2SO_4 farbig lösl. Verbb. des Typs $[(p)ROC_6H_4]_2C = CR_2$, deren Ausbeute durch längeres Stehen der Rk.-Lsg. bei Raumtemp. verbessert werden kann. Diese können nicht durch Rk. der gebildeten Ketone mit den Phenolaten entstanden sein, da die Ketone nicht enolisierbar sind. Negative Kondensationsverss. mit p-Methoxy- u. p-Äthoxyacetophenon, -propiophenon, -butyrophenon u. -isobutyrophenon sowie [p-Methoxyphenyl]-p-chlorbenzylketon mit Anisol in Ggw. von $AlCl_3$ bestätigten dies. Andererseits bilden aber alicycl. Ketone mit Phenolaten in vielen Fällen wohldefinierte Verbb.: z. B. entsteht aus Anisol u. Cyclohexanon über 1-Oxy-1-[p'-methoxyphenyl]-cyclohexan u. 1-[p'-Methoxyphenyl]-cyclohexen-(1) 1-[p'-Methoxyphenyl]-cyclohexan, was nur auf Grund der Enolisierung des Cyclohexanons möglich ist. Da die CO-Gruppen in Säurechloriden u. Aldehyden in vieler

Hinsicht ein ähnliches Verh. zeigen, Aldehyde aber bei der FRIEDEL-CRAFTS-Kondensation mit 2 Moll. Phenolat nach $RCHO + 2-ArH \rightarrow RCHAr_2$, reagieren können, kann für die Darst. obenerwähnter Äthylenverb. folgender Rk.-Mechanismus angenommen werden: $R_2CHCOCl + ArH \rightarrow R_2CHC(OH)(Cl)Ar \rightarrow HCl + R_2C=C(OH)Ar$. Diese Enolf orm ist nur als $AlCl_3$ -Komplex beständig; wird daher die Rk.-Lsg. sofort in W. gegossen, so bildet sich ausschließlich u. irreversibel das Keton, bleibt die Rk.-Lsg. jedoch längere Zeit stehen, so bildet sich unter erneuter (langsam verlaufender) Kondensation $R_2C=CAr_2$. Die 2. Kondensation kann jedoch nur bei Säurechloriden mit zur CO-Gruppe z-ständigem H-Atom erfolgen (aus Benzoylchlorid u. Anisol entsteht nur p-Methoxybenzophenon), außerdem ist sie nicht bei der Kondensation mit Säuren oder Säureanhydriden möglich, da hier die CO-Gruppen keinen „Aldehyd“-Charakter besitzen. — Nach Ansicht der Vff. ist das von DARZENS [1911] aus Cyclohexen u. Säurechlorid erhaltene 2-Chlor-1-acylcyclohexan kein Zwischenprod., sondern aus dem zunächst gebildeten 1-[1'-Oxy-1'-chloralkyl]-cyclohexen über 1-Acylcyclohexen durch HCl-Addition an die Doppelbindung entstanden.

Versuche: Nächst. *Aryläthylenderiv.* entstanden durch 3tägiges Stehen von 1 Mol Säurechlorid, 2,5 Molen Phenoläther u. 1 Mol $AlCl_3$ bei Raumtemp., Gießen auf Eis/HCl, Ausäthern u. fraktionierte Dest.; α,α -Bis-[p-methoxyphenyl]-isobutylen, $C_{18}H_{20}O_2$, F. 64°, Kp.₂₀ 215°; aus Anisol u. Isobutyrylchlorid; 40% (Ausbeute, bezogen auf eingesetztes Säurechlorid); wurde zum Vgl. aus Isobuttersäureäthylester u. p-Methoxyphenyl-MgBr hergestellt. — α,α -Bis-[p-methoxyphenyl]- β -chloräthylen, $C_{15}H_{15}O_2Cl$, F. 76°, aus Anisol u. Chloracetylchlorid; 58%; entstand ferner aus Dichloracetal u. Anisol in Ggw. von H_2SO_4 u. Behandeln mit $NaOC_2H_5$. — α,α -Bis-[2-methyl-4-methoxyphenyl]-propylen, $C_{19}H_{20}O_2$, F. 85°, Kp.₁₂ 220°, aus Propionylchlorid u. m-Kresolmethyläther; 50%. — α,α -Bis-[3-methyl-4-methoxyphenyl]-propylen, $C_{19}H_{22}O_2$, F. 89°, Kp.₁₂ 225°, mit o-Kresolmethyläther; 55%. — α,α -Bis-[2,4-dimethoxyphenyl]-propylen, $C_{19}H_{22}O_4$, F. 73°, Kp.₁₂ 215°, mit Resorcindimethyläther; 60%. — α,α -Bis-[p-methoxyphenyl]- β -phenyläthylen, $C_{22}H_{20}O_2$, F. 63°, Kp.₁₂ 280°, aus Anisol u. Phenylacetylchlorid; 75%; entstand ferner aus p-Methoxyphenyl-MgBr u. p-Methoxyphenylbenzylketon. — α,α -Bis-[3-chlor-4-methoxyphenyl]- β -phenyläthylen, $C_{20}H_{18}O_2Cl_2$, F. 106°, Kp.₁₂ 310°, wie vorst. mit o-Chloranisol; 35%. — α,α -Bis-[p-methoxyphenyl]- β -[p-tolyl]-äthylen, $C_{23}H_{22}O_2$, F. 87°, Kp.₁₂ 290°, aus Anisol u. p-Tolylacetylchlorid; 30%. — p-Methoxyphenylcyclohexan, $C_{13}H_{18}O$, F. 58° (A.), Kp.₁₂ 145—150°, aus Anisol u. Cyclohexanon. Daneben aus der Mutterlauge p-Methoxyphenylcyclohexen-(I), $C_{13}H_{18}O$, F. 35°. Beide Verb. können auch aus Anisyl-MgBr u. Cyclohexanon hergestellt werden. — p-Methoxybiphenyl, $C_{13}H_{12}O$, F. 89°, aus den beiden vorst. Verb. u. S (vgl. SHERWOOD u. Mitarbeiter, J. chem. Soc. [London] 1932. 1832). — p-Oxyphenylcyclohexan, F. 129° (A.), durch Zutropfen von konz. HBr zur p-Methoxyverb. u. $AlCl_3$ in Acetanhydrid u. 3std. Kochen. (Bull. Soc. chim. France, Mém. [5] 14. 885—92. Sept./Okt. 1947. Labor. de Rech. des Établ. Roussel.)

LEHWALD. 470

Arthur Murray III, W. W. Foreman und Wright Langham, Die Halogen-Metall-Austauschreaktion und ihre Anwendung auf die Synthese von isotopen Kohlenstoff enthaltender Nicotinsäure. (Vgl. C. 1949. I. 934.) Mittels der Halogen-Metall-Austausch-Rkk., mit deren Hilfe GILMAN, LANGHAM u. MOORE (C. 1941. I. 361) eine Reihe von Organo-Li-Verb. herstellten, gelingt es, Carbonsäuren durch Einw. von CO_2 auf diese zu gewinnen. Die Halogen-Metall-Austauschr. verläuft in sehr kurzer Zeit. Dies ist auch bei bestimmten Fällen der H-Metall-Austausch-Rk. der Fall. Z. B. entsteht in 5—10 Sek. aus Benzylcyanid u. n-Butyl-Li (I) die metallorgan. Verb., aus der durch Einw. von CO_2 in 55%ig. Ausbeute Phenylcyanessigsäure gebildet wird: (R = Phenyl)

$$R-CH_2-CN + I \rightarrow R-CHLi \xrightarrow[\text{HCl}]{CO_2} R-CH-COOH.$$

GILMAN u. SPATY (C. 1940. I. 3659) entsteht aus I u. 3-Brompyridin Pyridyl-(3)-Li. Dessen Carbonisierung wurde nun mit $^{13}CO_2$ u. $^{14}CO_2$, dargestellt aus dem entsprechenden $BaCO_3$ -Isotop durch Einw. von H_2SO_4 , durchgeführt, wobei Nicotinsäure (II) entsteht.

[R = Pyridyl-(3)] $R-Br + I \xrightarrow{\text{Äther}} RLi \xrightarrow[\text{HCl}]{*CO_2} R-*COOH$. Aus 21 Millimol $Ba^{13}CO_3$

wurden 82% II mit einem Geh. von 0,9 Isotopen-% ^{13}C gebildet. Aus 0,8 Millimol $Ba^{14}CO_3$ wurden 62% II mit ^{14}C erhalten. Die Substanz besaß eine spezif. Aktivität von nahezu $8 \mu C/mg$. Die von GILMAN u. STUCHWITZ (C. 1942. II. 29) durchgeführte Darst. von p-Aminobenzoesäure (III) wurde ebenfalls zur Gewinnung dieser Verb. mit einem C-Isotop verwendet: (p) $H_2N \cdot C_6H_4 \cdot Br + 3 I \xrightarrow{Ae.} (p)Li_2N \cdot C_6H_4 \cdot Li \xrightarrow[\text{HCl}]{*CO_2} (p)NH_2 \cdot C_6H_4 \cdot *COOH$.

Bei einer Umsetzung von 3 Millimolen gewöhnlichem BaCO₃ wurden 21% III hoher Reinheit erhalten. (Science [New York] 106. 277. 19/9. 1947. Santa Fe, New Mexico, Univ. of California, Los Alamos Scientific Labor.) PETERS. 480

Marcel Tuot und Marcelle Guyard, *Untersuchungen über einige aliphatische, arylaliphatische und hydroaromatische Kohlenwasserstoffe (C₁₄—C₂₀)*. 1. Mitt. *Synthesen*. Der WURTZschen Rk. kommt nicht die allg. Gültigkeit zu, wie vielfach angenommen wird, da verschied. Nebenrkk. auftreten. Zur Darst. von KW-stoffen, die die gewünschte Konst., ohne Änderung des C-Skeletts der Ausgangsverb., aufweisen eignet sich vor allem die Kondensation von Organomagnesiumverbindungen. Der Verlauf der anschließenden Dehydratisierungs- u. Hydrierungsrk. ist stark konstitutionsabhängig. Hinsichtlich der physikal. Konstanten der synthetisierten KW-stoffe der aliphat., arylaliphat. u. hydroaromat. Reihe ergeben sich folgende Regelmäßigkeiten: abnehmender Kp. mit zunehmender Verzweigung u. zunehmender Kp. mit zunehmender Symmetrie des Mol.; die Werte für Dichte u. Brechungsindices folgen keiner allg. Regel, jedoch nehmen diese mit dem Verzweigungsprod. u. der Verlagerung der Seitenketten gegen die Enden der Hauptketten zu u. mit zunehmendem Symmetriegrad ab; die Viskosität wächst mit der Zahl der C-Moll., ist aber im wesentlichen konstitutionsabhängig; bei gleicher C-Zahl nimmt sie mit der Einführung von Ringen oder Kernen merklich zu.

Versuche: *Pentadecanol*-(8), Kp.₁₁ 153°, F. 43,5° (wss. A.), durch Kondensation von Heptylmagnesiumbromid mit Ameisensäureäthylester (I), (Ausbeute) 61%. — *Pentadecen*-(7), Kp.₂₀ 137°, durch Dehydratisierung in Ggw. von H₂SO₄, D.²⁰ 0,7726, n_D²⁰ 1,4370. — *n-Pentadecan*, C₁₅H₃₂, Kp.₂₂ 145°, durch katalyt. Hydrierung vorst. Verb. mit Pt-Schwarz nach VAVON u. Mitarbeitern (C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 218. [1944.] 557); D.²⁰ 0,7638, n_D²⁰ 1,4286. — Beim Vers., aus der Mg-Verb. des 4-Bromheptans u. I *4,6-Dipropylnonan* darzustellen, entstanden nur Prodd. auf Grund von Sekundärrkk., bes. *2-Propylpentanol*-(1) sowie *Hepten*-(3). — *2-Methylpentanol*-(4), Kp.₁₀ 47°, aus Isobutylmagnesiumbromid u. Acetaldehyd; D.²⁰ 0,80708, n_D²⁰ 1,4101; 81%. — *2,4-Dimethylpentanol*-(1), durch Kondensation von 2-Methyl-4-brompentan mit Trioxymethylen; 8%. Die Kondensation der Mg-Verb. von 1-Brom-2,4-Dimethylpentan mit I gab kein *2,4,8,10-Tetramethylundecan*, sondern nur Nebenprodukte. — Kondensation der Mg-Verb. des 3-Brom-2,4-dimethylpentans mit I gab infolge ster. Hinderung statt *2,6-Dimethyl-3,5-diisopropylheptan* *2,4-Dimethylpentan*, *2,4-Dimethylpenten*-(2) u. *2-Methyl-3-isopropylbutanol*-(4). — *n-Hexadecan*, Kp.₁₁ 153°, 1-Bromoctan zu einer Suspension von Na in Xylol geben, 3 Std. kochen; D.²⁰ 0,7770, n_D²⁰ 1,4351; 70%. — Die Darst. von *5-Methyl-4,6-dipropylnonanol*-(5) aus der Mg-organ. Verb. mißlang infolge ster. Hinderung. — *Heptanon*-(4), Kp.₇₁ 142°, durch CrO₃-Oxydation von Heptanol-(4) in Eisessig; D.²⁰ 0,8116, n_D²⁰ 1,4065; *Semicarbazon*, F. 135,5°. — *4,7-Dipropyl-4,7-dioxydecin*-(5) F. 120° (CCl₄), durch Einleiten von gereinigtem C₂H₂ in äther. Lsg. von C₂H₅MgBr u. Rk. des Di-Mg-Deriv. von C₂H₂ mit vorst. Keton; 89%. — *4,7-Dipropyldecin*-(5)-*dien*-3,7. Kp.₂₅ 142°; durch Kochen vorst. Glykols mit 25%ig. H₂SO₄; D.²⁰ 0,8111, n_D²⁰ 1,4862. — *4,7-Dipropyldecan*, Kp.₂₃ 141°, durch Hydrierung vorst. Diens mit Pt-Schwarz; D.²⁰ 0,7802, n_D²⁰ 1,4350; durch selektive Hydrierung des Diens mit RANEY-Ni in A. wurden unrein erhalten: *4,7-Dipropyldecatrien*-(3,5,7), *4,7-Dipropyldecadien*-(4,6), *4,7-Dipropyldecen*-(5). — Die Kondensation der Mg-Verb. des 1-Brom-2,4-dimethylpentans mit Äthylacetat gab statt des gewünschten *2,4,6,8,10-Pentamethylundecans* nur Nebenprodd., wie *2,4-Dimethylhexanol*-(6), *2,4-Dimethylpenten*-(1), *2,4-Dimethylpentan*, die Kondensation der Mg-Verb. des 3-Brom-2,4-dimethylpentans mit Äthylacetat statt *2,4,6-Trimethyl-3,5-diisopropylheptan* nur Nebenprodukte. — *2,7-Dimethyl-3,6-diisopropylolcin*-(4)-*diol*-(3,6), F. 109° (CCl₄), durch Kondensation der Di-Mg-Verb. von C₂H₂ mit Isobutyron (erhalten durch CrO₃-Oxydation von 2,4-Dimethylpentanol-(3)). — *2,7-Dimethyl-3,6-diisopropylolcin*-(4)-*dien*-(2,6), Kp.₃₈ 142°, durch Kochen vorst. Glykols mit 20%ig. H₂SO₄; D.²⁰ 0,8360, n_D²⁰ 1,5050. — *2,7-Dimethyl-3,6-diisopropylolcin*, Kp.₃₅ 142°, durch katalyt. Hydrierung vorst. Diens mit RANEY-Ni bei 180° u. 120 Atm.; D.²⁰ 0,7968, n_D²⁰ 1,4470. — *2,7-Dimethyl-3,6-diisopropylolcin*-(4), Kp.₂₁ 132°, durch katalyt. Hydrierung des Diens mit Pt-Schwarz oder RANEY-Ni unter n. Druck; D.²⁰ 0,8157, n_D²⁰ 1,4513. Als Hydrierungszwischenstufen wurden nachgewiesen: *2,7-Dimethyl-3,6-diisopropylolcatrien*-(2,4,6), *2,7-Dimethyl-3,6-diisopropylolcadien*-(3,5). — *Nonanol*-(5), Kp.₂₇ 103°, durch Kondensation von C₂H₂MgBr mit I; D.²⁰ 0,8257, n_D²⁰ 1,4289; 92%. — *5,8-Dibutylododecin*-(6)-*diol*-(5,8), F. 130,5° (A.), aus Di-Mg-Verb. von C₂H₂ u. Nonanon-(5); 83%. — *5,8-Dibutylododecin*-(6)-*dien*-(4,8), Kp.₂₉ 189°, durch Dehydratisierung mit 25%ig. H₂SO₄; D.²⁰ 0,8222, n_D²⁰ 1,4866. — *5,8-Dibutylododecan*, C₂₀H₄₂, Kp.₃₂ 193°, durch Hydrierung mit Pt-Schwarz in essigsaurer Lsg.; D.²⁰ 0,7922, n_D²⁰ 1,4436; bei Hydrierung mit RANEY-Ni in alkoh. Lsg. sind die Hydrierungszwischenstufen faßbar. — *2,9-Dimethyl-4,7-diisobutyldecin*-(5)-*diol*-(4,7), F. 72° (PAe.); 81%. — *2,9-Dimethyl-*

4.7-Diisobutyldecin-(5)-dien-(3.7), Kp.₂₃ 156^o, durch Dehydratisierung vorst. Glykols mit 25%ig. H₂SO₄; D.²⁰ 0,8023, n_D²⁰ 1,4738. — 2.9-Dimethyl-4.7-diisobutyldecan, Kp.₃₀ 167^o, durch Hydrierung vorst. KW-stoffe mit RANEY-Ni bei 180^o u. 130 kg/cm²; D.²⁰ 0,7882, n_D²⁰ 1,4412. — 2-Methyltetradecan, Kp.₂₂ 152^o, durch Kondensation von 1-Bromdecan mit 4-Brom-2-methylbutan in Ggw. von Na in Dibutyläther in schlechter Ausbeute; D.²⁰ 0,7832, n_D²⁰ 1,4290. Als Hauptprod. entstehen aus dem freien Methylbutylradikal 2-Methylbutan, 2-Methylbutene u. Eikosan, vermischt mit kleinen Mengen Isomeren. Einw. von Na auf eine äquimol. Mischung 1-Bromhexan u. 4-Brom-2.6-dimethylheptan gibt an Stelle von 2-Methyl-4-isobutyldecan nur Nebenprod., ebenso Einw. von Na auf 1-Bromheptan u. 4-Brom-2.6-dimethylheptan an Stelle von 2-Methyl-4-isobutyldecan, im letzten Falle eine größere Menge Tetradecan, Kp.₂₃ 135^o, D.²⁰ 0,7700, n_D²⁰ 1,4303. 2.7-Dimethyl-4.6-dipropyloctan war durch Na-Einw. auf 4-Brom-2-methylheptan nicht erhältlich. — 1.2-Diphenyläthanol, F. 69^o (CCl₄), aus C₆H₅CH₂MgCl u. Benzaldehyd. — 1.2-Diphenyläthylen, F. 124^o (A.), durch Dehydratisierung vorst. Verb. mit 50%ig. H₂SO₄. — 1.2-Diphenyläthan, F. 52^o, durch Hydrierung vorst. Verb. mit RANEY-Ni. — 1.1-Diphenylpropanol-(1), F. 96^o, aus C₆H₅MgBr u. Benzophenon; 90%. — 2.3-Dimethyl-1.1.4.4-tetraphenylbuten-(1), F. 212^o, durch Kochen der alkoh. Lsg. vorst. Alkohols. — 1.1-Diphenylpropen-(1), Kp.₁₅ 154^o, vorst. A. durch Vakuumdest. in Ggw. von aktivierter Tonerde dehydratisieren; D.²⁰ 1,0250, n_D²⁰ 1,5880. — 1.1-Diphenylpropan, C₁₅H₁₆, Kp.₁₈ 145^o, durch Hydrieren mit RANEY-Ni; D.²⁰ 0,9975, n_D²⁰ 1,5701. — 1.2-Diphenylpropanol-(2), F. 72^o (A.), Kp.₉ 163^o, aus C₆H₅CH₂MgCl u. Acetophenon; 92%. — 1.2-Diphenylpropen-(2), Kp.₂₂ 170^o, F. 81^o (A.), durch Kochen vorst. Alkohols mit 50%ig. H₂SO₄. — 1.2-Diphenylpropan, C₁₅H₁₆, Kp.₂₅ 160^o, durch Hydrierung mit Pt-Schwarz; D.²⁰ 0,9799, n_D²⁰ 1,5573. — 1.3-Diphenylpropanol-(2) (II), aus C₆H₅CH₂MgCl u. I in sehr schlechter Ausbeute (7–8%); als Nebenprod. hauptsächlich Phenyläthylalkohol. — 1.3-Diphenylpropanol-(1) (III), Kp.₁₄ 186^o, F. 71^o, aus Benzaldehyd u. der Mg-Verb. von 1-Phenyl-2-bromäthan; 35%. — 1.3-Diphenylpropen (IV), durch Dehydratisierung von II mit H₂SO₄ wahrscheinlich trans-IV, Kp.₂₅ 159^o, F. 51^o (A.); aus III ein Alkengemisch, Kp.₁₅ 170^o; D.²⁰ 0,9978, n_D²⁰ 1,5689; hieraus durch Abkühlen (fester KW-stoff, 30%) u. Dest. wahrscheinlich cis-IV, Kp.₁₈ 178^o, D.²⁰ 1,0138, n_D²⁰ 1,5807. — 1.3-Diphenylpropan, C₁₅H₁₆, Kp.₁₈ 160^o, durch Hydrierung der vorst. isomeren Alkene mit RANEY-Ni; D.²⁰ 0,9831, n_D²⁰ 1,5594. — Äthylphenylketon, Kp.₁₁ 97^o, D.²⁰ 1,0103, n_D²⁰ 1,5256. — 1.2-Diphenylbutanol-(2), Kp. 180^o, aus C₆H₅CH₂MgCl u. vorst. Keton; D.²⁰ 1,0367, n_D²⁰ 1,5752; 88%. — 1.2-Diphenylbutan, C₁₆H₁₈, Kp.₂₈ 172^o, vorst. Verb. mit H₂SO₄ oder P₂O₅ dehydratisieren, Isomergemisch mit RANEY-Ni hydrieren; D.²⁰ 0,9777, n_D²⁰ 1,5554. — α- u. β-1.4-Diphenylbutin-(2)-diol-(1.4), F. 146^o bzw. 99,5^o, aus Benzaldehyd u. der Di-Mg-Verb. von Acetylen; Löslichkeit in Ae. verschieden. Durch Hydrierung die stereoisomeren Dirole, α-Form, F. 110^o, β-Form, F. 93^o. — 1.4-Diphenyl-1.4-epoxybutan (2.5-Diphenyltetrahydrofuran), Kp.₂₇ 210^o, durch Dehydratisierung der α-Form mit 30%ig. H₂SO₄; D.²⁰ 1,0752, n_D²⁰ 1,5770; gegen katalyt. Hydrierung ziemlich beständig, langsame Ringöffnung durch Pt-Schwarz in essigsaurer Lösung. — 1.4-Diphenylbutanol-(1), Kp.₃₂ 218^o, durch Behandlung vorst. Verb. mit Na-A.; D.²⁰ 1,0347, n_D²⁰ 1,5553. — 1.4-Diphenylbuten-(1), Kp.₁₄ 170^o, durch Dehydratisierung vorst. Verb. mit 60%ig. H₂SO₄; D.²⁰ 1,0330, n_D²⁰ 1,5945. — 1.4-Diphenylbutan, C₁₆H₁₈, F. 52,5^o, durch Hydrierung mit RANEY-Ni. — 1.2-Diphenylpentanol-(2), Kp.₂₂ 184^o, aus C₆H₅CH₂MgCl u. Propylphenylketon; D.²⁰ 0,9913, n_D²⁰ 1,5882; 94%. Durch Dehydratisierung Alkengemisch, mit H₂SO₄; Kp.₂₇ 185^o; D.²⁰ 0,9868, n_D²⁰ 1,5798, mit P₂O₅: Kp.₂₈ 196^o; D.²⁰ 1,0026, n_D²⁰ 1,5807, wahrscheinlich Gemische von 1.2-Diphenylpenten-(1) u. 1.2-Diphenylpenten-(2). — 1.2-Diphenylpentan, C₁₇H₂₀, Kp.₃₂ 184^o, durch Hydrierung vorst. Gemisches mit RANEY-Ni (unter diesen Bedingungen keine Hydrierung der 1. Komponente); D.²⁰ 0,9649, n_D²⁰ 1,5480. — α- u. β-2.5-Diphenylhexin-(3)-diol-(3.5), F. 163,5^o (A.) u. 126^o (Bzl.), durch Kondensation der Di-Mg-Verb. von Acetylen mit Acetophenon, Trennung der Diastereoisomeren auf Grund der Ae.-Löslichkeit der β-Form; beim Vers. zu dehydratisieren verharzen die Dirole. — α- u. β-2.5-Diphenylhexandiol-(2.5), F. 158,5^o u. 136^o, durch Hydrierung vorst. Dirole. — 2.5-Diphenyl-2.5-epoxyhexan (2.5-Dimethyl-2.5-diphenyltetrahydrofuran), Kp.₂₉ 202^o, durch Dehydratisierung vorst. α-Verb. mit 20%ig. H₂SO₄; D.²⁰ 1,0380, n_D²⁰ 1,5637. — 2.5-Diphenylhexanol-(2), Kp._(?) 202^o, durch Red. vorst. Verb. mit Na-A.; D.²⁰ 1,0125, n_D²⁰ 1,5468. — 2.5-Diphenylhexen-(2) (?), Form F. 139^o (A.) u. Form Kp.₂₁ 183^o; D.²⁰ 0,9916, n_D²⁰ 1,5659; durch Dehydratisierung vorst. Verb. mit 50%ig. H₂SO₄. — 1.2-Dimethyl-1.2-diphenylcyclobutan, trans-Form (?), Kp.₁₆ 166^o, F. 52,5^o, cis-Form (?) Kp.₁₆ 172^o; D.²⁰ 0,9961, n_D²⁰ 1,5540, beim Vers. mit RANEY-Ni zu hydrieren. — 1.1.2-Triphenyläthanol, F. 89^o, aus C₆H₅CH₂MgCl u. Benzophenon; 82%. — 1.1.2-Triphenyläthylen, F. 73^o, durch Dehydratisierung vorst. Verb. mit Acetylchlorid. — 1.1.2-Triphenyläthan, C₂₀H₁₈, F. 54,5^o, durch Red. vorst. Verb. mit Na-Amylalkohol. —

Phenyldecän, Kp.₁₄ 158°, durch Kondensation von 1-Bromdecän mit Bzl. in Ggw. von AlCl₃, D.²⁰ 0,8978, n_D²⁰ 1,5078; 10%. — *1-Phenyldecänol*-(1), Kp.₁₇ 189°, F. 34°, aus Nonylmagnesiumbromid u. Benzaldehyd; 50%; Nebenprodd.: Benzylalkohol u. Nonen. — *Phenyldecen*, Kp.₂₆ 183—184°, durch Dehydratisierung vorst. Verb. mit H₂SO₄; D.²⁰ 0,8726, n_D²⁰ 1,4878. — *Decylcyclohexan*, C₁₆H₃₂, Kp.₂₀ 168°, durch Hydrierung mit Pt-Schwarz; D.²⁰ 0,8167, n_D²⁰ 1,4520. — *1,4-Dipentylbenzol*; Verr. zur Darst. aus Pentylhalogenid u. Dihalogenbz. nach WURTZ sowie aus p-Dibrombz. u. C₅H₁₁MgBr in Ggw. von FeCl₃ verliefen negativ. — *1,2-Dicyclohexyläthan*, C₁₄H₂₆, Kp.₁₉ 140°, durch Hydrierung von symmetr. Dipentyläthanol bei 180° mit RANEY-Ni unter Druck; D.²⁰ 0,8825, n_D²⁰ 1,4802. — *1,1-Dicyclohexylpropan*, C₁₅H₂₈, Kp.₁₄ 131°, durch Hydrierung von 1,1-Dipentylpropanol-(1) mit RANEY-Ni; D.²⁰ 0,9023, n_D²⁰ 1,4935. — *1,2-Dicyclohexylpropan*, C₁₅H₂₈, Kp.₁₅ 148°, durch Hydrierung von 1,2-Dipentylpropan mit Pt-Schwarz; D.²⁰ 0,8819, n_D²⁰ 1,4791. — *1,3-Dicyclohexylpropan*, C₁₅H₂₈, Kp.₂₄ 151°, durch Hydrierung von 1,3-Dipentylpropan mit Pt-Schwarz in Essigsäure; D.²⁰ 0,8740, n_D²⁰ 1,4750. — *1,2-Dicyclohexylbutan*, C₁₆H₃₀, Kp.₂₂ 160°, durch Hydrierung von 1,2-Dipentylbutanol-(2) mit RANEY-Ni bei 185° unter Druck; D.²⁰ 0,9146, n_D²⁰ 1,5038. — *1,4-Dicyclohexylbutan*, C₁₆H₃₀, Kp.₁₉ 167°, durch Hydrierung von 1,4-Dipentylbutandiol-(1,4) mit RANEY-Ni bei 180° unter Druck; D.²⁰ 0,8731, n_D²⁰ 1,4758. — *2,1-Dicyclopentan*, C₁₇H₃₂, Kp.₁₇ 157°, durch Hydrierung von 1,2-Dipentylpentanol-(2) mit RANEY-Ni bei 180—190° unter Druck; D.²⁰ 0,9218, n_D²⁰ 1,5092. — *2,5-Dicyclohexylhexan*, C₁₈H₃₄, Kp.₃₂ 201°, durch Hydrierung von 2,5-Dipentylhexandiol-(2,5) mit RANEY-Ni bei 180° unter Druck; D.²⁰ 0,8901, n_D²⁰ 1,4876. — *1,1,2-Tricyclohexyläthan*, C₂₀H₃₆, Kp.₃₀ 230°, durch katalyt. Hydrierung von 1,1,2-Triphenyläthanol unter Druck; D.²⁰ 1,0236, n_D²⁰ 1,5786. (Bull. Soc. chim. France, Mém. [5] 14. 1087—96. Nov./Dez. 1947. Strasbourg, École Nat. Supérieure du Pétrole; Dijon, Fac. des Sci., Labor. de Chim. Générale.)

K. MATIER. 500

N. Levy und J. D. Rose, *Die aliphatischen Nitroverbindungen*. Übersicht über Darst., Eigg. u. Rkk. von Nitroparaffinen u. -olefinen. Besprochen werden bes. die Nitrierung von Paraffinen in Olefinen, die Rkk. der Nitroverb. mit Säuren u. Basen, mit Diazoverbb., Aldehyden u. Ketonen, MANNICH-Rkk. von Nitroalkanen, ihre Addition an aktivierte Äthylenbindungen, die Rkk. mit Organometallverb., die Additionsrkk. von Nitroolefinen u. die Anwendung von aliph. Nitroverbindungen. (Quart. Rev. [chem. Soc. London] 1. 358—95. 1947. Imp. Chem. Ind. Ltd.) KRESZE. 500

R. Dulou und G. Bulteau, *Notiz über die Bestimmung der Konstitution eines Trichlorbutans*. Die Konst. eines nach F. P. 806 578 aus 1,1-Dichloräthan u. Vinylchlorid in Ggw. von AlCl₃ hergestellten Trichlorbutans (I), Kp.₇₅₃ 152°, n_D¹⁵ 1,4600, D.¹⁵ 1,317, wurde als 1,1-Dichlor-3-chlorbutan, Cl₂CHCH₂CHClCH₃, ermittelt. Einw. von Zn-Staub auf I in Ggw. von A. gab keine Rk., wodurch Nachbarstellung von Cl-Atomen ausgeschlossen war, Kochen mit Pyridin ebenfalls nicht. Beim 3std. Kochen von I mit alkoh. KOH entstand 1 Mol KCl u. ein Alkohol, der mit W. u. I ein tern. Gemisch, Kp. 148°, bildete. Dest. des letzteren über CaCl₂ gab ein Prod. von Kp.₇₆₀ 128°, n_D¹⁵ 1,4440. Kochen von I mit äthanol. NaOC₂H₅ lieferte unter NaCl-Bldg. ein chloriertes Buten (II), Kp.₇₆₀ 125°, n_D¹⁵ 1,4420, für das auf Grund des RAMAN-Spektr. die Konst. eines der 3 nachstehenden Dichlorbutene, a) CH₂Cl-CH₂-CH = CHCl, b) CH₃-CHCl-CH = CHCl oder c) CH₃-CH₂-CH = CCl₂ in Frage kam. c schied aus, da beim Kochen mit 80%ig. H₂SO₄ keine Buttersäure gebildet wurde. Da Oxydation von II mit 3%ig. KMnO₄-Lsg. zu α-Chlorpropionsäure führte, hat II Konst. b u. damit I die eingangs angegebene. (Bull. Soc. chim. France, Mém. [5] 14. 924—26. Sept./Okt. 1947. École Normale Supérieure, Labor. de Chim.) K. MATIER. 510

W. I. Jessafow, *Halogenierung ungesättigter Kohlenwasserstoffe*. 5. Mitt. Es werden die Eigg. der Prodd. verglichen, die bei Einw. von 1 u. 2 Molen Br₂ bei 0° in Chlf. auf einfach ungesätt., verzweigte Paraffine wie *Diisobutylen* u. *Triisobutylen* oder Diene mit 1,2 oder 3 Seitenketten wie *3-Methyloctadien*-(2,4) (C₉H₁₆, Kp.₇₃₇ 152—153°; D.²⁰ 0,7723; n_D²⁰ 1,4591), *3-Äthyloctadien*-(2,4) (C₁₀H₁₈, Kp.₇₃₆ 167°; D.²⁰ 0,7727; n_D²⁰ 1,4626), *2,4-Dimethylhexadien*-(2,4) (I, C₈H₁₄, Kp.₇₄₇ 115°; D.²⁰ 0,7542; n_D²⁰ 1,4426), *3-Methyl-5-äthylheptadien*-(3,5) (C₁₀H₁₈, Kp.₇₅₃ 154°; D.²⁰ 0,7710; n_D²⁰ 1,4456) u. *2,3,4-Trimethylhexadien*-(1,3) (C₉H₁₆, Kp.₇₅₄ 135—136°; D.²⁰ 0,7723; n_D²⁰ 1,4442) entstehen. Die HBr-Entw. während der Bromierung der einfach ungesätt. Paraffine erfolgt hauptsächlich in den ersten 30 Min. u. ist unabhängig von der zugesetzten Brommenge. Dagegen entwickeln die untersuchten alkylsubstituierten Diene eine vom Br₂-Zusatz abhängige HBr-Menge. Die HBr-Entw. ist hierbei in den ersten 30 Min. geringer als bei den Monoolefinen unter gleichen Bedingungen. Die Diene geben aber im Gegensatz zu den einfach ungesätt. Verb. beim Stehen bedeutende Mengen HBr ab, wobei die Dibromide prozentual mehr HBr entwickeln als die Tetrabromide, u. die monosubstituierten Diene bedeutend we-

niger HBr erzeugen als die di- u. trisubstituierten. Letztere unterscheiden sich insofern, als die Diene mit 3 Seitenketten in den ersten 30 Min. relativ mehr HBr entwickeln als die mit 2 quartären C-Atomen. Die Bromierungsrk. kann demnach als eine schnelle Meth. zur Kennzeichnung der Konjugation von Doppelbindungen dienen. Bei der Oxydation des Dibromids von I mit KMnO_4 entstehen Aceton, Acetaldehyd bzw. Essigsäure u. Mesityloxyddibromid, das jedoch infolge zu geringer Stabilität nicht isoliert werden konnte. Nach der Menge der gefundenen Oxydationsprodd. findet die Bromsubstitution hauptsächlich in 4.5-Stellung [54,24% 2.4-Dimethyl-4.5-dibromhexen-(2), bezogen auf Aceton] neben 2.3-Substitution statt [27,85% 2.4-Dimethyl-2.3-dibromhexen-(4), bezogen auf Essigsäure]. — I-Dibromid, zu 5,8 g I in 25 ml absol. Ae. gibt man bei -10° 3,4 g Br_2 in 25 ml absol. Ae. u. dest. den Ae. bei $55^{\circ}/65$ Torr. ab; 13,6 g. (Журнал Общей Химии [J. allg. Chem.] 17 (79). 1453—67. Aug. 1947. Swerdlowski, Organ. Chem. Labor. der Ural. Univ.) WEISKE. 520

A. L. Klebanski, M. Jelenewski und W. Tschugunow, *Hydrierung von Divinylacetylen elektrochemisch und mit Natriumamalgam*. Divinylacetylen (I) wird a) elektrochem. u. b) durch Einw. von Na-Amalgam hydriert. Bei a) werden untersucht: der Einfl. der Konstruktion der Elektrolytzelle, Diaphragmamaterial, Kathodenmaterial, Elektrolytnatur, Stromdichte, Stromspannung. Als am besten geeignet erweist sich eine Zelle aus amalgamierten Cu-Plattenelektroden, getrennt durch ein feinporiges Ebonitdiaphragma, 1 A u. eine Stromdichte von 1 A/dm². Der Kathodenraum ist gefüllt mit 150 ml 2%ig. alkoh. NaOH, die 10% I enthält, der Anodenraum mit 200 ml 2%ig. NaOH. Es werden maximal 0,45 Mol H_2 /Mol I angelagert. Bei Verwendung einer Hg-Elektrode (ständig gerührt) werden maximal 0,42 Mol H_2 addiert. Weniger wirksam sind platinierete Cu- sowie Cu- u. Ni-Kathoden (ca. 0,2 Mol H_2). Ungeeignet sind Zylinderelektroden, Ton u. Asbestdiaphragma. Ton wird durch sich bildende Harzprodd. verstopft u. Asbestdiaphragmen quellen u. weisen geringe Festigkeit auf. Die anderen vorst. erwähnten Einfl. sind gering. Bei Einw. von 800 g 2—3%ig Na-Amalgam auf 12 g I in 60 ml 95%ig. A. wird 1 Mol H_2 addiert. Das Hydrierungsprod. ist in allen Fällen Hexatrien-(2.3.4), Kp.₁₀₀ 29—30°; D._{13,5} 0,7680; $n_D^{13,5}$ 1,4885. Die 1.6-Addition bei der Hydrierung von I wird durch Oxydation mit KMnO_4 bewiesen. Es wird hauptsächlich Essigsäure (als CH_3COOAg) neben Spuren Ameisensäure isoliert. (Журнал Общей Химии [J. allg. Chem.] 17 (79). 1436—50. Aug. 1947.) WEISKE. 530

Göran Forsberg und Lennart Smith, *Die Bildungsweise der Chlorhydrine*. 7. Mitt. *Darstellung von β -Propylenchlorhydrin durch Addition von Chlorwasserstoff an Propylenoxyd*. Die Frage, ob bei der Addition von HCl an Propylenoxyd nur das α -Chlorhydrin oder ein Gemisch von α - u. β -Verb. gebildet würde, war bislang noch strittig. SMITH hatte schon vor einigen Jahren gezeigt, daß bei seinen Additionsverss. etwa 90% α - u. 10% β -Verb. entsteht, eine Trennung war jedoch nicht geglückt. Vf. unternahm jetzt neue Verss. zur Fraktionierung u. gingen von dem Befund aus, daß bei der Rk. zwischen Propylenoxyd u. HCl eine Erhöhung der Rk.-Temp. eine Vermehrung des Geh. an α -Verb. zur Folge hat. Die Addition wurde daher bei etwa 80° durchgeführt, bei welcher Temp. etwa 25% β -Verb. entstehen, die durch kombinierte Behandlung schließlich auf etwa 45% gebracht werden konnten. Aus dieser Mischung wurde β -Propylenchlorhydrin durch fraktionierte Dest. rein dargestellt. (Acta chem. scand. 1. 577—80. 1947. Lund, Schweden, Univ., Chem. Inst.) CORDS. 560

Hans-Eduard Fierz-David, *Die Gefahr der Ätherperoxyde*. Vf. hält die bisher üblichen Verff. zur Zerstörung der sogenannten Ätherperoxyde (I) für wenig befriedigend, da z. B. trockener Ae. mit wss. Lsgg. geschüttelt werden muß. Vf. weist I mittels mit 2nHCl befeuchtetem KJ-Stärkepapier nach u. bewahrt dann 1 Liter peroxydhaltigen Ae. über 10 g Zn-Staub, der vorher mit 5 cm³ 5%ig. CuSO_4 -Lsg. verкупfert wurde, 2 Tage unter häufigem Schütteln im Dunkeln auf. Der Ae. wird danach mit 2 mg Diphenylamin stabilisiert; vorher kann auch vom Zn-Cu-Schwamm abgossen werden. (Chimia [Zürich] 1. 246—48. 15/12. 1947. Zürich, ETH, Organ.-Techn. Labor.)

REISNER. 560

Henri Moureu, Maurice Dodé und Hélène Dodé, *Darstellung von Diäthylenglykol*. Bei der exothermen (19 kcal/Mol) u. unter katalyt. Wrkg. von Spuren von H^+ verlaufenden Hydratation von Äthylenoxyd (I) zu Äthylenglykol (II), Di-(III), Tri-(IV) u. Polyäthylenglykolen hängt die Zus. des Rk.-Gemisches vom Verhältnis I:H₂O in der Ausgangslsg. ab. Die nach früheren Methoden (vgl. C. 1937. I. 3310) durchgeführten Unters. zeigten, daß die Ausbeute an II mit zunehmendem H₂O-Anteil zunimmt, die von III beim Verhältnis von I:H₂O = 1:2 mit 34% u. die von IV beim Verhältnis von 1:1 mit 70% ein Maximum durchlaufen. Bei einem Verhältnis 1:5 entstehen nur II u. III in 21- bzw. 25%ig. Ausbeute. Da zufolge des Rk. Mechanismus (I + W. → II; u. I + II → III) für III die Summengleichung 2·I + W. → III gilt, muß dem Ausgangs-

gemisch II zugesetzt oder dieses zunächst gebildet werden, wenn III Hauptprod. werden u. die Ausbeute an IV möglichst niedrig gehalten werden soll. Die in dieser Richtung durchgeführten Verss. ergaben die günstigste Ausbeute an III bei der Rk. von ca. 15 g I auf eine 65 Gew.-% II u. 0,5% H₂SO₄ enthaltende wss. Lsg. bei 70—90°. Als Nebenprod. entstehen hierbei nur wenige % IV. Die Gesamtausbeute bei der Rk. Äthylen → I → II → III beträgt etwa 60% des umgesetzten Äthylens. (Mém. Serv. chim. État 33. 409—15. 1947. Paris, Coll. de France.)

LEHWALD. 570

J. Colonge und L. Cumet, Verfahren zur Darstellung von α,β -Dialkylglycerinen. Auf dem durch die folgenden Reaktionsgleichungen wiedergegebenen Weg wurden einige α,β -Dialkylglycerine dargestellt: $R_1 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot R_2 \xrightarrow{CH_2O} R_1 \cdot CO \cdot CH(R_2) \cdot CH_2OH \xrightarrow{H_2O} R_1 \cdot CO \cdot C(OH)(R_2) \cdot CH_2OH$
 $R_1 \cdot CO \cdot C(R_2) : CH_2 \xrightarrow{ClOH} R_1 \cdot CO \cdot C(OH)(R_2) \cdot CH_2Cl \xrightarrow{H_2O} R_1 \cdot CO \cdot C(OH)(R_2) \cdot CH_2OH$
 $\xrightarrow{H_2} R_1 \cdot CHOH \cdot C(OH)(R_2) \cdot CH_2OH$.

Versuche: 2-Methylbutanol-(1)-on-(3) (I), C₅H₁₀O₂, Kp.₁₈ 98—99°, aus 4 Molen Methyläthylketon + 1 Mol CH₂O in Ggw. von 1 ml 30%_{ig}. NaOH; Reaktionszeit: 60 Min.; 70% (Ausbeute). — 2-Äthylbutanol-(1)-on-(3), C₆H₁₂O₂, Kp.₁₇ 95—97°; D.₄¹⁸ 0,975; n_D¹⁸ 1,4362; aus 4 Molen Methylpropylketon + 1,5 Molen CH₂O in Ggw. von 7 ml 30%_{ig}. NaOH; 100 Min.; 54,5%. — 2-Methylpentanol-(1)-on-(3), C₆H₁₂O₂, Kp.₁₅ 93 bis 95°; D.₄²⁰ 0,964; n_D²⁰ 1,4346; aus Diäthylketon wie vorst. Verb.; 120 Min.; 52%. — 2-Isopropylbutanol-(1)-on-(3), C₇H₁₄O₂, Kp.₁₅ 95—97°; D.₄²⁰ 0,938; n_D²⁰ 1,4343; aus Methylisobutylketon; 180 Min.; 54,5%. — 2-Methylbuten-(1)-on-(3) (II), C₅H₈O, Kp. 98—99°; D.₄²⁰ 0,859; n_D²⁰ 1,4305, durch W.-Abspaltung aus I durch Dest. in Ggw. von J₂; 74%. — 2-Äthylbuten-(1)-on-(3), C₆H₁₀O, Kp. 118—120°; D.₄²⁰ 0,850; n_D²⁰ 1,4282; 68%. — 2-Methylpenten-(1)-on-(3), C₆H₁₀O, Kp. 117—119°; D.₄²⁰ 0,853; n_D²⁰ 1,4289; 85%. — 2-Isopropylbuten-(1)-on-(3), C₇H₁₂O, Kp. 134—136°; D.₄²⁰ 0,839; n_D²⁰ 1,4258; 63%. — Rk. von ClOH mit vorst. α -Äthylketonen: eine auf 0—5° abgekühlte Lsg. von je 3/5 mol. NaH₂PO₄ · 2H₂O (+10% Überschuß) u. α -Äthylketon in 185 ml W. wird tropfenweise unter Rühren mit 365 ml Eau de Javel von 37° so versetzt, daß die Temp. < 15° bleibt; anschließend wird noch 1 Std. gerührt u. das überschüssige akt. Chlor durch Bisulfit zerstört. Man erhält ein Isomerengemisch, das zu 3/4 aus einem Chlorhydrin mit prim. gebundenem Cl u. zu 1/4 aus einem Chlorhydrin mit tert. gebundenem Cl besteht. — 2-Methylbutandiol-(1.2)-on-(3) (III), C₅H₁₀O₃, Kp.₁₅ 104—106°; D.₄¹⁷ 1,123; n_D¹⁷ 1,4550; 25,5% (bezogen auf II), durch 2—3std. Erhitzen des Chlorhydringemisches mit der theoret. Menge 10%_{ig}. Na₂CO₃. — 2-Äthylbutandiol-(1.2)-on-(3), C₆H₁₂O₃, Kp.₁₆ 111—113°; D.₄¹⁷ 1,082; n_D¹⁷ 1,4528; 26,5%. — 2-Methylpentandiol-(1.2)-on-(3), C₆H₁₂O₃, Kp.₁₃ 108—110°; D.₄²⁰ 1,071; n_D²⁰ 1,4508; 27%. — 2-Methylbutantriol-(1.2.3), C₅H₁₀O₃, Kp.₁₆ 144—146°, durch Hydrieren von III bei 20° mit RANEY-Ni in wss.-alkohol. Medium oder mit Pt-Schwarz in Ae.; 87%. Triacetat, C₁₁H₁₈O₆, Kp.₁₅ 138—140°; D.₄¹⁷ 1,110; n_D¹⁷ 1,4337. — 2-Äthylbutantriol-(1.2.3), C₆H₁₄O₃, Kp.₁₅ 145—147°; 80%. Triacetat, C₁₂H₂₀O₆, Kp.₁₂ 146—148°; D.₄²⁰ 1,086; n_D²⁰ 1,4363. — 2-Methylpentantriol-(1.2.3), C₆H₁₄O₃, Triacetat, C₁₂H₂₀O₆, Kp.₁₁ 140—142°; D.₄²⁰ 1,086; n_D²⁰ 1,4369. (Bull. Soc. chim. France, Mém. [5] 14. 838—41. Sept./Okt. 1947. Lyon, Fac. des Sciences et École de Chim. Ind.)

K. F. MÜLLER. 580

J. Colonge und L. Cumet, Darstellung von α,β -Dialkylglycerinen, ausgehend von Dialkyläthynylcarbinolen. Dialkyläthynylcarbinole (I) wurden in Ggw. von RANEY-Ni zu den entsprechenden Dialkylvinylcarbinolen (R'R'')C(OH) · CH : CH₂ hydriert, an die mit Hilfe des DENIGÈS-Reagens W. angelagert wurde, wobei α -Oxyketone (R'R'')C(OH) · CO · CH₃ erhalten wurden. Diese Verb. wurden durch SeO₂-Oxydation in die entsprechenden Ketoaldehyde übergeführt, die sich in Ggw. von RANEY-Ni zu den gesuchten α,β -Dialkylglycerinen hydrieren ließen. 2 weitere, von I ausgehende Methoden zur Darst. von α,β -Dialkylglycerinen führten nicht zum Ziel.

Versuche: 3-Methyl-1-chlorbutin-(1)-ol-(3), C₅H₉OCl, Kp.₅₀ 71,5°, D.₄²⁹ 1,063, n_D²⁹ 1,4500, aus Methylbutinol u. HOCl in wss. Alkali; 76% (Ausbeute). — 3-Methyl-1-brombutin-(1)-ol-(3), C₅H₉OBr, Kp.₁₇ 70°, D.₄²⁹ 1,447, n_D²⁹ 1,4842, aus Methylbutinol u. HOBr in wss. Alkali; 82%. — 3-Äthyl-1-chlorpentin-(1)-ol-(3), C₇H₁₁OCl, Kp.₁₆ 56—58°, D.₄²⁰ 0,942, n_D²⁰ 1,4204; 61,5%. — 3-Äthyl-1-brompentin-(1)-ol-(3), C₇H₁₁OBr, Kp.₂₂ 94—95°, D.₄²⁹ 1,318, n_D²⁹ 1,4847; 92,5%. — 3-Äthyl-1-brompentanol-(3)-on-(2), C₇H₁₃O₂Br, Kp.₁₅ 116—118°, D.₄¹⁷ 1,328, n_D¹⁷ 1,4788, durch 1 1/2std. Rühren vorst. Verb. mit einer Lsg. von HgO in verd. H₂SO₄. Durch Hydrolyse mit wss. Alkalicarbonatlg. wurde nicht das entsprechende Ketoglykol erhalten. — 3-Methylbutanol-(3)-on-(2)-al, C₅H₈O₃, Kp.₁₈ 97—99°, gelbe Fl., durch 7std. Oxydation des α -Oxyketons mit SeO₂ in sd. A.; 31%. — 3-Methylhexanol-(3)-on-(2)-al, C₆H₁₂O₃, Kp.₂₀ 84°, gelbe Fl.; 35%. Disemicarbazon, C₃H₁₈O₃N₆, F. 110° (aus 50%_{ig}. A.). — 3.4.4-Trimethylpentanol-(3)-on-(2)-al, C₈H₁₄O₃, Kp.₁₁ 74—76°, gelbe Fl.; 50%. Hydrat, C₈H₁₄O₃ · H₂O,

F. 81—82° (aus P.Ae.). *Pentaacetat des Dihydrates*, C₁₀H₂₀O₁₀, Kp.₁₉ 170—175°. *Dioxim*, C₈H₁₆O₂N₂, F. 167° (aus 50%ig. A.). *Disemicarbazon*, C₁₀H₂₀O₂N₆, F. 204° (aus 45%ig. CH₃OH). — *3-Methylbutantriol-(1.2.3)*, C₅H₁₂O₃, Kp.₁₄ 145—147°, F. 43°; 35%. — *3-Methylhexantriol-(1.2.3)*, C₇H₁₆O₃, Kp.₁₁ 150—153°, F. 64°; 35%. — *3-Methylhexandiol-(1.3)-on-(2)*, C₇H₁₄O₃, Kp.₁₄ 116—117°. *Semicarbazon*, C₈H₁₇O₂N₃, F. 112° (aus 50%ig. A.). — *3.4.4-Trimethylpentantriol-(1.2.3)*, C₈H₁₈O₃, F. 107°; 46%. *Triacetat*, C₁₄H₂₄O₆, Kp.₁₁ 120—123°. (Bull. Soc. chim. France, Mém. [5] 14, 841—43. Sept./Okt. 1947. Lyon, Ecole de Chim. Ind. et Fac. des Sciences.) K. F. MÜLLER. 580

Massimo Aloisi und Eugenio Bonetti, *Methodische Untersuchung der Darstellung der isomeren Glycerinmethyläther*. Zur Darst. von reinem *Glycerin-α-methyläther* u. *Glycerin-β-methyläther* chloriert man Glycerin, wobei rohes *α,γ-Dichlorhydrin* entsteht, welches bei der Behandlung mit Ätznatron in *Epichlorhydrin* übergeht, das sich durch Fraktionierung leicht rein erhalten läßt. Seine Hydrolyse ergibt *α-Monochlorhydrin*, aus dem der *Glycerin-α-methyläther* erhalten wird. Aus dem *Epichlorhydrin* kann auch reines *α,γ-Dichlorhydrin* gewonnen werden; dieses wird dann in *α,γ-Dichlorhydrin-β-methyläther* u. schließlich in *Glycerin-β-methyläther* übergeführt.

Versuche: Rohes *α,γ-Dichlorhydrin* (vgl. CONANT u. QUAYLE, *Synthesés organiques*, Masson, Paris, 1935. 356); 57%. — *Epichlorhydrin*, Kp. 115—117° (vgl. CLARKE u. HARTMAN, *Synthesés organiques*, 1935. 300); 80—85%. — Reines *α,γ-Dichlorhydrin*, Kp.₅ 64—65°; Kp.₁₀ 66—68°; Kp.₁₄ 70—72°; Kp.₁₇ 74—76° (vgl. SMITH, *Z. physik. Chem.* 92. [1919.] 723); 91%. — *α-Monochlorhydrin*, Kp.₁₇ 124°; Kp.₂₂ 129°; Kp.₂₅ 136° (vgl. FISCHER u. PFAHLER, *Ber. dtsh. chem. Ges.* 53. [1920.] 1606); 87%. — *α,γ-Dichlorhydrin-β-methyläther*, Kp. 157—159° (vgl. GILCHRIST u. PURVES, *J. chem. Soc.* [London] 127. [1925.] 2735); HIBBERT, COHELEN u. CARTER, (*J. Amer. chem. Soc.* 51. [1929.] 302); 63%. Liefert bei der Dehalogenierung *Glycerin-β-methyläther*, Kp.₁₃ 123—126°; 10°. — *Glycerin-α-methyläther*, Kp.₁₀ 110—111°; Kp.₁₈ 120—123° (vgl. GRÜN u. BOCKINSCH, *Ber. dtsh. chem. Ges.* 41. [1908.] 3465); 12,5%. (*Ric. sci. Ricostruzione* 17. 181—83. Febr./März 1947. Roma, Centro di studio per la fisiopatologia.) WALTER SIMON. 580

H. R. Snyder, John M. Stewart und J. B. Ziegler, *Die Synthese von Aminomercaptanen aus Olefinsulfiden*. 1. u. 2. Mitt. 1. Mitt. Vff. stellten neue *Aminomercaptane* dar aus Äthylen-, Propylen-, Isobutyl- u. Cyclohexensulfid mit Aminen. Die Olefinsulfide wurden aus den Oxyden mit KSCN in verd. A. oder W. hergestellt. Zugabe von aliphat. Mercaptanen verhinderte die spontane Polymerisation von Äthylen-sulfid. Die Rk. der Sulfide mit sek. Aminen wurde ohne Katalysator bei ca. 100° durchgeführt u. dauerte 10—20 Stunden. Verringerung der Ausbeute zeigte sich bei ausgedehnten Substituenten am N-Atom u. beim Anwachsen des Substitutionsgrades im Sulfidring. Die weitere Umsetzung des Rk.-Prod. mit dem Sulfid wurde durch Überschuß von Amin verhindert. Aus Isobutylensulfid u. sek. Amin entstanden fast ausschließlich tert. Mercaptane; die aus Propylensulfid wurden nicht untersucht, die aus Äthylensulfid waren prim., weniger stabil u. mußten unter N₂ aufbewahrt werden.

Versuche: *Isobutylensulfid*, C₄H₈S, aus Isobutylenoxyd u. KSCN in W. bei <40°, farblose Fl., Kp. 84—86°, n_D²⁰ 1,4641. — *Cyclohexensulfid*, C₆H₁₀S, aus Cyclohexenoxyd u. KSCN in verd. A. bei <45°, farblose Fl., Kp.₄₆ 83—87°, n_D²⁰ 1,5292. — Die Darst. der *Aminomercaptane* erfolgte aus Äthylensulfid u. Amin in äquimol. Mengen im Bombenrohr (80—100°), aus Isobutyl- u. Cyclohexensulfid u. Amin in äquimol. Mengen am Rückfluß im Dampfbad; Rk.-Dauer ca. 16—18 Stunden. — *Derivv. der Aminomercaptane: Hydrochloride*: Durch Einleiten trockner HCl in die alkoh. Lsg. der Base u. Zugabe von Aether. *Sulfenyljodide*: Durch Zugabe von alkoh. J₂-Lsg. zur alkoh. Lsg. der Base u. Verdünnen mit Aether. *Acetylderivv.*: Durch Behandeln der Base mit Überschuß von Acetanhydrid u. Eingießen des Rk.-Prod. in Wasser. — *Aminomercaptane*: a) Aus Äthylensulfid: CH₃(CH₂)₆-NHCH₂CH₂SH, C₉H₂₁NS, aus n-C₈H₁₇NH₂, Kp.₂₅ 70—71°, n_D²⁰ 1,4703; *Acetylderivv.*, Kp.₄ 160—162°; (n-C₄H₉)₂N-CH₂CH₂SH, C₁₀H₂₃NS, aus (n-C₄H₉)₂NH, Kp.₂ 74—75°, n_D²⁰ 1,4635; *Hydrochlorid*, F. 112—113°. — (n-C₅H₁₁)₂N-CH₂CH₂SH, C₁₂H₂₇NS, aus (n-C₅H₁₁)₂NH, Kp.₂₅ 86—90°, n_D²⁰ 1,4643; *Hydrochlorid* F. 85—86°. — (n-C₈H₁₅)₂NCH₂CH₂SH, C₁₆H₃₃NS, aus (n-C₇H₁₅)₂NH, Kp.₂ 127—128°, n_D²⁰ 1,4660. — (n-C₈H₁₇)₂NCH₂CH₂SH, C₁₈H₃₉NS, aus (n-C₈H₁₇)₂NH, Kp.₂ 146—148°, n_D²⁰ 1,4658. — C₅H₁₀NCH₂CH₂SH, C₇H₁₅NS, aus Piperidin, Kp.₉ 70—72°, n_D²⁰ 1,5015. — C₆H₅NHCH₂CH₂SH, C₈H₁₁NS, aus Anilin, Kp.₂₅ 95—97°, n_D²⁰ 1,6040; *Acetylderivv.*, F. 65—66°. — C₆H₅N(CH₂CH₂SH)₂, C₁₀H₁₅NS₂, aus Anilin, Kp.₂ 138—140°, n_D²⁰ 1,6248. — b) Aus Propylensulfid: (n-C₅H₁₁)₂NCH₂CH(CH₃)SH, C₁₃H₂₉NS, aus (n-C₅H₁₁)₂NH, Kp.₂ 86—87°, n_D²⁰ 1,4634. — c) Aus Isobutylensulfid: n-C₇H₁₅NHCH₂C(CH₃)₂SH, C₁₀H₂₅NS, aus n-C₇H₁₅NH₂, Kp.₂ 83—86°, n_D¹⁵ 1,4630; *Acetylderivv.* Kp.₂₅ 128—131°, n_D¹⁵ 1,4800; *Sulfenyljodid*, Kp. 200—225°

(Zers.). — $n-C_{12}H_{25}NHCH_2C(CH_3)_2SH$, $C_{16}H_{35}NS$, aus $n-C_{12}H_{25}NH_2$, Kp.₃ 138—141°; *Sulfenyljodid*, Kp. 210—230° (Zers.). — $(C_2H_5)_2NCH_2C(CH_3)_2SH$, $C_8H_{19}NS$, aus $(C_2H_5)_2NH$, Kp.₅₂ 94—95°, n_D^{15} 1,4597; *Sulfenyljodid*, F. 175—177° (Zers.). — $(n-C_4H_9)_2NCH_2C(CH_3)_2SH$, $C_{12}H_{26}NS$, aus $(n-C_4H_9)_2NH$, Kp.₂ 89—90°, n_D^{15} 1,4748; *Sulfenyljodid*, F. 176—178° (Zers.). — $(n-C_5H_{11})_2NCH_2C(CH_3)_2SH$, $C_{14}H_{31}NS$, aus $(n-C_5H_{11})_2NH$, Kp.₂ 85—90°, n_D^{15} 1,4653; *Hydrochlorid*, F. 85—86°; *Sulfenyljodid*, F. 147—148°. — $(iso-C_5H_{11})_2NCH_2C(CH_3)_2SH$, $C_{14}H_{31}NS$, aus $(iso-C_5H_{11})_2NH$, Kp.₂ 83—86°, n_D^{20} 1,4677; *Sulfenyljodid*, F. 205—206° (Zers.). — $C_4H_8ONCH_2C(CH_3)_2SH$, $C_8H_{17}ONS$, aus Morpholin, Kp._{6,5} 81—82°, n_D^{20} 1,4886. — $C_5H_{10}NCH_2C(CH_3)_2SH$, $C_9H_{19}NS$, aus Piperidin, Kp._{2,5} 47°, n_D^{20} 1,4840; *Hydrochlorid*, F. 198—199°. — $C_6H_{12}NCH_2C(CH_3)_2SH$, $C_{10}H_{19}NS$, aus 3-Methylpiperidin, Kp.₂ 51—53°, n_D^{20} 1,4782. — $C_7H_{14}NCH_2C(CH_3)_2SH$, $C_{11}H_{23}NS$, aus 4-Äthylpiperidin, Kp._{2,5} 74—76°, n_D^{20} 1,4894. — $HS(CH_3)_2CCH_2NC_4H_8NCH_2C(CH_3)_2SH$, $C_{13}H_{26}N_2S_2$, aus Piperazin, F. 127—131°. — d) aus Cyclohexensulfid: $C_5H_{10}N-C_6H_{10}-SH$, $C_{11}H_{21}NS$, aus Piperidin, Kp.₁ 97—99°, n_D^{20} 1,5190.

2. Mitt. Es wurden *Mercaptane* dargestellt durch die Rk. von Alkoholen u. Mercaptanen mit Olefinsulfiden in Ggw. von Katalysatoren (Na-Äthylat u. BF_3). Verschied. neue *Mercaptane* wurden zur Charakterisierung in *Mercaptoaldehyddinitrophenylhydrazon* übergeführt.

Versuche: I. Ausgangsstoffe: *Isobutyl-* u. *Cyclohexensulfid* wurden, wie in der vorst. Mitt. (vgl. oben) beschrieben, dargestellt, *Tetramethyläthylensulfid* nach YOUTZ u. PERKINS, die *Mercaptane* nach URQUHART, GATES u. CONNOR, 2-[2'-Äthoxyäthoxy]-äthylmercaptan, $C_6H_{14}O_2S_2$, aus dem entsprechenden Bromid, das nach BLICKE u. ZIENTY hergestellt wurde, Kp.₂₀ 90°, n_D^{20} 1,4540. — II. Rkk. von *Mercaptanen* mit Olefinsulfiden: a) *Na-Äthylat* als Katalysator: Äquimol. Mengen wurden in absol. A. am Rückfluß erhitzt, b) BF_3 als Katalysator: 2 Mole *Mercaptan* wurden mit wenig BF_3 -Ae.-Verb. unter Rühren im Dampfbad erhitzt u. 1 Mol Sulfid tropfenweise zugegeben. III. Rkk. von Alkoholen mit Olefinsulfiden: Ein Gemisch von 2 Molen Alkohol mit 1 Mol Sulfid u. wenig BF_3 -Essigsäureverb. wurde auf dem Dampfbad erhitzt. IV. *Mercaptoaldehyddinitrophenylhydrazon*: Aus Alkoxymercaptan mit Diäthylmonochloroäthylat in absol. Alkohol. Nach Verseifen mit HCl wurde der rohe Aldehyd nach SHRINER u. FUSON zum 2,4-Dinitrophenylhydrazon umgesetzt. *Mercaptan-Additionsprodd.*: a) Aus Isobutylensulfid: $C_6H_{16}S_2$, aus $n-C_4H_9SH$, Na-Äthylat als Katalysator, Kp.₂ 52—53°, n_D^{20} 1,4938; $C_8H_{18}S_2$ aus $n-C_4H_9SH$, Borfluorid als Katalysator, Kp.₃ 67—71°, n_D^{20} 1,4988. — $C_{12}H_{26}S_3$, aus $n-C_4H_9SH$, Kp.₄ 145—149°, n_D^{20} 1,5784. — $C_8H_{16}S_4$, aus $n-C_4H_9SH$, Kp._{3-3,5} 170—195°, n_D^{20} 1,5300. — $C_9H_{20}S_2$, aus $n-C_5H_{11}SH$, Kp.₃ 82—84°, n_D^{20} 1,492. — $C_{10}H_{22}S_2$, aus $n-C_6H_{13}SH$, Kp._{2,5} 101—102°, n_D^{20} 1,4908. — $C_{11}H_{24}S_2$, aus $n-C_6H_{13}SH$, Kp.₄ 109°, n_D^{20} 1,4856. — $C_{12}H_{26}S_2$, aus $C_6H_{17}SH$, Kp._{4,5} 119—121°, n_D^{20} 1,4885. — $C_{16}H_{34}S_2$, aus $n-C_{12}H_{25}SH$, Kp.₃ 167—170°, n_D^{20} 1,4845. — $C_8H_{18}OS_2$, aus $C_2H_5OCH_2CH_2SH$, Kp._{4,5} 84—85°, n_D^{20} 1,4948. — $C_{11}H_{22}O_2S_2$, aus $C_6H_{15}O_2SH$, Kp.₅ 140°, n_D^{20} 1,4900. — b) Aus Cyclohexensulfid: $C_{10}H_{20}S_2$, aus $n-C_4H_9SH$, Kp._{2,5} 109—111°, n_D^{20} 1,5234. — $C_{11}H_{22}S_2$, aus $n-C_5H_{11}SH$, Kp._{3,5} 123—126°, n_D^{20} 1,5186. — $C_{12}H_{24}S_2$, aus $n-C_6H_{13}SH$, Kp.₃ 130—133°, n_D^{20} 1,5135. — $C_{13}H_{26}S_2$, aus $n-C_6H_{15}SH$, Kp.₃ 141—144°, n_D^{20} 1,5113. — $C_{10}H_{20}OS_2$, aus $C_2H_5OCH_2CH_2SH$, Kp._{4,5} 112—114°, n_D^{20} 1,5195. — *Alkohol-Additionsprodd.* aus Isobutylensulfid: $C_6H_{18}OS$, aus $n-C_4H_9OH$, Kp._{3,5} 59—61°, n_D^{20} 1,4493. — $C_9H_{20}OS$, aus $n-C_5H_{11}OH$, Kp.₂ 58—59°, n_D^{20} 1,4543. — $C_{10}H_{22}OS$, aus $n-C_6H_{13}OH$, Kp.₂ 73—74°, n_D^{20} 1,4536. — $C_{11}H_{24}OS$, aus $n-C_6H_{15}OH$, Kp.₃ 84—86°, n_D^{20} 1,4551. — $C_{12}H_{26}OS$, aus $n-C_6H_{17}OH$, Kp._{3,5} 98—102°, n_D^{20} 1,4548. — $C_{12}H_{26}OS$, aus $C_6H_{17}OH$, Kp.₂ 75—80°, n_D^{20} 1,4550. — $C_{16}H_{34}OS_2$, aus $C_8H_{17}OH$, Kp.₂ 119—121°, n_D^{20} 1,4831. — $C_{12}H_{26}O_2S_2$, aus $C_2H_5OCH_2CH_2OH$, Kp.₃ 110—125°, n_D^{20} 1,5006. — *Deriv.* von Alkohol u. *Mercaptan-Additionsprodd.* aus Isobutylensulfid: $RSCH_2CH=NNHC_6H_3N_2O_4$, $C_{16}H_{24}O_5N_4S$, aus $n-C_4H_9OH$, F. 62—63°. — $RSCH_2CH=NNHC_6H_3N_2O_4$, $C_{17}H_{26}O_5N_4S$, aus $n-C_5H_{11}OH$, F. 52—53,5°. — $RSSR$, $C_{22}H_{46}O_2S_2$, aus $n-C_8H_{15}OH$, Kp._{2,5} 195—202°. — $RSCH_2CH_2C_6H_5$, $C_{19}H_{38}OS$, Kp.₂ 150—154°. — $RSCH_2CH=NNHC_6H_3N_2O_4$, $C_{20}H_{38}O_5N_4S$, aus $n-C_8H_{17}OH$, F. 40—41°. — $RSCH_2CH=NNHC_6H_3N_2O_4$, $C_{20}H_{32}O_5N_4S$, aus $C_8H_{17}OH$, F. 48—50°. — $RSSR$, $C_{22}H_{46}S_4$, aus $n-C_7H_{15}SH$, Kp._{2,5} 185°. (J. Amer. chem. Soc. 69. 2672—77. Nov. 1947. Urbana, Ill., Univ., Chem. Inst.) F. FISCHER. 600

P. L. Kooijman, *Untersuchungen über die Reaktionen zwischen konzentrierter Schwefelsäure und Hexadecen-(I) und Dodecen-(I)*. Es werden Alkylsulfonsäure (I), Dialkylsulfat u. Polymerisationsprodd. (II) der KW-stoffe gebildet, darüber hinaus direkt proportional zu der Konz. der H_2SO_4 eine nichtverseifbare S-haltige Substanz, vermutlich ein Sulfon, gebildet aus Olefin u. entstehendem SO_2 . Die Rk. mit der größten Geschwindigkeitskonstanten ist die Bldg. von I, während bei der Bldg. von II zwei Konkurrenzrkk. ablaufen, einmal die Polymerisation durch katalyt. Wrkg. der H_2SO_4 ,

zum anderen durch Zers. der prim. entstehenden Alkylsulfonsäure. (Proc. XI. int. Congr. pure appl. Chem., London 1. 499—507. 1947. Amsterdam, Bataafsche Petrol-Matschappij.)

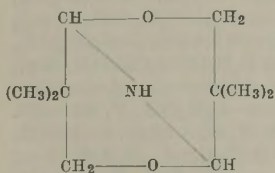
MEINHARDT. 600

E. Späth und L. Raschik, *Über die Konstitution der dimeren Glykolaldehyde*. (13. Mitt. über *Derivate des Aldols und des Crotonaldehyds*). (12. vgl. C. 1945. II. 1729.) Dimerer Glykolaldehyd (I) ist ein Gemisch aus 2 stereoisomeren Formen des 2.5-Dioxy-1.4-dioxans mit wenig 2-Oxymethyl-5-oxy-1.3-dioxolan. Hieraus u. aus der Neigung zur Entpolymerisierung erklärt sich der unscharfe F. des dimeren I. Bei der Dimerisierung von monomerem I ist die Bldg. eines Gleichgewichts zwischen den Einzelkomponenten, deren Acetylderiv. jedoch stabile Verb. bilden, anzunehmen. Benzoylierung von dimerem I gibt 2 krist. Isomere u. ein öliges Produkt. Monomerer I bildet mit einfachen Aldehyden aldoxanähnliche Verb. vom Typ des 1.3-Dioxalans.

Versuche: *Darst. des dimeren I-Gemisches*. 10 g Dioxymaleinsäure werden mit 20 cm³ Pyridin (II) übergossen u. bis zur völligen Lsg. auf 55° erwärmt. Aus Dreikugelhrohr bei 55° u. schließlich bis 150° bei 13 Torr unter Zwischenschaltung einer Tiefkühlung (—80°) in 2 getrennte Vorlagen dest., wobei ein Gemisch von I u. II übergeht. Über H₂SO₄ bei 20° u. 12 Torr von II-Resten befreien u. stehen lassen, bis alles erstarrt (Impfen). Ausbeute: 75% I-Gemisch. Reinigen durch Lösen in viel Ae. u. einengen. Kristalle, F. (unscharf) zwischen 74 u. 94°. — *Acetylierung des dimeren I u. Hydrierung der Diacetate*. 1 g dimeren I unter Kühlen in 5 cm³ II u. 3 cm³ Essigsäureanhydrid geben u. schütteln. Kristalle abfiltrieren u. mit Ae. waschen. Bei 110—115° (1 Torr) sublimieren, Kristalle, Vakuum-F. 161—162°. Filtrat mit Ae. verdünnen, mit HCl (2%ig.) u. NaCl-Lsg., dann mit K₂CO₃- u. NaCl-Lsg. ausschütteln u. Ae. verdampfen. Der ölige Rückstand hat Kp₁ 105—110°. Ausbeute: 50,6% krist. u. 20,6% öliges Diacetat, C₈H₁₂O₆. Hydrierung der beiden Diacetate über Pd-Mohr bei 0,5 u. 30 at führt zum Dioxan, das mit HgCl₂ die Doppelverb. C₄H₈O₂·HgCl₂ liefert, Kristalle, F. 172—173°. — *2-Oxymethyl-1.3-dioxolan*. Aus 10 g Chloracetaldehydäthylenacetal u. 7 g KOH in 175 cm³ W. durch 40std. Schütteln u. Erhitzen auf 150—160° (PFUNGSTisches Rohr), mit NaCl sättigen, mit Ae. extrahieren. Ausbeute 3,2 g, farblose Fl., Kp₁₁₅ 81—83°. *p-Nitrobenzoylverb.* C₁₁H₁₁O₆N, gelbliche Nadeln, F. 58—59,5°. *3.5-Dinitrobenzoylverb.* C₁₁H₁₀O₈N₂, F. 106—107°. — *5-Oxy-2-methyl-1.3-dioxolan*, aus 0,621 g dimerem I u. 3,5 cm³ Acetaldehyd durch Erhitzen auf 100°. Der bei 20° u. 10 Torr verbleibende Rückstand dest. bei 1 Torr zwischen 55 u. 65° als farbloses Öl, das, in *Acetaldehyd-p-nitrophenylhydrazon* übergeführt, 88% der berechneten Menge Acetaldehyd liefert. Das stabilere Acetylprod. C₆H₁₀O₄, farblos, scharf riechend, hat Kp₁₁ 61—65°. — *Benzoylierung des dimeren I*. 1,1925 g I, 8 cm³ II u. 2,3 cm³ Benzoylchlorid 16 Std. bei 20° stehen lassen, in Ae. lösen, mit W., HCl (2%ig.) u. K₂CO₃-Lsg. (2%ig.) schütteln, mit NaCl trocknen u. einengen, Kristalle, C₁₈H₁₆O₈, schwer lösl. in Ae. u. A., F. 198—199°. Aus der Mutterlauge wurde durch Dest. ein Öl, das (in Ae. gelöst u. mit PAe. versetzt) ein zweites Dibenzozat mit F. 98—99° lieferte, u. eine uneinheitliche Verb. mit Kp_{0,005} 160—170° mit gleicher Elementarzus. erhalten. (Mh. Chem. 76. 65—76. Aug. 1946. Wien, Univ., II. Chem. Labor.)

FREE. 690

E. Späth und I. von Szilágyi, *Über ein kristallisiertes Reaktionsprodukt des Formisobutyraldols mit Ammoniak*. (14. Mitt. über *Derivate des Aldols und des Crotonaldehyds*). (13. vgl. vorst. Ref.) Dimeres Formisobutyraldol (I) setzt sich bei 10—20° mit NH₃



zu einer aus Ae.-PAe. krist. zu erhaltenden Base der Zus. C₁₀H₁₈O₂N u. der vermutlichen Konst. I um. Die Verb. entsteht aus je 1 Mol I u. NH₃ unter Abspaltung von 2 Mol H₂O. Durch Säure erfolgt Zerfall in I u. NH₃.

Versuche: 3 g dimeres I u. 6 cm³ trockenes NH₃ im zugeschmolzenen Rohr 27 Std. bei 10° stehen lassen, NH₃ verdampfen, bei 10 Torr dest. u. Destillat aus Ae.-PAe. umlösen, Ausbeute nahezu quantitativ (2,573 g), F. 73—74°, Geruch campherähnlich. — 5 g dimeres I u. 50 cm³ konz. wss. NH₃ 48 Std. bei 20° stehen lassen, NaCl zusetzen, mehrfach mit Ae. ausschütteln, Rückstand bei 1 Torr dest., Destillat mit Ae.-PAe. umlösen, F. 72—73°. — 3 g dimeres I mit 30 cm³ Ae. übergießen u. 1 Std. trockenes NH₃ einleiten. 6 Std. stehen lassen u. nochmals NH₃ einleiten, nach 24 Std. vom Ae. trennen, NaCl zusetzen u. weiter behandeln wie vorher, F. 73—74°. Mol.-Gew. 191 (ber. 185). Aus der Lsg. in verd. HCl krist. dimeres I aus. Die HCl-saure Lsg. gibt bei 20° mit p-Nitrophenylhydrazinhydrochlorid das Hydrazon des monomeren I, gelbe Nadeln, F. 186—187°. (Mh. Chem. 76. 77—82. Aug. 1946.)

FREE. 690

E. Späth, R. Lorenz und E. Freund, *Über das Gleichgewicht zwischen monomerem und dimerem Acetaldol in wässriger Lösung*. (15. Mitt. über *Derivate des Acetaldols und*

des Crotonaldehyds). (14. vgl. vorst. Ref.) Übereinstimmend mit früheren Unterss. (C. 1943. I. 1029) stellen Vff. (entgegen der Ansicht von OWEN) erneut fest, daß sämtliche Formen des Acetaldots (Monomeres, Dimeres, Paraldol) in wss. Lsg. ähnlicher Konz. einen Gleichgewichtszustand erreichen, der sich allerdings erst nach mindestens 30—50std. Stehenlassen eingestellt hat. (Mh. Chem. 76. 83—85. Aug. 1946.)

FREE. 690

E. Späth, R. Lorenz und E. Freund, Über die dimeren Crotonaldehyde. (16. Mitt. über Derivate des Aldols und des Crotonaldehyds). (15. vgl. vorst. Ref.) Gewöhnlicher dimerer Crotonaldehyd (I) wird als Gemisch zweier stereoisomerer Stoffe identifiziert. Der eine, bisher nur in unreiner Form isolierte, dessen Menge überwiegt, stellt die trans-Form (II) dar, F. 23—24°. Der andere, in geringerer Menge vorhandene u. bisher noch nicht isolierte wird als cis-Form (III) des dimeren I, F. —21 bis —19° angesprochen.

Versuche: Darst. von dimerem II u. III. 163 g roher dimerer I (Kp.₁₂ 77—83°) werden in PAe. bei —50 bis —60° zur Kristallisation gebracht. Die Kristalle werden noch zweimal aus PAe. umgelöst. Ausbeute: 66,5 g II, C₈H₁₂O₂, F. 23—24°, Kp.₁₀ 77,5°, n_D²⁰ 1,4788. Durch Dest. wurden aus den Mutterlaugen 66 g einer Fraktion mit Kp.₁₀ 78—87° erhalten, die, mit 53 g Semicarbazidhydrochlorid u. 64,5 g Na-Acetat versetzt, Kristalle gab. Semicarbazon von III, C₉H₁₅O₂N₃, aus A., F. 235—236°; Ausbeute 45 g, in A. schwerer lösl. als die II-Verbindung. Durch HCl wird dimerer III in reiner Form abgeschieden, C₈H₁₂O₂, Kp.₁₀ 79°, n_D²⁰ 1,4810. — Oxydation von II zu Äthylisopropyläther- α - β -dicarbonsäure (IV); 10 g II, in wss. Suspension mit KMnO₄ oxydiert, lieferten 6,89 g rohe Äthersäure. F. (rein) 69—71°, C₇H₁₂O₅. Dimethylester, C₉H₁₆O₆, Kp.₁₀ 109°, n_D²⁰ 1,4258. Diamid: C₇H₁₄O₃N₂, F. 126—128°, durch HOFMANNschen Abbau in NH₃, Acetaldehyd u. 1-Amino-2-oxypropan aufspaltbar. Durch HBr wird IV in α -Brompropionsäure u. β -Brombuttersäure gespalten. Deriv. von III: Semicarbazon, F. 235—236°. Ozim, C₈H₁₃O₂N, F. 100°. Phenylhydrazon, C₁₄H₁₈ON₂, F. 113—114°. p-Nitrophenylhydrazon, C₁₄H₁₇O₃N₃, F. 170—171°. Oxydation von III mit KMnO₄ führt zu IV. Dimethyläther, C₉H₁₈O₂, Kp.₁₀ 109—110°, n_D²⁰ 1,4255. Diamid, C₇H₁₄O₃N₂, F. 153—154°. HOFMANNscher Abbau des Diamids u. HBr-Spaltung der cis-IV liefern die gleichen Spaltstücke wie die trans-Verbindungen. (Mh. Chem. 76. 297—310. Mai 1947.)

FREE. 690

C. Paquot, Neue Synthesen von langkettigen aliphatischen Estern. 2. Mitt. Synthesen von gesättigten Glykolestern. (1. vgl. C. 1947. 1559.) Diester des Glykols (I) wurden durch Rk. von 2 Molen Säurechlorid u. 1 Mol I (+10% Überschuß) u. 2 Molen Mg (+5% Überschuß) in wasserfreiem Ae. mit ca. 90% Ausbeute dargestellt. Glykoldilaurat, C₂₆H₅₀O₄, F. 52°. — Glykoldimyristat, C₃₀H₅₈O₄, F. 63°. — Glykoldipalmitat, C₃₄H₆₆O₄, F. 69°. — Glykoldistearat, C₃₈H₇₄O₄, F. 74°. — Monoester des I wurden mit guten Ausbeuten aus 1 Mol Äthylenmonochlorhydrin (+10% Überschuß) u. 1 Mol K-Salz der betreffenden Fettsäure ohne Anwendung eines Lösungsm. durch mehrstd. gelindes Erhitzen am Rückfluß dargestellt. Glykolmonolaurat, C₁₄H₂₈O₃, F. 28°, Kp.₁₁ 178—179°. — Glykolmonomyristat, C₁₆H₃₂O₃, F. 37°, Kp.₄ 160—161°. — Glykolmonopalmitat, C₁₈H₃₆O₃, F. 51°, Kp.₃ 173—174°. — Glykolmonostearat, C₂₀H₄₀O₃, F. 58°, Kp.₃ 189—191°. (Bull. Soc. chim. France, Mém. [5] 14. 926—27. Sept./Okt. 1947. Labor. des Corps Gras de Bellevue, C. N. R. S.)

K. F. MÜLLER. 810

Josef Putník, Herstellung von Adipinsäure durch katalytische Oxydation des Cyclohexanols. Adipinsäure läßt sich durch Oxydation von Cyclohexanol mit HNO₃ u. SeO₂ als Katalysator in einer Ausbeute von 74% herstellen. — 200 cm³ HNO₃, mit 0,1 g SeO₂ versetzt, werden auf 52,5° erwärmt, u. tropfenweise werden 25 g Cyclohexanol zugegeben. Nach Beendigung der stark exothermen Rk. läßt man 12 Std. stehen, worauf Adipinsäure krist., die man nach Filtrieren u. Waschen aus A. umkrist., F. 151—153°. Bei Verwendung von V₂O₅ erzielt man 70%, mit HgO 66% Ausbeute. (Chem. Listy Vědu Průmysl 41. 135—36. 10/6. 1947. Prag, Univ., Inst. f. organ. Chemie.)

STEINER. 820

J. H. MacGregor und F. Ward, Die Acylierung langkettiger aliphatischer primärer Amine. Vff. acylieren langkettige aliph. Amine mit Monoalkylamiden bzw. Dialkylamiden ein- bzw. zweibas. aliph. Säuren bei Temp. zwischen 150 u. 200°. Die Säureamide wurden nach D'ALELIO u. REID aus den Säuren u. Harnstoff bei 160—180° hergestellt, ausgenommen Bernsteinsäureamid, das sich auch nicht kondensieren läßt.

Versuche: Stearinsäureamid (I), F. 109°, aus Stearinsäure u. Harnstoff. N-n-Dodecyl-I, C₃₀H₆₁ON, F. 81—82° (Äthylacetat), aus I u. n-Dodecylamin (IV) bei 150°, feine wachsartige Nadeln, unlösl. in W., leicht lösl. in den üblichen org. Lösungsmitteln. N-n-Octadecyl-I, C₃₆H₇₃ON, F. 94—95°, aus I u. n-Octadecylamin (V), wachsartige Nadeln aus Äthylacetat. — Adipinsäureamid (II), F. 223—224° (A.-W. 50:50), aus

Adipinsäure u. Harnstoff bei 180° in 6 Std., *N,N'*-Bis-[2-äthylhexyl]-II, C₂₂H₄₄O₂N₂, F. 64° (Aceton), aus II u. 2-Äthylhexylamin (VI) bei 150°, Nadeln; *N,N'*-Bis-*n*-dodecyl-II, C₃₀H₆₀O₂N₂, F. 149° (Xylol), aus II u. IV, wachsartig, Kristalle. *N,N'*-Dihexadecyl-II, C₂₆H₅₂O₂N₂, F. 145° (β -Äthoxypropionitril), aus II u. Hexadecylamin (VII), wachsartig, Kristalle. *N,N'*-Di-*n*-octadecyl-II, C₃₄H₆₈O₂N₂, F. 144° (Xylol), aus II u. V, wachsartig, Kristalle. — *Sebacinsäureamid* (III), F. 207—208° (A. oder Diacetonalkohol), aus Sebacinsäure u. Harnstoff, Büschel schmaler Prismen. *N,N'*-Bis-[2-äthylhexyl]-III, C₂₆H₅₂O₂N₂, F. 87° (Aceton), aus III u. VI bei 200°, wachsartige weiche Nadeln. *N,N'*-Di-*n*-dodecyl-III, C₃₄H₆₈O₂N₂, F. 143—144° (β -Methoxypropionitril), aus III u. IV, wachsartige Kristalle. *N,N'*-Dihexadecyl-III, C₃₂H₆₄O₂N₂, F. 140° (Xylol), aus III u. VII, wachsartig. *N,N'*-Di-*n*-octadecyl-III, C₄₆H₉₂O₂N₂, F. 139° (Bzl.), aus III u. V, wachsartig. (J. Soc. chem. Ind. 66. 344—45. Okt. 1947. Bocking, Braintree, Essex, Courtaulds Ltd.) FROHLOFF. 820

James A. Van Allan, *Neues Verfahren zur Herstellung von Thioglykolamiden*. Die bisher benutzten Methoden zur Herst. von Thioglykolamiden (I) sind umständlich u. verlustreich. Sehr reine I werden in guter Ausbeute erhalten durch Mischen von Amin u. Thioglykolsäure in mol. Verhältnis mit Bzl. als Lösungsm. u. laufendes Abtreiben des entstehenden W. in einer Kolonne nach CLARKE-RAHRS. Disulfid-Bldg. ist in der Bzl.-Atmosphäre minimal. Thioglykolylanilid erhält man so in einer Ausbeute von 85%, F. 103—105°, umkristallisiert, F. 110°. (J. Amer. chem. Soc. 69. 2914. Nov. 1947. Rochester, N. Y., Kodak Res. Laboratories.) SCHULENBURG. 850

J. V. Koštit und **V. Král**, *Thionacetothionessigsäureäthylester*. Das genannte Schwefalanalogon von Acetessigester wurde durch CLAISENSENCE Kondensat. aus Thionessigsäureäthylester dargestellt.

Versuche: *Thionessigsäureäthylester*, Kp.₇₄₀ 107,5°, aus Acetiminooäthylester u. H₂S in Aether. — *Thionacetothionessigsäureäthylester*, Kp._{0,5} 79—81°, aus vorst. Verb. u. Na bei 97° u. nachst. Versetzen mit Essigsäure. (Chem. Listy Vědu Průmysl 41. 92—93. April 1947. Praha, Karlova Univ., Ústav. pro org. chem.) J. KOVÁŘ/Prag. 870

R. Lukeš, **F. Kastner**, **J. Gut** und **T. Herben**, *Versuch einer neuen Darstellungsweise von β -Keto adipinsäureestern*. (Vorl. Mitt.) Inhaltlich ident. mit der C. 1947. E. 688 referierten Arbeit. (Chem. Listy Vědu Průmysl 41. 252—55. Nov. 1947. Praha, Spolek pro chem. a hut. výrobu, Organ. labor., Vysoké uč. tech., Úst. obec. exper. organ. chem.) K. HEJNO/Prag. 870

Ferdinand Schneider, *Notiz über die Mercaptobrenztraubensäure*. Die β -Mercaptobrenztraubensäure, C₃H₄O₃S (vgl. PARROD, C. 1944. I. 1073), die in Beziehung zum Cystinstoffwechsel stehen kann, wurde durch Umsetzen der β -Brombrenztraubensäure oder ihres NH₄-Salzes mit NH₄SH in methylalkohol. Lsg. als schwerlös. NH₄-Salz in guter Ausbeute erhalten. F. 180—182° (Zers. nach vorherigem Sintern); Löslichkeit in W. bei 20° ca. 1:15; p_H der gesätt. wss. Lsg. ~5,5. Tiefdunkle Verfärbung mit FeCl₃, tiefkirschrote Färbung mit Nitroprussidnatrium in Glykokollpuffer (p_H 10,5) mit raschem Umschlag nach braun. Positive Nachweisrkk. auf SH-Gruppe u. α -Ketosäure. *Phenylhydrazon*, C₈H₁₀O₂N₂S, lanzett- bzw. blattähnliche Kristalle, F. 124—125° (Zers. nach vorherigem Sintern), in KHCO₃-Lsg. unter CO₂-Entw. lösl., daraus mit verd. HCl wieder fällbar. NH₄-Salz der β -Mercaptobrenztraubensäure lieB sich mit verd. H₂O₂ zu der *Dithiodiglykolsäure*, C₄H₆O₄S₂, oxydieren. (Biochem. Z. 318. 329—30. 1947. Danzig, TH., Organ.-chem. Inst.) A. SCHÖBERL. 870

J. H. MacGregor, *Eine Methode zur Darstellung von Guanidin und substituierten Guanidinsalzen*. Guanidinsalze, vor allem Hydrochlorid, Sulfat oder Carbonat, werden mit dem entsprechenden Alkalimetallsalz in einem Lösungsm., in dem das aus Alkalimetall u. anion. Teil des Guanidinsalzes gebildete Salz unlösl. ist, umgesetzt.

Versuche: *Guanidimwlfurat*, C₂H₅₂O₄N₆W, Zers. 222°, aus Na₂WO₄·2H₂O u. Guanidinsulfat (I) in wss. A., amorphe Substanz, leicht lösl. in W.; *m*-Nitrobenzolsulfonat, C₇H₅O₅N₂S, F. 190—191°, aus I u. Na-*m*-Nitrobenzolsulfonat in sd. A., schmale Platten aus A.; *Aminoguanidinsalicylat*, C₈H₁₂O₃N₄, F. 144—145°, aus Aminoguanidin u. Na-Salicylat in 95%ig. A., schmale feine Nadeln aus heißem Bzl.; *Diguanidinmonochloracetat*, C₄H₁₀O₂N₅Cl, F. 186°, aus Na-Monochloracetat u. neutralem Diguandinhydrochlorid (nach RACKMANN) in sd. 95%ig. A., große Kristalle; *Dicyandiamidinsalicylat*, C₈H₁₂O₄N₄, Zers. 189°, aus Na-Salicylat u. Dicyandiamidinhydrochlorid in Aceton, krist. aus W.; *Dicyandiamidin-2-äthylhexylhydrogensulfat*, C₁₀H₂₄O₂N₄S, Zers. 203°, aus Na-2-Äthylhexylhydrogensulfat, hergestellt aus 2-Äthylhexanol u. konz. H₂SO₄ u. Dicyandiamidinsulfat in sd. A., feine weiche wachsartige Nadeln aus Wasser. (J. Soc. chem. Ind. 66. 343—44. Okt. 1947. Bocking, Braintree, Essex, Messrs. Courtaulds Ltd., Textile Res. Lab.) FROHLOFF. 880

Georges Denigès, *Neues Verfahren zur Darstellung von Cyanwasserstoffsäure*. Die Darst. aus $Hg(CN)_2$ (I) u. Al-Folie oder -spänen gemäß der Gleichung $Hg(CN)_2 + Al + 3H_2O \rightarrow 2HCN + Al(OH)_3 + \frac{1}{2}H_2 + Hg$, d. h. ohne jede Anwendung eventuell flüchtiger Säuren, garantiert sehr beständige Lösungen. Zu ihrer Bereitung ist ein Gemisch aus 5%ig. I-Lsg. mit dem Zweifachen der theoret. berechneten Menge Al der Dest. zu unterwerfen. Ein Teil des Al geht durch Aktivierung durch Hg, ein anderer durch direkte Oxydation durch I verloren. (Bull. Trav. Soc. Pharm. Bordeaux 85. 36. 1947.) C. O. LAUBSCHAT. 890

Raymond Quelet und Marcel Paty, *Die Hydrogenolyse von Diäthylaminoacetonitril in Gegenwart von Raney-Nickel*. Inhaltlich mit der C. 1948. I. 32 referierten Arbeit identisch. (Bull. Soc. chim. France, Mém. [5] 14. 795—97. Sept./Okt. 1947. Bordeaux, Fac. des Sciences, Labor. de Chim. organ.) K. MAIER. 910

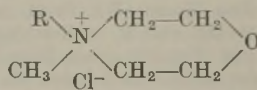
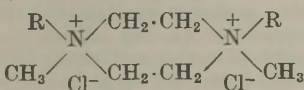
Vera Evdokimoff, *Reaktionen von organischen Mg-Verbindungen mit aliphatischen Azomethinen und Hexamethylenetetramin*. I. Mitt. Organ. Mg-Verb. reagieren mit Azomethinen zu sek. Aminen: $R'MgX + R'CH=NR'' \rightarrow R'CH(R'')-N(MgX)-R'' \xrightarrow{H_2O} R'-CH(R)-NH-R''$. M. BUSCH u. Mitarbeiter [1904, 1905, 1907] haben viele solcher Rkk. mit arylaliph. u. aromat. Azomethinen untersucht; jedoch kennt man keine Rkk. mit aliph. Azomethinen, weil diese leicht Polymerisate liefern, die keine Azomethin-Funktion mehr besitzen. Diese Schwierigkeit wurde von Vf. durch Umsetzung von äquimol. Mengen von prim. Amin u. Aldehyd in Ae., Fixieren des bei der Kondensation gebildeten W. mit wasserfreiem Na_2SO_4 u. sofortiges Eingießen der erhaltenen Lsg. in überschüssiges organ. Mg-Präp., überwunden.

Versuche: Anteilweise Zugabe von 24,4 g frisch dest. Benzylchlorid in absol. Ae. zu 4,8 g Mg unter Rückfluß im W.-Bad liefert eine äther. Lsg. von Benzyl-Mg-chlorid (I). — Dest. von 15 g Methylaminhydrochlorid mit 30 cm³ 40%ig. NaOH-Lsg. in eisgekühlten mit trockenem Na_2SO_4 versetzten absol. Ae. gibt eine äther. Lsg. von Methylamin (II), deren Konz. rasch titrimetr. ermittelt wurde. — Langsames Zufügen eines eiskalten Gemisches von 3,1 g II u. 4,4 g frisch dest. Acetaldehyd in absol. Ae., das mit überschüssigem wasserfreiem Na_2SO_4 unter Rühren behandelt u. dekantiert, zu einer eiskalten I-Lsg., 2 Std. Rückflußkochen, Abdest. des Ae., 2std. Erhitzen des erhaltenen Rückstandes im W.-Bad, Zugabe von Ae., Zers. mit Eis u. verd. H_2SO_4 , Abtrennen der Ae.-Lsg. (III), Ausäthern der wss. Schicht (IV) u. Vereinigen des Ae.-Extraktes mit III. Die wss. saure Lsg. (V) enthält Basen, die mit Pikrinsäure (VI) ausfallen; die riptograph. Analyse nach TOFFOLI u. Mitarbeitern (vgl. C. 1939. I. 475 u. C. 1946. II. 2345) zeigt, daß VI nur eine chem. Verb. u. nicht ein Gemisch von Verb. fällt, unter sauren Bedingungen die Löslichkeit des Pikrates (VII) 7 mmol. bzw. 2,6% beträgt u. die Löslichkeit von VII als einer undissoziierten Verb. sehr gering ist; 40% (Ausbeute). Das Haupt-Rk.-Prod. wird nach 2 Methoden getrennt u. identifiziert: a) Alkalischemachen von V, mehrmaliges Ausäthern, Trocknen der Ae.-Lsg., Filtrieren, Eindampfen zur Trockne, Salz-Bldg. des verbliebenen Ölrückstandes mit konz. HCl u. Trocknen der anfallenden krist. M. (über H_2SO_4 u. NaOH) liefert 1-Phenyl-2-methylaminopropanhydrochlorid (VIII), $C_{10}H_{15}N \cdot HCl$, F. 140° (Aceton); eine Mischprobe (VIII) von VII u. d-Pervitinhydrochlorid (Lepetit; F. 165°; 4:1) schm. bei 140—145° u. eine von VII u. VIII (1:1) bei 143—148°. b) Zugabe von $\frac{1}{5}$ der zur Fällung der ganzen organ. Base erforderlichen Menge VI, Filtration, Versetzen des Filtrates mit überschüssiger VI-Lsg. u. Abtrennen vom Roh-VII, das in viel heißem W. gelöst (unter Vernachlässigung des bei langsamem Abkühlen der Lsg. entstandenen Öles) wird, Einengen der klaren Lsg. unter Vakuum im W.-Bad nicht über 45°, Vereinigen der Fraktionen vom F. 115—120° u. Umkristallisation aus W. ergibt $C_{10}H_{15}N + C_6H_2(NO_2)_3OH$, F. 126°, Büschel von gestreiften Prismen. Konz. von III u. fraktionierter Dest. des verbleibenden Rückstandes, wobei das bei 240—271° übergehende Prod. bei Raumtemp. erstarrt, das 2mal aus A. umkrist. als Dibenzyl (IX), F. 52° u. Kp. 284° identifiziert wird. — Ein eiskaltes Gemisch von je 0,1 Mol II u. Formaldehyd in Ae., das kurz mit wasserfreiem Na_2SO_4 turbinert wird, wird in eiskalte I-Lsg. gegossen u. nach vorst. Meth. aufbereitet, wobei man eine wss. saure Fl. (X) u. äther. Lsg. (XI) gewinnt. Alkalisieren von X, W.-Dampf-Dest., mehrmaliges Ausäthern der Destillate, Trocknen u. Eindampfen zur Trockne, Zufügen von $\frac{1}{2}$ cm³ konz. HCl zum Rückstand u. 2tägiges Trocknen (über NaOH u. H_2SO_4 im Exsiccator) ergibt keine Kristallisation: Auflösen des Rückstandes in absol. A. u. Fällen mit überschüssigem absol. Ae. liefert Phenyläthylaminhydrochlorid (XII), $C_9H_{13}N \cdot HCl$, F. 156°, kleine seidige Nadeln u. Schuppen; nach der Literatur: Hydrochlorid-Dihydrat, F. 152—154°, aus A.-Ae. Tafeln; wasserfreies Hydrochlorid, F. 156—157°, Tafeln aus A.-Ae. u. Pikrat, F. 141°. Verdampfen des Ae. von XI, fraktionierte Dest. des verbleibenden Rückstandes, weitere

Fraktionierung der einzelnen erhältlichen Destillate: von 110—116° gehen ausschließlich Toluol, von 220—240° Alkohole über; tatsächlich wird durch Benzoylierung eine Fl. (0,575 g) erhalten, die bei der Verseifungsprobe 1,9 cm³ Alkali-N verbraucht; die letzte Fraktion (Kp. 230—275°) liefert IX. — Nach vorverst. Meth. Umsetzung von 3,5 g feinpulverisiertem u. trockenem *Urotropin* in Ae. mit 0,1 Mol I, Verjagen des Ae., Zugabe von 40 cm³ Xylol, 6std. Rückflußkochen bei 140° im Ölbad, dann Erhöhen der Temp. auf 180° u. Abdest. des Xylols, Zers. des verbleibenden Rückstandes mit Eis (ohne Ansäuern) u. Ausäthern; Versetzen der wss. Suspension (bas. Mg-Salze enthaltend) mit NH₄Cl u. NH₃, neuerliches Ausäthern, Vereinigen des Extraktes mit vorst. Ae.-Lsg. u. Vertreiben des Ae.; der erhaltene Rückstand besteht größtenteils aus bas. nicht kristallisierbaren Harzen. Ein aliquoter Anteil der wss. Mg- u. NH₄-Salze enthaltenden Lsg. wird angesäuert u. mit VI einer fraktionierten Fällung unterworfen: Zugabe von 0,7 g VI zur ganzen mit HCl neutralisierten wss. Lsg. liefert einen harzigen Nd., während ein Zusatz von weiteren 2 g VI einen flockigen Nd. von CH₃NH₂ + C₆H₅(NO₂)₃OH, der aus W. umkrüst. sich gegen 200° verändert u. bei 205° zers. (bei höherer Temp. Verkohlung); nach der Literatur: *Methylaminpikrat*, F. 207°. Vorst. Rk. wird wiederholt: Abdest. des Xylols, Ausäthern, Zers. mit Eis-HCl bis zur sauren Rk., Verjagen des Ae., mehrmaliges Ausäthern der wss. Lsg. u. Vereinigen der verschied. Ae. — Extrakte: Alkalisieren der wss. Lsg., W.-Dampf-Dest., 4maliges Ausäthern der Destillate u. Verdampfen der getrockneten Ae.-Extrakte; vollständige Salz-Bldg. des verbliebenen Rückstandes mit konz. HCl, einige Tage Trocknen (Exsiccator), Lösen in absol. A. u. Fällen mit absol. Ae. u. Waschen des nach einigen Wochen gebildeten Nd. mit absol. Ae. liefert das XII-*Dihydrat*, C₉H₁₃N·HCl·2H₂O, F. 139—140°, weiße Nadeln; *Pikrat*, C₉H₁₃N·C₆H₅(NO₂)₃OH, F. 141—142°, aus W. lange hellgelbe Nadeln. Fraktionierte Dest. des aus der Ae.-Lsg. anfallenden Rückstandes ergibt außer Toluol, Benzylchlorid, Alkoholen u. IX ein Prod. (Kp. 136—145°), das als Styrol identifiziert wird. (Gazz. chim. ital. 77. 318—26. Juli/Aug. 1947. Roma, Ist. Sup. Sanità, Labor. Chim.)

PLATZER. 910

L. J. Lermitt und R. C. G. Moggridge, *Einige Dichloraminderivate*. *Methyl-2-oxyl-äthyl-2-[2-oxyläthoxy]-äthylamin* (I), *Methyl-2-oxyläthyl-2-[2-(2-oxyläthoxy)-äthoxy]-äthylamin* (II) u. *Methyl-bis-2-[2-oxyläthoxy]-äthylamin* (III) werden durch Einw. von Di- (oder Tri-)äthylchlorhydrin auf die entsprechenden Amine dargestellt; mit SOCl werden sie in *Methyl-2-chloräthyl-2-[2-chloräthoxy]-2-äthylamin* (IV), *Methyl-2-chloräthyl-2-[2-(2-chloräthoxy)-äthoxy]-äthylamin* (V) bzw. *Methyl-bis-2-[2-chloräthoxy]-äthylamin* (VI) übergeführt. IV—VI gehen spontan in quaternäre Ammoniumverb. über: V gibt das Piperazininderivat VII, VI das Morpholininderivat VIII, während IV (je nach den Bedingungen) *N,N'-Dimethyl-N,N'-bis-[2-(2-chloräthyl)-äthyl]-piperazinumdichlorid* (IX) oder *N-Methyl-N-[2-chloräthyl]-morpholinumchlorid* (X) gibt.

VII: R=CH₂·CH₂·(O·CH₂·CH₂)₂ClVIII: R=CH₂·CH₂·O·CH₂·CH₂ClIX: R=CH₂·CH₂·O·CH₂·CH₂ClX: R=CH₂·CH₂Cl

Versuche: Istd. Erhitzen von 2-[2-Oxyläthoxy]-äthylchlorid (XI) u. Methyl-2-oxyläthylamin (XII), Versetzen mit konz. NaOH u. Extraktion mit CHCl₃: I, C₇H₁₇O₂N, Kp.₂ 126°. *Pikrolonat*, C₁₉H₂₉O₉N₅, aus A.-Essigester, F. 116°. *Styphnat*, C₁₃H₂₀O₁₁N₄, aus A.-Essigester, F. 77°. *Bis-p-nitrobenzoat* (aus I u. p-Nitrobenzoylchlorid in Pyridin), aus A., 2 Formen, F. 75° bzw. 114°, geben beide gleiches *Pikrat*, C₂₇H₂₆O₁₆N₆, aus A.-Aceton, F. 124°. Quaternäres *Jodid*, C₁₄H₂₄O₃NJ (aus I u. Benzyljodid in Aceton), aus A.-Ac., F. 82—83°. — Fraktion Kp.₁₅ 110—150° bei Darst. von XI gibt bei Redest. 2-[2-(2-Oxyläthoxy)-äthoxy]-äthylchlorid, C₆H₁₅O₃Cl, Kp.₂ 113—114°. — 8std. Kochen vorst. Verb. mit XII, Soda u. W., Versetzen mit NaOH u. Extraktion mit CHCl₃: II, C₉H₂₁O₄N, Kp.₂ 165—167°; 68% (Ausbeute). *Pikrolonat*, C₁₉H₂₉O₉N₅, aus A.-Essigester, F. 98°. *Bis-p-nitrobenzoat*, Öl, gibt mit Pikrinsäure in Aceton: *Pikrat*, C₂₉H₃₀O₁₇N₆, aus A.-Aceton, F. 128°. — 8std. Erhitzen von XI mit 35%ig. wss. CH₃NH₂: *Methyl-2-[2-oxyläthoxy]-äthylamin*, C₅H₁₃O₂N, Kp._{4,5} 90—91°; 11%. *Pikrat*, C₁₁H₁₆O₉N₃, aus A., F. 103°; sowie III, C₉H₂₁O₄N, Kp.₂ 165°; 55%. *Pikrolonat*, C₁₉H₂₉O₉N₅, aus Essigester, F. 75°. *Bis-p-nitrobenzoat*, Öl, gibt *Pikrat*, C₂₉H₃₀O₁₇N₆, aus A.-Aceton, F. 109,5°. — Sättigen von I, II oder III in Trichloräthylen mit HCl-Gas; entsprechendes *Dihydrochlorid*. — Kochen der vorst. Verb. mit SOCl₂, Extraktion mit W. u. Versetzen mit Soda: IV—VI, zersetzliche Öle. — IV, Kp._{3,5} 96—98°; 65%. *Pikrat*, C₁₃H₁₈O₈N₄Cl₂, aus Essigester,

F. 59°. *Pikrolonat*, C₁₇H₂₃O₆N₅Cl₂, aus Essigester, F. 114—115°. Quaternäres *Jodid*, C₁₄H₂₂ONCl₂J, aus Aceton-Ae., F. 96—98°. — Beim 19std. Stehen von IV allein (14% Ausbeute) bzw. in alkoh. Lsg. oder beim Erwärmen in alkoh. Lsg.: IX, C₁₄H₃₀O₂N₂Cl₄, Plättchen (aus CH₃OH oder A.). *Dipikrat*, C₂₆H₃₄O₁₆N₈Cl₂, Nadeln aus Aceton, F. 191°; gelegentlich labile Form, Nadeln aus CH₃COOH, F. 160°, die in erstere übergeht. *Distyphnat*, C₂₆H₃₄O₁₈N₈Cl₂, aus Aceton, F. 190—195° (Zers.). — Beim Erwärmen von IV allein: X, C₇H₁₅ONCl₂, Nadeln aus A. oder A.-Ae., F. 175—180° (Zers.). *Pikrat*, C₁₈H₁₇O₈N₄Cl, aus Aceton, F. 170—171°. *Styphnat*, C₁₃H₁₇O₉N₄Cl, Nadeln aus A.-CH₃COOH, F. 117°. — 5std. Stehen u. 3std. Kochen von N-Methylmorpholin (XIII), CH₂Cl-CH₂OH, W., CHCl₃ u. SOCl₂ u. Versetzen mit Pikrinsäure: *Pikrat* von X, F. 170°. — 2std. Kochen von XIII mit W., Äthylendichlorid u. CHCl₃ u. Versetzen mit Pikrinsäure: *Pikrat* von X, F. 169°. — V, Kp.₂ ca. 130°; 55%. *Pikrolonat*, C₁₉H₂₇O₇N₅Cl₂, aus Essigester-Bzn., F. 95—96°. — Aus V bei 19std. Stehen allein oder beim Erwärmen der alkoh. Lsg. VII, C₁₈H₂₈O₄N₂Cl₄, aus A., F. 227° (Zers.); 28%; *Dipikrat*, C₃₀H₄₂O₁₈N₈Cl₂, aus Aceton, F. 141—143°. *Distyphnat*, C₃₀H₄₂O₂₀N₈Cl₂, aus Aceton, F. 169° (Zers.). — VI, Kp.₂ ca. 130°; 75%. *Pikrolonat*, C₁₉H₂₇O₇N₅Cl₂, aus Essigester-Leichtbzn., F. 90°. — Beim 18std. Stehen der vorst. Verb.: VIII, zähe Fl.; 74%. *Pikrat*, C₁₇H₂₁O₆N₄Cl, aus Aceton, F. 130—131°. *Styphnat*, C₁₅H₂₁O₁₀N₄Cl, aus Essigester-CH₃COOH, F. 125—127° (Zers.). (J. Chem. Soc. [London] 1947. 530—33. April. Sutton Oak, Res. Establ.)

REISNER. 920

R. Tiollais, *Untersuchungen über Aldimine aus acyclischen Aldehyden*. 3. Mitt. Über einige chemische Eigenschaften der Aldimine. (2. vgl. Bull. Soc. chim. France, Mém. [5] 14. [1947.] 716.) Verschied. Aldimine wurden mit absol. A. u. Na hydriert. Sie lieferten leicht u. in guter Ausbeute sek. Amine. Im Falle der Äthylenaldimine wird nur die C=N-Doppelbindung hydriert, während die C=C-Bindung unverändert bleibt; auf diese Weise kann man ungesätt. sek. Amine darstellen. Die katalyt. Hydrierung in Ggw. von RANEY-Ni führt zu denselben Resultaten, aber mit schlechteren Ausbeuten. Bei dieser Meth. entstehen aus den Äthylenaldiminen gesätt. sek. Amine. Die Addition von GRIGNARD-Verbb. an die C=N-Bindung führt auch zu sek. Aminen, die Rk. verläuft aber träge. Die C=N-Bindung addiert leicht HCN unter Bldg. von α-Aminonitrilen, aus denen durch Hydrolyse die entsprechenden α-Aminosäuren entstehen.

Versuche: *Hydrierung der Aldimine durch A. u. Na*. Je Mol Aldimin wurden 92 g Na u. 700—750 g A. verwendet. Das Aldimin wurde im A. gelöst u. das Na in Stücken von 4—5 g zugegeben. Nach Beendigung der Zugabe wird bis zum völligen Verschwinden des Metalls erhitzt, abgekühlt, Eis zugegeben u. das Amin mit W.-Dampf destilliert. Es wird in 10%ig. Salzsäure aufgenommen, im Vakuum konzentriert, auf dem W.-Bad zur Trockne eingedampft u. über P₂O₅ u. KOH getrocknet. Das Chlorhydrat wird aus A. umkristallisiert, in möglichst wenig W. gelöst, mit der berechneten Menge Soda versetzt u. das Amin mit Bzl. oder Ae. extrahiert. Es wird über KOH getrocknet u. destilliert. 2-[N-Propylamino]-butan, C₈H₁₇NH·CH(CH₃)·C₂H₅, aus 38 g *Propylidenbutylamin*, Kp.₇₇₀ 121,5—122°; D_{14,5} 0,7523; n_D^{14,5} 1,4137; *Hydrochlorid*, Nadeln; (Ausbeute) 63%. — 1-[N-Methylamino]-butan, C₄H₉NH·CH₃, aus 17 g *Butylidenmethylamin*, Kp.₇₇₂ 90—90,5°; D₁₆ 0,7384; n_D¹⁶ 1,4045; Hygroskop. *Hydrochlorid*, 78%. — 1-[N-Äthylamino]-butan, C₄H₉NH·C₂H₅, aus 10 g *Butylidenäthylamin*, Kp.₇₇₂ 110—110,5°; D₁₆ 0,7437; n_D¹⁶ 1,4095; 63%. Hygroskop. *Hydrochlorid* durch Einleiten von HCl in die äther. Lsg. des Amins. — 1-[N-Propylamino]-butan (III), C₈H₁₇NH·C₃H₇, aus 30 g *Butylidenpropylamin* (IV), Kp.₇₆₆ 133°; D₁₅ 0,7531; n_D¹⁵ 1,4162. Hygroskop. *Hydrochlorid*, 93%. *Acetylderiv.* aus 2,4 g Amin u. 10 g Acetanhydrid (I); 75%. Kp.₁₄ 109—110°, entfärbt alkal. KMnO₄-Lsg. nicht u. reagiert nicht mit Br₂ in CCl₄. — 1-[N-Isopropylamino]-butan, C₈H₁₇NHCH·(CH₃)₂, aus 11,3 g *Butylidenisopropylamin*, Kp.₇₈₀ 123°; D₁₆ 0,7473; n_D¹⁶ 1,4125; *Hydrochlorid*, Lamellen, 73%. *Acetylderiv.* Kp.₂₀ 110 bis 113°, entfärbt weder KMnO₄ noch Br₂-Lösung. — 1-[N-Butylamino]-3-methylbutan, C₈H₁₇NH·(CH₂)₂·CH·(CH₃)₂, aus 33 g *Butylidenisoamylamin*, Kp.₇₆₅ 171,5—172°; D_{18,5} 0,7673; n_D^{18,5} 1,4241; *Hydrochlorid*, 65%. — 2-[N-2-Methylpropylamino]-butan, (CH₃)₂·CH·CH₂·NH·CH(CH₃)·C₂H₅, aus 40 g *Isobutyliden-2-butylamin*, Kp.₇₆₇ 135°; D₁₃ 0,7538; n_D¹³ 1,4161; *Hydrochlorid*, aus A. feine Nadeln, 73%. — 1-[N-Methylamino]-heptan, CH₃·(CH₂)₅·CH₂·NH·CH₃, aus 70 g *Heptylidenmethylamin*, Kp.₇₇₄ 166°; D₁₇ 0,7712; n_D¹⁷ 1,4268; *Hydrochlorid*, hygroskop. Tafeln, 54%. *Benzoylderiv.* aus 5 g Amin, 50 cm³ Ae., 5 g K₂CO₃ u. 7 g Benzoylchlorid (II); 57%, Kp.₁₂ 188—189°; 57%. — 1-[N-Äthylamino]-heptan (VI), CH₃·(CH₂)₅·CH₂·NH·C₂H₅, aus 18 g *Heptylidenäthylamin* (V), Kp.₇₆₆ 180,5—181,5°; D₁₉ 0,7721; n_D¹⁹ 1,4274; *Hydrochlorid*, Lamellen, 83%. — 1-[N-Propylamino]-heptan, CH₃·(CH₂)₅·CH₂·NH·C₃H₇, aus 38 g *Heptylidenpropylamin* (XIII) Kp.₇₆₅ 202—202,5°; D₁₈ 0,7775; n_D¹⁸ 1,4311; *Hydrochlorid*, tafelförmige Kristalle, 63%.

Benzolsulfonat, $C_{16}H_{29}O_3NS$, aus 1 g Amin u. Benzolsulfonsäure in A. F. 98°. *Acetyl-deriv.* aus 1 g Amin u. 4 g I, Kp.₂₂ 152—155°, ist ohne Einw. auf alkal. $KMnO_4$ u. Br_2 . *Benzoylderiv.* aus 5 g Amin in Ggw. von 5 g K_2CO_3 u. 5 g II in 50 cm³ Ae.; 66%, Kp.₁₄ 203°. — 1-[*N*-*Athylamino*]-*octan*, $CH_3 \cdot (CH_2)_6 \cdot CH_2NH \cdot C_2H_5$, aus 10 g *Octylidenäthylamin*, Kp.₇₆₅ 201—201,5°; D.₄¹⁸ 0,7797; n_D^{18} 1,4326; *Hydrochlorid*, Lamellen, 75%. — 1-[*N*-*Methylamino*]-*nonan* (VIII), $CH_3 \cdot (CH_2)_7 \cdot CH_2NH \cdot CH_3$, aus 10 g *Nonylidenmethylamin* (VII), Kp.₇₆₉ 207—207,5°; D.₄¹⁹ 0,7840; n_D^{19} 1,4348; *Hydrochlorid*, hygroskop. Lamellen, 76%. — 1-[*N*-*Methylamino*]-*decan* (X), $CH_3 \cdot (CH_2)_8 \cdot CH_2NH \cdot CH_3$, aus 36 g *Decylidenmethylamin* (IX), Kp.₇₇₅ 224°; D.₄¹⁸ 0,7895; n_D^{18} 1,4386; *Hydrochlorid*, Lamellen; 78%. *Benzoylderiv.* aus 3 g Amin, 3 g II, 3 g K_2CO_3 u. 30 cm³ Ae., Kp.₁₃ 216—217°; 66%. — 1-[*N*-*Methylamino*]-2-*methylundecan*, $CH_3 \cdot (CH_2)_8 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2NH \cdot CH_3$, aus 37 g *Methylnonyläthylidenmethylamin*, Kp.₇₆₇ 247—248°; D.₄^{18,5} 0,7967; $n_D^{18,5}$ 1,4427; *Hydrochlorid*, feine Nadeln; 61%. *Benzoylderiv.* wie vorst., Kp.₁₄ 220—225°. — 1-[*N*-*Allylamino*]-*butan*, $C_6H_5NH \cdot CH_2 \cdot CH : CH_2$, aus 58 g *Butylidenallylamin* (XI), Fl., Kp.₇₆₈ 133—134°; D.₄¹⁶ 0,7722; n_D^{15} 1,4297; *Hydrochlorid*, Nadeln; 67%. Die physikal. Konstanten desamins unterscheiden sich von denen von III. Also kann nur eine Doppelbindung hydriert sein. *Acetylderiv.* aus 2 g Amin u. 8 g I, Kp.₁₅ 107—110°; 85%, entfärbt $KMnO_4$ -Lsg. u. Br_2 in CCl_4 , also ist die C=C-Bindung erhalten geblieben. — 1-[*N*-*Butylacetylamin*]-2,3-*dibrompropan*, $C_4H_9N(COCH_3) \cdot CH_2 \cdot CHBr \cdot CH_2Br$, aus 1 g des vorst. *Acetylderiv.* in 30 cm³ CCl_4 mit Br_2 in CCl_4 bei gewöhnlicher Temp. durch mehrtägiges Stehen. Das Lösungsm. wird verdunstet u. der rote viscose Rückstand in A. + CCl_4 aufgenommen, die ausgefallenen Kristalle werden mit Ae. gewaschen, aus A. F. 171—172°. 1-[*N*-*Allylamino*]-*heptan*, $CH_3 \cdot (CH_2)_5 \cdot CH_2NH \cdot CH_2 \cdot CH : CH_2$, aus 25 g *Heptylidenallylamin*, Kp.₇₆₅ 201—203°; D.₄¹⁸ 0,7881; n_D^{18} 1,4394; Ausbeute als *Hydrochlorid* 83%. *Acetylderiv.* wie vorst., Kp.₁₇ 147—149°. — 1-[*N*-*Heptylacetylamin*]-2,3-*dibrompropan*, $CH_3 \cdot (CH_2)_5 \cdot CH_2N(COCH_3) \cdot CH_2 \cdot CHBr \cdot CH_2Br$, aus 1 g vorst. *Acetylderiv.* mit Br_2 in CCl_4 , braunes Öl, das langsam kristallisiert, F. 136—137° (CCl_4). — 1-[*N*-*Isopropylamino*]-*buten*-(2), $CH_3-CH : CH \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CH \cdot (CH_3)_2$, aus 18 g *Crotonylidenisopropylamin*, Kp.₇₈₉ 125—126°; D.₄¹⁶ 0,7522; n_D^{16} 1,4165; Ausbeute als *Hydrochlorid* 50%. *Acetylderiv.* wie vorst., Kp.₁₈ 108°, entfärbt alkal. $KMnO_4$ -Lsg. u. Br_2 in CCl_4 , die Äthylenbindung ist also erhalten geblieben. — Die *katalyt. Hydrierung* der *Aldimine* in Ggw. von RANEY-Ni wurde in alkoh. Lsg. ausgeführt, die H_2 -Absorption wird graph. dargestellt. Die Hydrierung von 28 g IV mit dem Katalysator aus 30 g Legierung dauert 28 Std., es wurden 90% der theoret. Menge H_2 absorbiert, nach Aufarbeitung wurden 3 Fraktionen isoliert: 1) 2 g Kp. 133°; 2) 3 g Kp. 137—138°; n_D^{15} 1,4180; 3) Kp. 138—150°. Die 1. Fraktion war reines III, die 2. unterschied sich davon im N-Geh. u. dem Wert von n; aus der 3. konnten keine reinen Verbb. isoliert werden, die Ausbeute ist also schlecht. — Die Hydrierung von 36 g V mit dem Katalysator aus 60 g Legierung (in 2 Anteilen zugegeben) verbraucht 89,7% der theoret. Menge H_2 u. liefert 32 g *Hydrochlorid*, daraus 2 Fraktionen, Kp. 170—210° u. Kp. 210—265°. Aus der ersten als Hauptbestandteil VI, Kp. 180°; n_D^{16} 1,4300. Die 2. Fraktion läßt sich durch Dest. nicht trennen. — 18 g VII mit dem Katalysator aus 15 g Legierung absorbierten 69% der theoret. Menge H_2 , die Rk. ist noch langsamer als vorst., es wurde nur wenig VIII isoliert. — 23 g IX mit dem Katalysator aus 45 g Legierung (in 3 Anteilen zugegeben) verbrauchten während 8 Std. 90% der theoret. Menge H_2 u. lieferten 14 g *Hydrochlorid*, daraus X, Kp.₇₇₂ 224—225°; n_D^{18} 1,4386. — 54 g XI mit 75 g Katalysatorlegierung (in 3 Anteilen zugegeben) verbrauchten 95% der theoret. Menge H_2 für die Sättigung von 2 Doppelbindungen. Nach üblicher Aufarbeitung 2 Fraktionen, Kp. 130 bis 170° u. 170—270°. Aus der ersten 1,7 g III, n_D^{15} 1,4164; das *Acetylderiv.*, Kp.₁₃ 108 bis 110°, verhält sich wie eine gesätt. Verbindung. Aus den 17 g der 2. Fraktion konnten keine reinen Verbb. isoliert werden. — Die *Rk. der Aldimine* mit GRIGNARD-Verbb. ist wenig energ. u. wird wie üblich ausgeführt; die Zers. geschieht mit Eis, das Prod. wird mit W.-Dampf destilliert, das Destillat mit HCl neutralisiert, nach Konz. im Vakuum wird das *Hydrochlorid* auf dem W.-Bad zur Trockne eingedampft, aus A. umkristallisiert u. das Amin mit Soda in Freiheit gesetzt. Die Ausbeuten sind im allg. schlecht. 3-[*N*-*Methylamino*]-*hexan*, $C_6H_{13} \cdot CH(C_2H_5) \cdot NHCH_3$, aus 33 g *Butylidenmethylamin* (XII), 120 g C_2H_5Br , 24 g Mg u. 250 cm³ Ae., Ausbeute 20,5 g *Hydrochlorid*, daraus 8 g Amin, Kp.₇₅₅ 128—128,5°; D.₄¹⁶ 0,7662; n_D^{16} 1,4208. Die Menge einer 2. Fraktion, Kp. 227—229°, mit höherem N-Geh. war für die Unters. zu gering. — 4-[*N*-*Methylamino*]-*octan*, $C_8H_{17} \cdot CH(C_2H_5)NH \cdot CH_3$, aus 49 g XII, 195 g C_2H_5Br , 35 g Mg u. 350 cm³ Ae., nach der üblichen Aufarbeitung 3 Fraktionen; Kp. 170—190°, Kp. 190—200°, Kp. > 200°. Aus den beiden ersten Fraktionen 14% Amin, Kp.₇₅₅ 171°; D.₄^{14,5} 0,7819; $n_D^{14,5}$ 1,4314; *Hydrochlorid* durch Einleiten von HCl in die äther. Lsg., hygroskop. Tafeln. Aus der 3. Fraktion noch 3% Amin u. eine weitere Fraktion, Kp. 250—260° mit höherem

N-Gehalt. — 4-[N-Propylamino]-heptan, $C_3H_7 \cdot CH(C_3H_7)NH \cdot C_3H_7$, aus 52 g IV, 123 g C_3H_7Br , 24 g Mg u. 250 cm³ Ae., geringe Ausbeute, Kp.₇₅₅ 182—185°; D.¹⁴₄ 0,7840; n_D¹⁴ 1,4314. — 3-[N-Äthylamino]-nonan, $CH_3 \cdot (CH_2)_5 \cdot CH(C_2H_5)NH \cdot C_2H_5$, aus 28 g V, 70 g C_2H_5Br , 10 g Mg u. 100 cm³ Ae., Ausbeute 12%, Kp.₇₅₅ 206—209°; D.¹⁵₄ 0,7895; n_D¹⁵ 1,4360. — *Einw. von HCN auf Aldimine; Darst. der α-Aminonitrile.* Gasförmiger HCN (aus KCN u. 50%ig. H₂SO₄) wird bei höchstens 30° in das Imin eingeleitet, der HCN-Überschuß vorsichtig verjagt u. das Prod. über K₂CO₃ oder Na₂SO₄ getrocknet. Die Aminonitrile mit höherem Mol.-Gew. zersetzen sich teilweise bei der Rektifikation. 2-[N-Methylamino]-valeronitril, $C_3H_7 \cdot CH(CN)NH \cdot CH_3$, aus 22,5 g XII; 77%; Kp. 166 bis 167°; D.¹⁴₄ 0,8772; n_D¹⁴ 1,4362; Hydrochlorid durch Einleiten von gasförmigem HCl in die Ä.-Lsg., feine Nadeln. Pikrat aus 0,5 g Aminonitril in 10 cm³ Bzl. u. gesätt. Pikrinsäurelsg. in Bzl., gelbe Täfelchen (A.), Zers. 103°. — 2-[N-Propylamino]-valeronitril, $C_3H_7 \cdot CH(CN)NH \cdot C_3H_7$, aus 32 g IV; 88%; Kp.₁₇ 89—91°; D.¹⁵₄ 0,8597; n_D¹⁵ 1,4384; Hydrochlorid, Nadeln (A.), Pikrat, gelbe Lamellen, F. 98° (Zers.). Hydrolyse mit verd. H₂SO₄ (3:2) unter vorsichtigem Erwärmen, Neutralisieren mit Barytwasser, Abfiltrieren des BaSO₄ u. Eindampfen führt zu 2-[N-Propylamino]-valeriansäure, $C_3H_7 \cdot CH(COOH)NH \cdot C_3H_7$, aus 12 g Aminonitril; 37%; tafelförmige Kristalle, wenig lösl. in A. u. Bzl., lösl. in Ae., sublimiert bei 200°. — 2-[N-Äthylamino]-isovaleronitril, $(CH_3)_2 \cdot CH \cdot CH(CN)NH \cdot C_2H_5$, aus 66 g Isobutylidenäthylamin; 84%; Kp.₁₄ 72°; D.¹⁵₄ 0,8640; n_D¹⁵ 1,4351. Hydrochlorid, feine Nadeln (A.). Pikrat, gelbe Lamellen, F. 108° (Zers.). — 2-[N-Isopropyl]-isovaleronitril, $(CH_3)_2 \cdot CH \cdot CH(CN)NH \cdot CH(CH_3)_2$, aus 42 g Isobutylidenisopropylamin; 82%; Kp.₁₄ 74°; D.¹⁵₄ 0,8523; n_D¹⁵ 1,4338. — Hydrochlorid, Nadeln. Pikrat, gelbe Kristalle, F. 104° (Zers.). Die Hydrolyse mit H₂O₂ führt zum entsprechenden Amid, $(CH_3)_2 \cdot CH \cdot CH(CONH_2)NH \cdot CH \cdot (CH_3)_2$; 60%; Nadeln, F. 37,5—38° (PAe.) unter Sublimation. — 2-[N-Äthylamino]-isovaleronitril, $(CH_3)_2 \cdot CH \cdot CH(CN)NH \cdot CH_2 \cdot CH \cdot CH_2$, aus 53 g Isobutylidenallylamin; 76%; Kp.₁₄ 85°; D.¹⁵₄ 0,8822; n_D¹⁵ 1,4516. Hydrochlorid, lamellenförmige Kristalle. Pikrat, gelbe Plättchen, F. 117° (Zers.). Acetyl-deriv. durch Kochen von 4 g Aminonitril mit 10 g I u. Beseitigung des I-Überschusses durch Soda. Nach Ae.-Extraktion Kp.₁₃ 145—146°, entfärbt KMnO₄ u. Brom. — 2-[N-Isoamylamino]-butyronitril, $C_4H_9 \cdot CH(CN)NH \cdot (CH_2)_2 \cdot (CH_3)_2$, aus 38 g Propylidenisomylamin; 59%; Kp.₁₅ 99—100° (geringe Zers.); D.¹⁶₄ 0,8553; n_D¹⁶ 1,4410. — 2-[N-Propylamino]-caprylonitril, $CH_3 \cdot (CH_2)_5 \cdot CH(CN)NH \cdot C_3H_7$, aus 55 g XIII, die Mischung wird bei der Rk. schwarz; 50 g, Kp.₁₅ 125—128° (Zers.). — 2-[N-Propylamino]-caprylsäure, $CH_3 \cdot (CH_2)_5 \cdot CH(COOH)NH \cdot C_3H_7$, durch Hydrolyse des vorst. Aminonitrils mit H₂SO₄, Kristalle (W.), lösl. in A., wenig lösl. in Äther. (Bull. Soc. chim. France. Mém. [5] 14. 959—68. Nov./Dez. 1947. Rennes, École de Méd. et de Pharm., Labor. de Chimie organ.) SPAETH. 930

R. V Oppenauer, Bildung von Peptidbindungen durch Oxydation von Azomethinen. Glykokollanilid (I) kondensiert mit Brenztraubensäure (II) zu einem, auch in schwach saurem Bereich beständigen, krist. Azomethin, dessen leicht wasserlösl. Salze mit H₂O₂ bei p_H 7—12 N-Acetylglykokollanilid ergeben. Ferrosalze katalysieren erstere, optimal bei p_H 7—8 verlaufende Reaktion. Bemerkenswert ist die Spezifität der Rk.: in saurem Bereich beständige Azomethine scheinen nur aus Aminogruppen vom Muster —NH·CO·CH₂·NH₂ zu entstehen. I zeigt im Carboxylase-Test nach LANGENBECK hohe Wirksamkeit. Glykokoll gibt mit II ein ähnliches Kondensationsprod., das jedoch unterhalb p_H 7 nicht beständig ist. — Außer dem bisher postulierten Rk.-Mechanismus der Polykondensation von Aminosäuren zu Peptidketten zieht Vf. noch die Möglichkeit einer Polykondensation von β-Amino-α-ketocarbonsäuren mit nachfolgender gleichzeitiger Oxydation u. CO₂-Abspaltung in Betracht. (Anz. österr. Akad. Wiss., math.-naturwiss. Kl. 84. 37—39. 1947. Innsbruck, Univ., Chem. Inst.) K. F. MÜLLER. 950

Hedwig Erlich-Gomolka, Zur präparativen Darstellung des l-Methionins. Darst. von Methionin (I) nach der von KOSCHARA angegebenen Adsorptions-Meth. der Aminosäuren an Aktivkohle. Bei 8—10° u. mit eisgekühlten Lsgg. ließ sich I durch 2nHCl nicht eluieren, dagegen nach 10 vorhergegangenen Eluierungen mit HCl durch 2nNH₃. Die Hauptmenge findet sich in der 3. u. 4. Fraktion. In der 7. u. folgenden Fraktion findet sich Tyrosin. Abtrennung von I durch fraktionierte Kristallisation von den begleitenden Aminosäuren mit 70%ig. A.; Ausbeuten: Aus 45 g Casein 290 mg I, aus 60 g Casein 1,76 g I (nach BAERNSTEIN findet sich I im Casein in einer Menge von 3,5%). (Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. 282. 158—59. Dez. 1947. Wien, Univ., Inst. f. physiol. Chemie.) BAERTICH. 950

Lamberto Malatesta und Rachele Pizzotti, Über die Reaktion von Phosphorpentasulfid mit Grignardverbindungen. Bei der Rk. von P₂S₅ mit C₂H₅MgBr entstehen Äthyl-dithiophosphinsäure, Diäthyl-dithiohypophosphinsäure u. Triäthylphosphinsulfid, wobei

die erste u. dritte Verb. quantitativ, die zweite nur mit 20% Ausbeute entstehen. In analoger Weise verlaufen die Rkk. von P_2S_5 mit $Iso-C_3H_7MgBr$ u. C_6H_5MgBr . — Ein Isomeres der nach dieser Meth. dargestellten Diäthylthiohypophosphinsäure erhält man bei der Rk. von Diäthylphosphin mit S; diese Isomerie dürfte auf eine ebene Verteilung der Substituenten um das P-Atom zurückzuführen sein.

Versuche: *Triäthylphosphinsulfid*, F. 94^o, aus C_2H_5MgBr u. P_2S_5 in Ae., 12 Std. auf dem W.-Bad, Abdampfen des Ae., weitere 12 Std. bei 100^o, Zers. mit verd. H_2SO_4 , Aufnehmen in Ae. u. Waschen der Ae.-Lsg. mit verd. Sodalslg.; Kristalle aus Alkohol; 75% (Ausbeute). — *Diäthylthiohypophosphinsäure, Ni-Salz*, F. 114^o, aus C_2H_5MgBr u. P_2S_5 in Ae., 12 Std. unter Rückfluß, Zers. mit W., Ansäuern, Ausäthern, Einleiten von NH_3 in die Ae.-Lsg., Lösen der NH_4 -Salze in W. u. Zugabe übersättigter $NiSO_4$ -Lsg., veilchenblaue Nadeln aus A. oder CCl_4 , sehr leicht lösl. in organ. Lösungsm., vor allem in Bzl.; 20%_o. *Freie Säure*, aus dem Ni-Salz u. verd. Sodalslg., Filtration, Ansäuern u. Extraktion mit Äther; Öl. *Cd-Salz*, $C_8H_{20}S_4P_2Cd$, F. 114^o, aus dem NH_4 -Salz u. $CdSO_4$, Nadelchen aus Bzl., lösl. in allen Lösungsmitteln. *Disulfid*, $C_8H_{20}S_4P_2$, aus der Säure oder dem Ni-Salz u. J₂ in Ae. bezw. CCl_4 , gelbes Öl. — *α-Diäthylthiohypophosphinsäure, Ni-Salz*, F. 140^o aus Bzl., sehr wenig lösl. in Alkohol. *Cd-Salz*, F. 160^o. *Disulfid*, F. 55^o aus Methanol. — *Diäthylphosphinsäure, Ag-Salz*, $C_4H_{10}O_2P_2Ag$, aus α- oder β-diäthylthiohypophosphoriger Säure u. Br_2 in W., Zugabe von Ag_2O u. 6std. Stehen auf dem W.-Bad. Seidige Nadeln aus wss. Alkohol. — *Äthylthiohypophosphinsäure, Ni-Salz*, $C_4H_{12}O_2S_4P_2Ni$, aus P_2S_5 u. C_2H_5MgBr in Ae., einige Min. unter Rückfluß, Zers. mit W. u. Zugabe von Ni-Salz zur wss. Lösung. Blauviolette Kristalle. *Ni-Dibenzylammoniumsalz*, $C_{32}H_{40}O_2N_2S_4P_2Ni$, aus dem Ni-Salz u. NH_3 oder verd. Soda u. Zugabe einer Benzylaminsalzlösung. Violettes Kristallpulver. *Ni-Diäthylammoniumsalz*, $C_{18}H_{34}O_2N_2S_4P_2Ni$, analog vorst. Verbindung. *Ni-Diisobutylammoniumsalz*, $C_{26}H_{50}O_2N_2S_4P_2Ni$, analog vorst. Verbindung. *Freie Säure*, $C_2H_4OPS_2$, aus dem Ni-Salz u. $(NH_4)_2S$. Öl; zersetzt sich an der Luft unter H_2S -Abspaltung. — *Äthylphosphinsäure, Ni-Salz*, $C_2H_5O_3PNi$, aus vorst. Ni-Salz u. Br_2 ; gelb. — *Verb.* $C_2H_4O_3P$, F. 30—35^o, aus vorst. Ni-Salz u. $(NH_4)_2S$. Kp.₈ 330—340^o. — *Diisopropylthiohypophosphinsäure, Ni-Salz*, $C_{12}H_{28}S_4P_2Ni$, F. 110^o, aus P_2S_5 u. C_3H_7MgBr in Ae., 24 Std. unter Rückfluß, Zers. mit W. u. Zugabe von $NiCl_2$. Es handelt sich um ein Gemisch einer alkohollösl., bei 122^o schm., u. einer weniger lösl. bei 196^o schm. Verbindung. Als Nebenprod. entsteht *Diisopropylphosphinsulfid*, F. 81^o, aus Alkohol. *Isopropylthiohypophosphinsäure, Ni-Salz*, $C_{12}H_{30}O_2S_4P_2Ni$, F. 167—169^o, aus den wss. Mutterlaugen der vorst. Verb. durch Extraktion mit Äther. *Ni-Dibenzylammoniumsalz*, $C_{34}H_{40}O_2N_2S_4P_2Ni$, aus vorst. Verb. u. Dibenzylamin in Alkohol. — *Isopropylphosphinsäure-Ni-Salz*, $C_3H_4O_3PNi$, aus dem Ni-Salz der Isopropylthiohypophosphinsäure durch Oxydation mit Br_2 . — *Isopropylthiohypophosphinsäure, Ni-Salz*, $C_3H_7OS_2P$, aus dem Ni-Salz u. $(NH_4)_2S$; gelbes, nach H_2S riechendes Öl. — *Triphenylphosphinsulfid*, F. 158^o, aus P_2S_5 u. C_6H_5MgBr in Ae., 12 Std. unter Rückfluß, Entfernung des Ae., mehrstd. Erhitzen auf 120^o u. Zers. mit Wasser; krist. aus Alkohol. — *Diphenylthiohypophosphinsäure, Ni-Salz*, $C_{24}H_{26}S_4PNi$, aus P_2S_5 u. C_6H_5MgBr , 12 Std. auf dem W.-Bad, Abdampfen des Ae., dann 12 Std. bei 90—100^o u. Zers. mit W.; Zugabe einer Ni-Salzlösung; krist. aus sd. Xylol. *Freie Säure*, $C_{12}H_{21}S_2P$, F. 25—30^o, aus dem Ni-Salz u. verd. K_2CO_3 -Lsg. u. Zugabe von Säure. — *Diäthylphosphinsäure*, F. 188 bis 189^o, aus vorst. Verb. oder dem Ni-Salz u. konz. HNO_3 ; krist. aus Alkohol. — *Phenylthiohypophosphinsäure, Ni-Salz*, $C_{12}H_{12}O_2S_4P_2Ni$, F. > 200^o (Zers.), aus P_2S_5 u. C_6H_5MgBr in Ae., 2 Std. in der Kälte, dann 6—8 Std. unter Rückfluß, Zers. mit W. u. Zugabe von $NiSO_4$ zur sauren wss. Lösung. *Freie Säure*, halbfeste, zersetzliche Masse. — *Phenylphosphinsäure*, F. 156^o aus A., aus vorst. Verb. u. rauchender HNO_3 ; Nadeln. — *Phenylthiohypophosphinsäure, Ni-Diäthylammoniumsalz*, $C_{20}H_{34}O_2N_2S_4P_2Ni$, aus dem Ni-Salz u. Diäthylamin in Alkohol. *Ni-Dibenzylammoniumsalz*, $C_{40}H_{28}O_2N_2S_4PNi$, analog vorst. Verbindung. (Gazz. chim. ital. 76. 167—81. Mai/Juni 1946. Milano, Univ., Ist. di Chim. Ind.)

WALTER SIMON, 190

L. Malatesta, *Über die Reaktion von Phosphorpentasulfid mit Grignardverbindungen*. 2. Mitt. (1. vgl. vorst. Ref.) Bei der Rk. von P_2S_5 mit viel überschüssigem C_2H_5MgBr unter milden Bedingungen unter 100^o entsteht β-Diäthylthiohypophosphinsäure, bei der Rk. von P_2S_5 mit wenig überschüssigem C_2H_5MgBr in Xylol bei 130—132^o oder ohne Lösungsm. unter N_2 dagegen α-Diäthylthiohypophosphinsäure. Hierbei liegt wohl eine Stereoisomerie vor, wobei die α-Form die stabilere ist. — P_2S_5 reagiert mit CH_3MgJ zu Dimethylthiohypophosphinsäure u. $CH_3P(OH)SSH$; die erstere entsteht auch aus Dimethylphosphin u. S. — Bei der Rk. von P_2S_5 können die entsprechenden Verbb. nicht isoliert werden; lediglich *Trisobutylphosphinsulfid* wird erhalten. — Die Rk. von P_2S_5 mit Cyclohexyl-MgBr liefert *Dicyclohexylthiohypophosphinsäure* sowie $(C_6H_{11})P(OH)SSH$. — Die von GRIGNARD dargestellte *Diphenylthiohypophosphinsäure* ist ident. mit der

durch Umsetzung von Diphenylchlorphosphin mit S oder Diphenylphosphin mit S entstehenden Verbindung.

Versuche: *Trimethylphosphinsulfid*, C_3H_9PS , F. 105°, aus P_2S_5 u. CH_3MgJ -Lsg. in absol. Ae., 35 Std. auf dem W.-Bad, abdampfen des Ae., dann 12 Std. bei 100°, Zers. mit Salmiak; Kristalle aus Wasser. — *Dimethyldithiohypophosphinsaures Ni*, $C_4H_{12}P_2S_4Ni$, aus den wss. Mutterlaugen der vorst. Verb. durch Ansäuern, Behandlung der rohen Säure mit NH_3 , Neutralisation u. Zugabe von $NiSO_4$; oder aus dem Ammoniumsalz durch doppelte Umsetzung; Kristalle aus Benzol. *Cu-*, *Zn-* u. *Cd-Salz* sind unlöslich. — *Phosphoniumjodid*, PH_4J , aus P u. J_2 in CS_2 unter CO_2 , abdestillieren des CS_2 u. Zugabe von W. innerhalb 2 Stunden. — *Dimethylphosphin*, aus vorst. Verb. u. CH_3J in Ggw. von ZnO , 12 Std. bei 120°. — *Dimethyldithiohypophosphinsäure*, $C_2H_5PS_2$, F. 47—50°, aus vorst. Verb. u. S unter N_2 . 5% Ausbeute. — *β-Diäthylthiohypophosphinsaures Ni*, $C_8H_{20}P_2S_4Ni$. — *α-Diäthylthiohypophosphinsaures Ni*, $C_8H_{20}P_2S_4Ni$, F. 140,5°, aus C_2H_5MgBr u. P_2S_5 in Ae., abdampfen des Ae., Zugabe von Xylol, 24std. Kochen, zers. mit Salmiak u. Überführung in das Ni-Salz; Kristalle aus A. u. CCl_4 . — *Triisobutylphosphinsulfid*, $C_{12}H_{27}PS$, F. 59—60°, aus P_2S_5 u. iso- C_4H_9MgBr in Ae., 12 Std. unter Rückfluß, abdampfen des Ae., 12 Std. bei 100° u. Zers. mit Salmiak. — *Dicyclohexyldithiohypophosphinsaures Ni*, $C_{24}H_{44}P_2S_4Ni$, aus Cyclohexyl- $MgBr$ u. P_2S_5 in Ae. analog vorst. Verb. u. Überführung der rohen Säure in das Ni-Salz. Blauviolette Kristalle. — *Ni-Salz* der $(C_6H_{11})P(OH)SSH$, $C_{12}H_{22}O_2P_2S_4Ni$, neben vorst. Verbindung. — *Verb. $C_{12}H_{22}P_2S_4Ni$* , F. 90—120°, neben den beiden vorst. Verbb.; nicht lösl. in organ. Lösungsmitteln. Geht bei der Rk. mit 5%ig. Essigsäure in Ggw. von Bzl. u. überschüssiger Ni-Acetaldehyd in *cyclohexyltrithiohypophosphinsaures Ni*, $C_6H_{11}PS_3Ni$, lösl. in organ. Lösungsm.; dieses reagiert mit verd. HCl zur Verb. $([C_6H_{11}]P[OH]S_2)Ni$. — *Chlordiphenylphosphin*, Kp.₅₀ 240—250°, aus Triphenylphosphin u. Cl_2 bei 70—100° u. Dest. des rohen Chlorierungsproduktes. — *Diphenylphosphin*, aus vorst. Verb. u. überschüssiger $2nNaOH$ auf dem W.-Bad. — *Diphenyldithiohypophosphinsäure*, F. 173°, aus vorst. Verb. u. S in Bzl. in CO_2 -Atmosphäre; oder aus Chlordiphenylphosphin u. S bei 250° u. Behandlung mit KSH in A.; Reinigung über das Ni-Salz. (Gazz. chim. ital. 77. 509—17. Okt./Nov. 1947.)

WALTER SIMON. 980

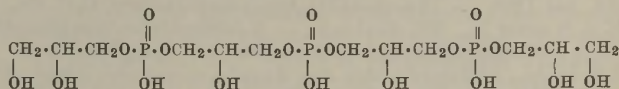
Lamberto Malatesta, *Über die Reaktion von Phosphorsulfiden mit Grignardverbindungen*. 3. Mitt. (2. vgl. vorst. Ref.) Bei der Rk. von P_4S_3 mit C_2H_5MgBr oder C_6H_5MgBr erhält man — je nach den Mengenverhältnissen der eingesetzten Ausgangsprodd. — bis zu 20% *Diäthylphosphin* bzw. bis zu 40% *Diphenylphosphin*; diese Rk. stellt somit eine der besten Methoden zur Darst. dieser sek. Phosphine dar. — Die Rk. von P_4S_7 mit GRIGNARD-Verbb. liefert *Trialkylphosphine* u. *Trialkylphosphinsulfide* u. kann zur Darst. der ersteren verwendet werden. — Zu den gleichen Prodd. führt auch die Rk. von P_2S_6 mit GRIGNARD-Verbb.; verwendet man einen großen Überschuß der Mg-Verbb., so entstehen außerdem beträchtliche Mengen *quaternärer Phosphoniumbasen*; diese dürften sich durch Einw. von W. auf die Additionsprodd. aus tert. Phosphin u. GRIGNARD-Verb. bilden.

Versuche: *Diäthylphosphin*, Kp. 85°, aus 1 Mol P_4S_3 u. 8,5 Molen C_2H_5MgBr in Ae., 12 Std. auf dem W.-Bad, Zers. mit W. unter N_2 ; 21% (Ausbeute). — *Triäthylphosphin*, Kp. 126—127°, neben vorst. Verb.; 6%. — *Triäthylphosphinsulfid*, F. 94°, wie bei der Darst. der beiden vorst. Verbb. u. durch Behandlung des äther. Extraktes mit S, 1 Std. auf dem W.-Bad; 9,4%. — $(CH_3)_2P \cdot CS_2$, F. 121°, analog vorst. Verb. unter Behandlung des äther. Extraktes mit CS_2 . Rote Nadeln. Die wss.-ammoniakal. Lsg. liefert bei der Behandlung mit Ni-Salz u. Ansäuern mit Eisessig $Ni[(C_2H_5)_2PCSS_2]$. — *Tetraäthylphosphoniumperjodid*, $C_8H_{20}PJ_3$, F. 66—67°, aus 1 Mol P_4S_3 u. 16 Molen C_2H_5MgBr in Ae., Zers. wie üblich u. Behandlung des wss. Auszuges nach Fällung der Thiosäuren mit Zn mit J_2 in KJ. Rotbraune Kristalle. Daneben entsteht *Triäthylphosphin*, charakterisiert als *HgCl₂-Salz*, $C_6H_{15}PSCl_4Hg_2$. — *Diphenyldithiohypophosphinsaures Ni*, F. 173°, aus 1 Mol P_2S_3 u. 21 Molen C_6H_5MgBr in Ae., Zers. wie üblich, u. Behandlung des Ae.-Extraktes mit S, 1 Std. auf dem W.-Bad, dann Zugabe von weißem $(NH_4)_2S$, Ansäuern u. Zugabe von Ni-Salz. Behandelt man den Ae.-Extrakt mit $2nNaOBr$ -Lsg., so entsteht *Diphenylhypophosphinsäure*, F. 190°; 48,3%. — P_4S_7 , aus P_4S_3 u. reinstem S durch Schm. u. anschließende Destillation. Liefert mit C_2H_5MgBr in Ae., 12 Std. unter Rückfluß, Zers. mit W. u. Behandlung des Ae.-Extraktes mit CS_2 (C_2H_5)₃ PCS_2 , F. 121°. Behandlung des wss. Anteiles, welcher *Thiophosphinsäure* enthält, mit J_2/KJ liefert *Tetraäthylphosphoniumperjodid*, $C_8H_{20}PJ_3$, F. 66°. — P_3S_6 , aus P_4S_3 analog P_2S_7 . Liefert mit C_2H_5MgBr in üblicher Weise *Triäthylphosphin*, CS_2 -Additionsprod. F. 119°, u. *Triäthylphosphinsulfid*, charakterisiert als $(C_2H_5)_3PS \cdot 2HgCl_2$. Liefert mit C_6H_5MgBr in üblicher Weise *Triphenylphosphin*, *Triphenyl-*

phosphinsulfid u. Diphenyldithiohypophosphinsäure. (Gazz. chim. ital. 77. 518—25. Okt./Nov. 1947.)

WALTER SIMON. 980

Mary C. Pangborn, *Die Zusammensetzung von Cardiolipin*. In Fortsetzung früherer Unters. (J. biol. Chemistry 161. [1945.] 71) wird das Phospholipoid Cardiolipin zur Aufklärung seiner Struktur einer eingehenden analyt. Prüfung nach vorangegangener alkal. Hydrolyse (im Gegensatz zur früher benutzten sauren Hydrolyse) unterzogen. Gang der Aufarbeitung u. Charakterisierung der Analysenprodd. s. Original. Als konstituierende Komponenten werden ermittelt Öl- u. Linolsäure sowie ein Polyester aus Glycerinphosphorsäure u. Glycerin. Auf Grund der analyt. Werte wird als wahrscheinliche Formel für den Polyester zur Diskussion gestellt:



Es wird die Möglichkeit offen gelassen, daß an Stelle der in der Formel benutzten α -Bindung der Phosphorsäure an das Glycerin auch die β -Bindung oder beide in Betracht zu ziehen sind. Im Gegensatz zur größeren Stabilität der Glycerinphosphorsäure ist der Polyester vergleichsweise leicht hydrolysierbar. Die Erfahrungen weisen darauf hin, daß das Cardiolipin am besten in die Gruppe der in Pflanzenmaterial festgestellten komplexen Phosphatidsäuren einzuordnen ist. Es wird vermutet, daß Polyester der aufgezeigten Art auch in anderen Naturprodd. auftreten, infolge ihrer leichten Hydrolysierbarkeit in saurer Lsg. aber bisher übersehen worden sind. (J. biol. Chemistry 168. 351—61. 1947. Albany, New York State Dep. of Health, Div. of Labor. and Res.)

TÄUFEL. 980

Erik Larsson und Lars-Olof Knopp, *Über die Bromierung des Tetraäthylsilans*. Vorläufige Mitt. Tetraäthylsilan (I; 200 g) wurde unter Sd. 1—2 Std. tropfenweise mit Br₂ versetzt. Die Fraktionierung (verminderter Druck) des Reaktionsgemisches ergab: 100 g I, ferner 30—35 g Monobromtetraäthylsilan (II), C₈H₁₈BrSi, Kp.₁₅ 87—88°, u. 50—55 g Triäthylbromäthylsilan (III), C₈H₁₈Br₂Si, Kp.₁₅ 112—114°. II u. III spalten Br langsam ab, wenn sie mit In alkoh. KOH bei Zimmertemp. behandelt werden. Auf sd. Wasserbad wird Br leichter abgespalten. Dabei liefert II Triäthylvinylsilan, III gibt außer Triäthylsilanol noch Vinylbromid u./oder C₂H₂. (Acta chem. scand. 1. 268. 1947. Gothenburg, Schweden, Chalmers Techn. Hochschule, Inst. f. organ. Chemie.)

BARZ. 980

H. J. Emelús und D. S. Payne, *Einige organische Derivate des Hexachlordisiloxans*.

Es werden die Mono-, Di-, Tri-, Tetra- u. Pentaäthyl- sowie die Dimethyl- u. Diphenyl-deriv. des Hexachlordisiloxans, Cl₃SiOSiCl₃ (I), aus den entsprechenden GRIGNARD-Verbb. u. dem Oxychlorid dargestellt. Alle diese Verb. sind bei Zimmertemp. farblose Fll. u. hydrolysieren leicht, wobei die Methyl-, Phenyl-, Mono- u. Diäthylderiv. weiße Substanzen bilden, während die Hydrolyseprodd. der Tri-, Tetra- u. Pentaäthylverb. helle, viscose Fll. sind. Aus den letzteren wurde das Pentaäthylmonohydroxodisiloxan (C₂H₅)₃SiOSi(C₂H₅)₂OH, isoliert. Die Fluorierung des Diäthyltetrachlordisiloxans mit Ammoniumfluorid führt zu Äthylsiliciumtrifluorid, C₂H₅SiF₃, u. somit zur Spaltung der SiOSi-Bindung. Die photochem. Chlorierung des Diäthyltetrachlordisiloxans führte in theoret. Ausbeute zum vollchlorierten Produkt. Die therm. Chlorierung bei 150—200° ergab geringe Mengen von Hexachloräthan, was die Spaltung der Si-C-Bindung anzeigt. Die Darst. von I erfolgte nach verschied. neuen Methoden, wobei das Überleiten eines Chlor-Sauerstoffgemisches über Si bei 700—800° zur Bldg. von I führte. Für einen kontinuierlichen Prozeß scheint bes. die Rk. zwischen SiCl₄ u. O₂ bei 900—950° geeignet zu sein.

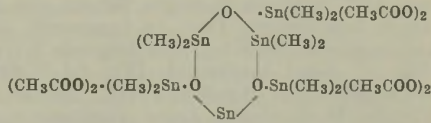
Versuche: Aus 0,7 Mol I u. 0,875 Mol Äthyl-MgBr (II) entsteht Monoäthylpenta-chlordisiloxan, C₂H₅Cl₂SiOSiCl₃, Kp.₁₇ 60,0—61,5°, Kp.₇₅₇ 163—164°. — 1 Mol I u. 2,5 Mole II bilden 0,28 Mol Diäthyltetrachlordisiloxan, C₂H₅Cl₂SiOSiCl₂C₂H₅, Kp.₁₂ 72,5°, Kp.₇₅₇ 186—187°. — 1 Mol I u. 3,75 Mole II ergeben 0,295 Mol Triäthyltrichlordisiloxan, Kp.₇ 72,5—73,5°, Kp.₇₅₇ 202—203°. — 1 Mol I u. 5 Mole II liefern 0,11 Mol Tetraäthyl-dichlordisiloxan, Kp.₁₃ 96—98°, Kp.₇₅₇ 215—216°. — Die Pentaäthylverb. wird aus II (2,75 Mole) u. aus Triäthyltrichlordisiloxan (293 g) hergestellt. Es entstehen 0,135 Mol Pentaäthylmonochlordisiloxan, (C₂H₅)₃SiOSiCl(C₂H₅)₂, Kp.₁ 86—88°, Kp.₇₅₁ 226—227°. — 1 Mol I u. 2,4 Mole Methyl-MgBr liefern 0,56 Mol Dimethyltetrachlordisiloxan, Kp.₅₇ 67—69°, Kp.₇₅₇ 143—144°. — Aus 1 Mol I u. 2,85 Molen Phenyl-MgBr entstehen 0,175 Mol Diphenyltetrachlordisiloxan Kp._{<1} 114—115°, Kp.₇₅₇ 319—320°. — Aus 3 g Pentaäthyl-chlordisiloxan entstehen in wss. NaHCO₃-Lsg. 2,5 g Pentaäthylidisiloxanol, (C₂H₅)₃-

$\text{SiOSi}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{OH}$, Kp._{<1} 96—98°. — Einleiten von trockenem Cl_2 in 32,2 g Diäthyltetrachlordisiloxan unter UV-Bestrahlung führt zum *Dipentachloräthyltetrachlordisiloxan*, $(\text{C}_2\text{Cl}_5)_2\text{Cl}_4\text{Si}_2\text{O}$, Kp._{<1} 178—183°. (J. chem. Soc. [London] 1947. 1590—92. Dez. Cambridge, Univ., Chem. Labor.) H. RÖSSLER. 980

H. J. Emeléus und S. R. Robinson, *Alkyl-, Aryl- und Alkoxyderivate des Silicium-tetrachlorids und des Silicochloroforms*. (Vgl. vorst. Ref.) Aus Silicochloroform (I) werden durch GRIGNARD-Rk. Äthylchlorosilan, Diäthylchlorosilan, Phenylchlorosilan, Diphenylchlorosilan, Benzylchlorosilan u. Dibenzylchlorosilan dargestellt. Die Bldg. von Alkylalkoxysilanen erfolgt durch den Umsatz von Na-Alkoholat u. dem entsprechenden Alkylsiliciumchlorid.

Versuche: 1,25 Mole $\text{C}_2\text{H}_5\text{MgBr}$ u. 135,5 g I ergeben 39 g Äthylchlorosilan, $\text{C}_2\text{H}_5\text{SiCl}_2\text{H}$, Kp. 74,2°, Dampfdruckgleichung $\log p = 7,6271 - 1648,2/T$, TROUTON-Konstante (TK) 20,4. — Aus entsprechenden Umsatzverhältnissen Diäthylchlorosilan, $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{SiClH}$, Kp. 99,2°, $\log p = 7,4195 - 1689,5/T$, TK 19,5. — Phenylchlorosilan, $\text{C}_6\text{H}_5\text{SiCl}_2\text{H}$, Kp.₁₀ 65,0—65,3°. — Diphenylchlorosilan, $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{SiClH}$, Kp.₇ 140—145°. — Benzylchlorosilan, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{SiCl}_2\text{H}$, Kp.₂ 48°. — Dibenzylchlorosilan, $(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2)_2\text{SiClH}$, Kp._{ca. 1} 146—148°. — Aus dem Umsatz theoret. Mengen Na-Alkoholat u. Alkylsiliciumchloriden werden erhalten: Äthyltriäthoxysilan, $\text{C}_2\text{H}_5\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$, Kp. 158,9°, $\log p = 7,4759 - 1980,5/T$, TK 21,03. — Diäthyläthoxysilan, $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$, Kp. 157,3°, $\log p = 7,3896 - 1940,5/T$, TK 20,64. — Äthyltrimethoxysilan, $\text{C}_2\text{H}_5\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$, Kp. 120,9°, $\log p = 7,8760 - 1968,1/T$, TK 22,86. — Diäthyläthoxysilan, $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_2$, Kp. 128,1°, $\log p = 7,912 - 2018,5/T$, TK 23,03. (J. chem. Soc. [London] 1947. 1592—94. Dez.) H. RÖSSLER. 980

Taichi Harada, *Organometallverbindungen*. 13. Mitt. Die trimere Struktur des Anhydridimethylzinndioxydimethylzinnädiacetats. $[(\text{CH}_3)_2\text{SnOSn}(\text{CH}_3)_2(\text{CH}_3\text{COO})_2]_3$. (12. vgl. Sci. Pap. Inst. physic. chem. Res. [Tokyo] 39. Nr. 1093. [1942.] 419.) Aus Dimethylzinnoxid u. Dimethylzinnädiacetat entsteht eine Mol.-Verb., die nach Mol.-Gew.-Bestimmungen in Naphthalin trimer ist u. der nächst. Struktur zukommt; Vf. bezeichnet dieses Prod. als *Trianhydridtrisdimethylstannandioxytrisdimethylstannandiacetat*, hexagonale Plättchen, F. 231°. Das Mol.-Gew. des Stoffes wird mit steigender Verd. kleiner, so daß eine Dissoziation nach $[\text{M}_3] \rightleftharpoons 3 \text{M}$ wahrscheinlich ist. (Sci. Pap. Inst. physic. chem. Res. [Tokyo] 42. Nr. 1174. 57—58. März 1947. Koamgome, Hongo, Tokyo, Inst. of Phys. and Chem. Res.) H. W. ZIMMER. 980



Taichi Harada und T. Okubo, *Organometallverbindungen*. 14. Mitt. *n*-Propylzinnverbindungen. (13. vgl. vorst. Ref.) Es wurden zu Vergleichszwecken einige bereits bekannte Deriv. des Tetra-*n*-propylzinns synthetisiert.

Versuche: Tetra-*n*-propylzinn (I), durch 2tägiges Erhitzen einer Sn-Na-Zn-(69:14:17)-Legierung (II; 150 g), mit überschüssigem *n*-Propylbromid; (Ausbeute) 23 g. — Tri-*n*-propylzinnbromid (III), $\text{C}_9\text{H}_{21}\text{SnBr}$, Kp. 252—255° (leichte Zers.), durch direkte Bromierung von I. — Tri-*n*-propylzinnjodid (IV), Kp. 259—254° (leichte Zers.); Kp.₂₀ 147—148°, Kp.₂₈ 154°, Kp.₃₂ 166°, aus 95 g II u. 115 g *n*-Propyljodid u. 5std. Erhitzen auf 100°; 32 g. — Di-*n*-propylzinnädiacetat (V), $\text{C}_6\text{H}_{14}\text{SnBr}_2$, F. 49°, Kp. 263—265°, durch direktes Bromieren von I oder III. — Di-*n*-propylzinnsulfid, Kp.₁₆ 254° (Zers.), aus V u. Na_2S in A. konnte noch nicht rein erhalten werden; zerfällt wahrscheinlich in $[\text{n}-\text{C}_3\text{H}_7)_3\text{Sn}]_2\text{Sn}$ u. SnS_2 . — Tri-*n*-propylzinnoxid, $\text{C}_9\text{H}_{18}\text{Sn}_3\text{O}$, Kp.₂₁ 195—198°, aus IV u. NaOH, Extrahieren mit Ae. u. Dest. im Vakuum. — Tri-*n*-propylzinnoxyd, $\text{C}_9\text{H}_{22}\text{Sn}_3\text{O}$, entstand daraus beim Stehen an der Luft. (Sci. Pap. Inst. physic. chem. Res. [Tokyo] 42. Nr. 1175. 59—60. März 1947.) H. W. ZIMMER. 980

Taichi Harada, *Organometallverbindungen*. 15. Mitt. Dianhydridtrisäthylzinnädiacetylzinnädihalogenide. $[\text{R}'((\text{R}_1)_2\text{SnO})_3\text{OR}'\text{Sn}(\text{R}_2)_2\text{X}_2]$ und $[\text{R}'((\text{R}_2)_2\text{SnO})_3\text{OR}'\text{Sn}(\text{R}_1)_2\text{X}_2]$. (14. vgl. vorst. Ref.) Tri-*n*-propylzinnjodid gibt unter Einw. von Sonnenlicht nach längerer Zeit die komplexe Verb. $\text{H}[(\text{n}-\text{C}_3\text{H}_7)_2\text{SnO}]_3\text{OH} \cdot \text{Sn}(\text{n}-\text{C}_3\text{H}_7)_2\text{J}_2$, in alkohol. Lsg. bildet sich eine analoge Verb.; es werden dabei beide H-Atome gegen die Alkylgruppe des benutzten Alkohols ausgetauscht. Weiter werden einige 3:1-Komplexe aus Dialkylzinnoxiden mit Dialkylzinnädihalogeniden (vgl. 13. Mitt.) hergestellt.

Versuche: $\text{H}[(\text{n}-\text{C}_3\text{H}_7)_2\text{SnO}]_3\text{OH} \cdot \text{Sn}(\text{n}-\text{C}_3\text{H}_7)_2\text{J}_2$ (I), $\text{C}_{24}\text{H}_{58}\text{Sn}_4\text{O}_4\text{J}_2$, F. 188—205° (Zers.), aus reinem Tri-*n*-propylzinnjodid durch lange Einw. von Sonnenlicht. — $\text{C}_2\text{H}_5[(\text{n}-\text{C}_3\text{H}_7)_2\text{SnO}]_3\text{OC}_2\text{H}_5 \cdot \text{Sn}(\text{n}-\text{C}_3\text{H}_7)_2\text{J}_2$ (II), $\text{C}_{28}\text{H}_{66}\text{Sn}_4\text{O}_4\text{J}_2$, F. 122—140° (Zers.), aus I u. heißem A. beim Abkühlen. — $\text{n}-\text{C}_3\text{H}_7[(\text{n}-\text{C}_3\text{H}_7)_2\text{SnO}]_3\text{O}(\text{n}-\text{C}_3\text{H}_7) \cdot \text{Sn}(\text{n}-\text{C}_3\text{H}_7)_2\text{J}_2$, F. 113—150° (Zers.), aus I bzw. II u. heißem *n*-Propylalkohol. — $\text{C}_2\text{H}_5[(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{SnO}]_3\text{OC}_2\text{H}_5 \cdot \text{Sn}(\text{CH}_3)_2\text{J}_2$ (III), $\text{C}_{18}\text{H}_{46}\text{Sn}_4\text{O}_4\text{J}_2$, Prismen, F. 151—178° (Zers.), aus 3 Teilen

Diäthylzinnoxid oder Diäthylzinnhydroxyd mit 1 Teil Dimethylzinn-dijodid in Alkohol. — $H[(C_2H_5)_2SnO]_3 \cdot OH \cdot Sn(CH_3)_2 \cdot C_{14}H_{38}SnO_4J_2$, Nadeln oder Prismen, F. 180—198° (Zers.), durch Zers. von III in einer A.-W.-Lsg. (1:1). — $C_2H_5[(CH_3)_2SnO]_3OC_2H_5 \cdot Sn(C_2H_5)_2J_2$, F. 127—162° (Zers.), aus 3 Teilen Dimethylzinnoxid u. 1 Teil Diäthylzinnjodid in A.; diese Verb. ist mit vorst. isomer. (Sci. Pap. Inst. phys. chem. Res. [Tokyo] 42. Nr. 1176. 62—63. März 1947.)

H. W. ZIMMER. 980

Taichi Harada, *Organometalverbindungen*. 16. Mitt. *Anhydriodalkylzinn-dioxydialkylzinn-dihalogenide*. $[(R_1)_2SnOSn(R_2)_2X_2]$ und $[(R_2)_2SnOSn(R_1)_2X_2]$. (15. vgl. vorst. Ref.) Vf. synthetisiert die isomeren Komplexverb. vom Typ $(R_1)_2SnOSn(R_2)_2X_2$ u. $(R_2)_2SnOSn(R_1)_2X_2$; die von PFEIFFER u. BRACK [1914] vorgeschlagene Struktur $X(R_1)_2SnOSn(R_2)_2X$ für diese Verb. wird vom Vf. abgelehnt u. dafür die obige vorgeschlagen.

Versuche: $(n-C_3H_7)_2SnOSn(n-C_3H_7)_2Br_2$, $C_{12}H_{28}Sn_2OBr_2$, Plättchen, F. 106 bis 107° (A.), aus Di-n-propylzinn-dibromid (I) u. Di-n-propylzinnoxid (II) oder -hydroxyd. — $(CH_3)_2SnOSn(n-C_3H_7)_2Br_2$ (III), $C_8H_{20}Sn_2OBr_2$, F. 68—70°, aus Dimethylzinnoxid u. überschüssigem I in alkohol. Lsg.; aus II u. Dimethylzinn-dibromid konnte das entsprechende Isomere von III nicht erhalten werden. — $(C_2H_5)_2SnOSn(CH_3)_2J_2$ (IV), $C_6H_{16}Sn_2OJ_2$, F. 100—106°, wie vorst. erhalten; beim Abkühlen einer alkohol. IV-Lsg. bildet sich die kristalline Verb. $[(C_2H_5)_2SnO]_3OC_2H_5 \cdot Sn(CH_3)_2J_2$. — $(CH_3)_2SnOSn(C_2H_5)_2J_2$, Plättchen, F. 102—103°; beim Umkristallisieren aus A. erhielt man diese Verb. nicht zurück, sondern immer die Komplexverb. $C_2H_5[(CH_3)_2SnO]_3OC_2H_5 \cdot Sn(C_2H_5)_2J_2$. — $(C_2H_5)_2SnOSn(n-C_3H_7)_2Br_2$, $C_{10}H_{24}Sn_2OBr_2$, tetragonale Plättchen, F. 85—87°, aus Diäthylzinnoxid u. überschüssigem I, zeigt in Naphthalin beim Verd. doppeltes Mol.-Gewicht. — $(n-C_3H_7)_2SnOSn(C_2H_5)_2Br_2$, $C_{10}H_{24}Sn_2OBr_2$, Prismen, F. 104—105°, aus II u. überschüssigem Diäthylzinn-dibromid; zeigt ebenfalls ein doppeltes Mol.-Gew. in verd. Lsg. von Naphthalin. (Sci. Pap. Inst. phys. chem. Res. [Tokyo] 42. Nr. 1177. 64—66. März 1947.)

H. W. ZIMMER. 980

D. I. Legge, *Alkylbenzole aus Benzol und Isobuten*. 1. Mitt. *Darstellung und Identifizierung einiger Fraktionen*. Durch Alkylieren von Benzol mit Isobuten (I) in Ggw. von $AlCl_3$ wird ein in einem Bereich von über 100° sd. Reaktionsprod. erhalten, das durch fraktionierte Dest. in insgesamt 13 Fraktionen zerlegt wird. Unter den Reaktionsprod. befinden sich folgende KW-stoffe: *tert.-Amylbenzol* (II), *1-Isopropyl-2* (III) u. *3-tert.-butylbenzol* (IV), *1,4-Di-tert.-butylbenzol* (V), *1-tert.-Amyl-2-tert.-butylbenzol* (VI) u. *tert.-Octylbenzol* (VII). Tri-tert.-butylbenzol konnte nicht gefunden werden. Für den Mechanismus dieser Alkylierung, der ausführlich diskutiert wird, wird angenommen, daß die beschriebenen Alkylbenzole aus den prim. Reaktionsprod., *tert.-Butylbenzol* (VIII) u. V, entstehen.

Versuche: In 16,5 Molen Bzl. wird in Ggw. von 0,4 Mol $AlCl_3$ bei 15—22° bis zur 60%ig. Vol.-Vergrößerung I eingeleitet; durch Dest. der organ. Schicht nach der Zers. mit verd. NaOH werden 6 Fraktionen erhalten: Fraktion 1 vom Kp. < 90° besteht aus Bzl.; Fraktion 2 vom Kp. 90—177° enthält II; Fraktion 3 vom Kp. 177—205° u. Fraktion 4 vom Kp. 205—235° enthalten, nach einer gemeinsamen Rektifikation neben II im wesentlichen III u. IV; aus den höher sd. Anteilen, die VI enthalten, krist. VII. — Die erhaltenen KW-stoffe lassen sich bei 135—180° mit 16—60%ig. HNO_3 oxydieren; der Zusatz von V_2O_5 erwies sich manchmal als zweckmäßig, eine Nitrierung war nicht immer zu vermeiden. Ferner wurden mit 95%ig. HNO_3 Nitroverb. erhalten, aus denen durch katalyt. Hydrierung die entsprechenden Amine u. ihre Derivv. dargestellt wurden. Durch Chlorsulfonierung der KW-stoffe in CCl_4 mit einem Überschuß von Chlorsulfonsäure waren Sulfonamide u. Sulfanilide zugänglich. Mit Hilfe dieser 3 Testrkk. wurden erhalten: Aus Fraktion 2 (II) 48% *Benzoessäure*, F. 221°, neben 10% *4-Nitrobenzoessäure* (F. 238—240°; *Methylester*, F. 92,3—93,7°), *p-tert.-Amylanilin*, $C_{11}H_{17}N$, *Acetylverb.*, $C_{15}H_{19}ON$, F. 138,5—139,5°; (Ausbeuten) 82%. *Benzoylverb.*, $C_{18}H_{21}ON$, F. 108,1—108,9°; 92%. — *p-tert.-Amylphenol*, $C_{11}H_{16}O$, durch Diazotieren u. Verkochen, F. 92,3—93,3°; 54%. — *p-tert.-Amyl-benzolsulfochlorid*, $C_{11}H_{15}O_2ClS$, F. 50,4—51,3°; 85%. *Amid*, $C_{11}H_{17}O_2NS$, F. 84,7—85,2°; 92%. *Anilid*, $C_{17}H_{21}O_2NS$, F. 110,6—111,4°; 90%. — Fraktion 3 (*tert.-Hexylbenzol* u. III) *Benzoessäure* u. *Phthal-säure* durch Nachoxydieren des unveränderten Materials mit 50%ig. HNO_3 . *Anil*, F. 199—202°. — *3,5-Dinitro-1-isopropyl-2-tert.-butylbenzol*, schwach gelbe Kristalle, F. 143,1—143,7° (vgl. BARBIER, Helv. chim. Acta. 19. [1936.] 1345), liefert *Dinitro-phthalsäure*, F. 220—224°, *Athylester*, F. 184—185°. — *3,5-Diamino-1-isopropyl-2-tert.-butylbenzol*, $C_{13}H_{22}N_2$, aus Isooctan. F. 130,6—131,3°. *Diacetylverb.*, $C_{17}H_{26}O_2N_2$, aus Isopropanol, F. 239,2—240,5°. — *5-Amino-1-isopropyl-2-tert.-butylbenzol-hydrochlorid*, $C_{13}H_{21}N \cdot HCl$, durch Hydrieren der Mononitroverb. (Öl) u. Füllen aus PAe. mit HCl; 17%₀. *Acetylverb.*, $C_{15}H_{23}ON$, aus 50%ig. Isopropanol, F. 123,6—123,9°. *Benzoylverb.*, $C_{20}H_{25}ON$, aus Isopropanol Nadeln, F. 167,3—168,2°. — *5-Sulfonamido-1-isopropyl-2-*

tert.-butylbenzol, C₁₃H₂₁O₂NS, aus Isopropanol Nadeln, F. 186,6—187,5°. — *5-Oxy-1-isopropyl-2-tert.-butylbenzol*, C₁₃H₂₀O, F. 118,7—119,9°. — *4-Nitro-tert.-hexylbenzol*, Öl, liefert *4-Nitrobenzoesäure*. *Methylester*, F. 93,4—94,8°. — *4-Benzoylamino-tert.-hexylbenzol*, Kristalle, F. 111,2—112°. — Fraktion 4 (IV) *Isophthalsäuredimethylester*, F. 65,1—66,1°; 28%. — *5-Nitroisophthalsäure*, mit der 3fachen Menge HNO₃, F. 246 bis 247,4°; 41%. *Dimethylester*, F. 121,2—121,6° — 12% *3-tert.-Butylbenzoesäure*, aus W. Nadeln, F. 127,5—127,9°, u. 5% *5-Nitro-3-tert.-butylbenzoesäure*, F. 140,0—140,4°, werden bei der Oxydation mit 10%_{ig}. HNO₃+V₂O₅ bei 150° erhalten. — *6-Nitro-1-isopropyl-3-tert.-butylbenzol*, C₁₃H₁₉O₂N, durch Nitrieren in Eisessig mit 78%_{ig}. HNO₃, F. 50,1—51,1°; 78%; neben 11% *4-Nitro-tert.-heptylbenzol*; liefert bei der Oxydation *4-Nitroisophthalsäure*, C₈H₅O₆N, F. 243—244,5°, *Dimethylester*, C₁₀H₉O₄N, F. 85,6 bis 87,1°. — *6-Acetylamino-1-isopropyl-3-tert.-butylbenzol*, C₁₅H₂₃ON, aus Isopropanol, F. 153,3—153,6°. — *6-Benzoylamino-1-isopropyl-3-tert.-butylbenzol*, C₂₀H₂₅ON, aus Isopropanol+Bzl. Nadeln, F. 233,9—234,1°. — *4,6-Dinitro-1-isopropyl-3-tert.-butylbenzol*, C₁₃H₁₃O₄N₂, durch Nitrieren von Fraktion 4 bei Zimmertemp., aus Isopropanol Platten, F. 154,2—156,7°, werden beim Belichten gelb; liefert bei der Oxydation *4,6-Dinitroisophthalsäure*, *Athylester*, F. 122,2—123°. — *4,6-Diamino-1-isopropyl-3-tert.-butylbenzol*, C₁₃H₂₂N₂, aus Isooctan hellbraune Kristalle, F. 159,1—160,6°. *Diacetylverb.*, C₁₇H₂₆O₂N₂, aus verd. Essigsäure, F. 323—325°. — *1-Isopropyl-3-tert.-butylbenzol-6-sulfonylchlorid* (XI), C₁₃H₁₉O₂ClS; 67%. *Na-Salz der Sulfonsäure*, C₁₃H₁₉O₂SN_a·5H₂O, kristallisiert leicht aus Wasser. *Amid*, C₁₃H₂₁O₂NS, F. 158,8—159,1°, liefert beim wiederholten Kristallisieren aus PaE. ein sulfonhaltiges Prod. vom F. 147,7—148,8°. *Anilid*, C₁₉H₂₅O₂NS, F. 136,9—137,5°. — *4-Nitro-1-isopropyl-3-tert.-butylbenzol-6-sulfonylchlorid*, C₁₃H₁₃O₄NClS, durch Nitrieren von XI mit 96%_{ig}. HNO₃ bei 30°, aus PaE., F. 142,6 bis 143,6°; 90%. *Amid*, C₁₃H₂₀O₄N₂S, aus Isooctan oder Bzl., F. 184,8—185,8°. *Anilid*, C₁₉H₂₅O₄N₂S, aus Isooctan oder Bzl., F. 184,5—185,5°. — *tert.-Butylbenzol*, aus Fraktion 4 in Bzl. mit AlCl₃ bei 45°. — Fraktion 6 (VII u. VI) liefert bei der Oxydation Benzoesäure u. Phthalsäure. *5-Acetylamino-1-tert.-amyl-2-tert.-butylbenzol*, C₁₇H₂₇ON, aus Isopropanol, F. 109—113°. — *5-Benzoylamino-1-tert.-amyl-2-tert.-butylbenzol*, C₂₂H₂₉ON, F. 208,7—209,9°. — *3-tert.-Amyl-4-tert.-butylphenol*, C₁₅H₂₄O, als nicht kristallisierendes braunes Öl. *Benzoat*, C₂₂H₂₈O₂, F. 117,2—117,9°. — *3,5-Dinitro-1-tert.-amyl-2-tert.-butylbenzol*, C₁₅H₂₂O₄N₂, mit HNO₃+H₂SO₄ gelbe Flocken, F. 201—202°, neben *4-Nitro-tert.-octylbenzol*. — *3,5-Diamino-1-tert.-amyl-2-tert.-butylbenzol*, C₁₅H₂₆N₂, F. 181,4—182,6° (Zers.). *Hydrochlorid*, hydrolysiert leicht. *Diacetylverb.*, C₁₉H₃₀O₂N₂, F. 239,6—240°. — *Dodecylsulfonpochlorid*, C₁₃H₂₉O₂ClS, F. 64—65,4°, als Umsetzungsprod. von Fraktion 6 mit Chlorsulfonsäure. *Amid*, C₁₈H₃₁O₂NS, F. 135,5—136,5°, neben einem fl. *Sulfonylchlorid*, C₁₄H₂₁O₂SCl oder C₁₅H₂₃O₂SCl. — *1-tert.-Amyl-2-tert.-butylbenzolsulfonamid*, C₁₅H₂₅O₂N, Kristalle, F. 206,6—207,6°. (J. Amer. chem. Soc. 69. 2079—86. Sept. 1947. Pointe-A-Pierre, Trinidad, Leaseholds Ltd.) GOLD. 1010

D. I. Legge, *Alkylbenzole aus Benzol und Isobuten*. 2. Mitt. *1,4-Di-tert.-butylbenzol*. (1. vgl. vorst. Ref.) Durch Einw. von *Isobuten* an *Benzol* in Ggw. von AlCl₃ oder 96%_{ig}. H₂SO₄ konnte *1,4-Di-tert.-butylbenzol* (I) erhalten werden. I ist gegen Oxydationsmittel beständig u. läßt sich nur durch 50%_{ig}. HNO₃ bei 180° in Terephthalsäure überführen. Bei der Sulfurierung von I mit Chlorsulfonsäure tritt teilweise eine anomale JACOBSEN-Umlagerung unter Bldg. von *1-Isopropyl-3-tert.-butylbenzol* (II) ein; als Hauptprod. entstand *1-tert.-Butylbenzol-4-sulfonsäure* (III). Bei der Einw. von 96%_{ig}. HNO₃ wurde neben Mono- u. Dinitrierungsprod. die Bldg. von *4-Nitro-tert.-butylbenzol* (IV) beobachtet. Die Bromierung findet in Ggw. von Fe leicht statt u. führt unter Eliminierung eines tert.-C₄H₉-Restes zur Bldg. von *4-Brom-tert.-butylbenzol* (V) als Hauptreaktionsprod. neben dem n. Bromierungsprodukt. Mit AlCl₃ in Bzl. wird aus I ein kompliziert zusammengesetztes Rk.-Prod. isoliert, das neben niedrigen Homologen im wesentlichen *1-Isopropyl-3-tert.-butylbenzol* (VI) enthält (vgl. auch vorst. Ref.).

Versuche: *Benzoesäure*, C₆H₆O₂, durch Oxydation von *tert.-Butylbenzol* mit 15%_{ig}. HNO₃ in Ggw. von V₂O₅ bei 160°; 8%. — *4-Acetylamino-tert.-butylbenzol*, C₁₂H₁₇ON, aus Bzl.+Isooctan, F. 174,6—175,2°; 75%. — *4-Benzoylamino-tert.-butylbenzol*, C₁₇H₁₉ON, aus Bzl.+Isooctan Nadeln, F. 143,1—143,7°; 76%. — *tert.-Butylbenzol-4-sulfonylchlorid*, C₁₀H₁₃O₂ClS, F. 81—82°; 91%; *Amid*, C₁₀H₁₅O₂NS, F. 139,1—139,5°; 98%; *Anilid*, C₁₆H₁₆O₂NS, aus Isopropanol, F. 132,8—133,4°. — *Terephthalsäure*, C₈H₆O₄, durch Oxydation von I mit 50%_{ig}. HNO₃ bei 180°; 30%; *Dimethylester*, C₁₀H₁₀O₄, F. 141,5—141,8°. — *2-Nitro-1,4-di-tert.-butylbenzol* (VII), C₁₄H₂₁O₂N, aus I in Eisessig mit 96%_{ig}. HNO₃ bei 30—42°, aus A., F. 88—88,7°; neben IV, C₁₂H₁₃O₂N, aus dem Rückstand, Kp.₁₀ 144°, n_D³⁰ 1,5330. VII liefert bei der Oxydation mit verd. HNO₃ 32% *2-Nitroterephthalsäure*; *Dimethylester*, F. 71,5—72,5°; IV

liefert analog 57% 4-Nitrobenzoesäure, F. 235—237°, *Methylester*, F. 94,6—95,3°. — 2-Amino-1.4-di-*tert*-butylbenzol (VIII), C₁₄H₂₃N, durch katalyt. Red. von VII, Nadeln, F. 104,5—104,8°, *Acetylverb.*, C₁₆H₂₅ON, aus Essigsäure, F. 155,6—156,4°; *Benzoylverb.*, C₂₁H₂₇ON, aus Isopropanol Nadeln, F. 202,3—203°. — 2.5-Di-*tert*-butylphenol, C₁₄H₂₂O, aus VIII durch Diazotieren in Essigsäure+H₂SO₄ bei -2° u. Verkohlen zunächst als gelbes Öl, aus PAe.+Bzl. gelbe M., F. 141,1—142,2°. — 2.6-Dinitro-1.4-di-*tert*-butylbenzol (IX), C₁₄H₂₀O₄N₂, aus I mit 96%ig. HNO₃ bei 15—30°, später bei 60°, aus PAe Nadeln, F. 191,4—192,4°; 53,6%, neben der öligen Mischung von 19,3% IV, 10,5% VII, 8,4% 2.5- u. 2.3-Dinitro-1.4-di-*tert*-butylbenzol (X u. XI). X, C₁₄H₂₀O₄N₂, durch fraktionierte Kristallisation aus Isopropanol, F. 138,7—139,7°; IV, C₁₀H₁₃O₂N, Kp₁₀ 148°, n_D³⁰ 1,5237, *Acetylamin*, C₁₂H₁₇ON, F. 174—175°, *Benzoylamin*, C₁₇H₁₉ON, F. 142—143°; XI (?), C₁₄H₂₀O₄N₂, Kp₁₀ 190°, n_D³⁰ 1,5331, *Benzoylamin*, aus PAe. gelbe Flocken, F. 211,6—212,9°. IX in 98,2%ig. Ausbeute, durch Nitrieren von VII mit 96%ig. HNO₃ bei 35—40°, später bei 60°, F. 190,9—191,8°. — 2.6-Diamino-1.4-di-*tert*-butylbenzol, C₁₄H₂₂N₂, schwach gelbbraune M., F. 171—172°; 97%; *Diacetylverb.*, C₁₈H₂₈O₂N₂, aus Eisessig, F. 368—370°. — V, C₁₆H₁₃Br, aus I in CCl₄ mit Brom in Ggw. von Fe-Feile (Jod ist unwirksam) u. Fraktionieren des Bromids, Kp₁₀ 103°, F. 14°, n_D³⁰ 1,5268, D₃₀ 1,2028; 2-Brom-1.4-di-*tert*-butylbenzol, C₁₄H₂₁Br, als höher sd. Anteil. — *tert*-Butylbenzol-4-sulfonylchlorid (XII), C₁₀H₁₃O₂ClS, aus I in CCl₄ mit Chlorsulfonsäure bei 22—25°, aus PAe. Prismen, F. 79,9—81,2°; *Na-Salz* der III, C₁₀H₁₃O₂SNa 1,5H₂O, aus W. Kristalle; *Amid*, C₁₀H₁₅O₂NS, aus W. Nadeln, F. 139,1—139,6°; *Anilid*, C₁₅H₁₉O₂NS, aus Isopropanol, F. 131,9—133°; 9,8% 1-Isopropyl-3-*tert*-butylbenzol-4-sulfonylchlorid im öligen Filtrat von XII, *Amid*, C₁₃H₂₁O₂NS, u. 1,8% eines Sulfons. — Beim Behandeln von I mit 98%ig. H₂SO₄ bei 82°, wobei die Temp. auf 98° steigen kann, bildet sich VI, neben wenig anderen Prodd. (vgl. vorst. Ref.) als ölige Schicht u. aus der sauren Schicht durch Hydrolyse mit W.-Dampf ein 70%ig *tert*-Butylbenzol (XIII) enthaltendes Öl. — XIII liefert bei der Umlagerung mit AlCl₃ bei 45° Benzol, I u. VI. I liefert mit AlCl₃ in CS₂ bei 20—30° Benzol, XIII, *tert*-Amyl- u. *Hexylbenzol*, VI, *tert*-Octylbenzol u. höher sd. Produkte. (J. Amer. chem. Soc. 69. 2086—90. Sept. 1947.) GOLD. 1010

B. Tchoubar (unter techn. Mitarbeit von Letellier-Dupré), *Über die Darstellung von 2-Diäthylaminoäthanthiol und einigen entsprechenden Estern*. Zwecks Unters. der Wrkg. von S bei Ersatz des Alkohol-O in spasmod. wirksamen Estern von Aminoalkoholen wurden *Phenylalkylthioessigsäurediäthylaminoäthylester* (II), C₆H₅(R)CHCOS-CH₂CH₂N(C₂H₅) (R auch C₆H₅), aus den entsprechenden *Thioisäuren* (I) u. 2-Chlor-*äthyl*diäthylamin (III) dargestellt. Die erforderlichen I sind durch Einw. der Säurechloride auf alkohol. KSH erhältlich. I sind wie alle Thioisäuren wärmeempfindlich u. oxydieren sich an der Luft zu den *Bis*-[phenylalkylacetyl]-disulfiden, C₆H₅(R)CHCOS-SCO-CH(R)C₆H₅. W. spaltet aus I bereits in der Kälte H₂S unter Bldg. der Carbonsäuren ab. II sind stabile, destillierbare Verbb., die krist. Salze geben. Die Darst. von *Diäthylaminoäthanthiol* (IV) aus III u. KHS oder durch Verseifung des *Diäthylaminoäthylthiobenzoats* (V) gab mäßige Ausbeuten.

Versuche: 2-Chlor-*äthyl*diäthylamin (III), Kp. 145—146°; aus 50 g Diäthylaminoäthanol in 100 cm³ Chlf. (0°) u. 100 g SOCl₂ in 400 cm³ Chlf., 1 Std. bei Raumtemp., 30 Min. auf W.-Bad (Ende der SO₂-Entw.), Eindampfrückstand mit A. abdampfen, Hydrochlorid mit NaOH zerlegen, mit Ae. extrahieren; 79%. — *Diäthylaminoäthanthiol*, Kp₂₇ 71—72°; a) aus 6,5 g vorst. Verb. im gleichen Vol. A. u. 44 cm³ alkohol. 1,3nKHS (spontane Erwärmung), 2 Std. stehen lassen, Eindampfrückstand mit 20%ig. KOH behandeln, alkal. Lsg. ansäuern, mit K₂CO₃ alkal. machen, mit Ae. extrahieren; 35%. *Hydrochlorid*, F. 173°. *Pikrat*, F. 87°; als Nebenprod. entsteht eine *Verb. Bis*-[2-Diäthylaminoäthyl]-sulfid (?) (VI), Kp₅ 138°; alkalilösl., ohne freie SH-Gruppe, bei Red. mit Zn-HCl keine IV-Bldg.; *Dipikrat*, F. 184—185°; b) durch Hydrolyse von 8,5 g V (aus K-Thiobenzoat u. III, Kp₂₀ 180°; 70%; *Hydrochlorid*, F. 95—97° [CH₃OH-Äthylacetat]) mit 100 cm³ 5nHCl (2 Std., Rückfluß); 1,8 g. Als Nebenprod. wahrscheinlich VI; 2,5 g. — *Darst. der Thioisäuren*. *Diphenylthioessigsäure*, F. 55° (PAe.); 10 g Diphenylthioessigsäurechlorid portionsweise in äthanol. KHS-Lsg. (10 g KOH in 5 cm³ W. u. 90 cm³ A. mit H₂S sätt.) geben, nach 1 Std. in W. gießen, alkal. stellen, ausäthern, wss. Lsg. vorsichtig ansäuern, Thioisäure mit peroxydfreiem Ae. extrahieren; 90%. *Darst. der übrigen I* analog (enthalten bis ca. 10% Carbonsäure). — *Bis*-[diphenylacetyl]-disulfid, 140° (Cyclohexan); durch Luftoxydation oder 3std. Kochen in W. vorst. Säure. — *Darst. der Thioester*. I mit konz. alkohol. KOH (5% Überschub) in K-Salz überführen, III (1,5 Mole/1 Mol I) zugeben, nach 1 Std. Gemisch in angesäuertes W. geben, mit Ae. Neutralester extrahieren, mit Na₂CO₃ alkal. stellen, mit Ae. extrahieren, Ae.-Rückstand destillieren. [C₆H₅]₂CHCOSCH₂CH₂-N[C₂H₅]₂, Kp₄

195—200°; 55% *Hydrochlorid*, F. 115° (Äthylacetat). *Pikrat*, F. 132—133° (CH₃OH). — [C₆H₅]₂[C₂H₅]₂CHCOSCH₂CH₂N[C₂H₅]₂, Kp.₈ 170—171°; 45% *Hydrochlorid*, F. 104—105° (Äthylacetat). *Pikrat*, F. 75—76° (CH₃OH). — [C₆H₅]₂[n-C₃H₇]₂CHCOSCH₂CH₂N[C₂H₅]₂, Kp.₈ 170—175°; 50% *Pikrat* (CH₃OH), F. 92—93° (CH₃OH). — [C₆H₅]₂[iso-C₃H₇]₂CHCOSCH₂CH₂N[C₂H₅]₂, Kp.₄ 160°; 68% *Hydrochlorid*, F. 125° (Äthylacetat). — [C₆H₅]₂[C₂H₅]₂CHCOSCH₂CH₂N[C₂H₅]₂, Kp.₄ 169—170°; 65% *Pikrat*, F. 117° (CH₃OH). — [C₆H₅]₂[iso-C₃H₇]₂CHCOSCH₂CH₂N[C₂H₅]₂, Kp.₆ 175°; 40%. — *Pikrat*, F. 127° (CH₃OH). (Bull. Soc. chim. France, Mém. [5] 14. 792—94. Sept./Okt. 1947. Inst. Fournier, Labor. de controle physiol. des médicaments anti-vénériens.)

K. MAIER. 1090

P. Mørch, Benzulfamidhydrochlorid. Benzulfamidhydrochlorid ist das Hydrochlorid von p-Aminomethylbenzolsulfonamid (Marfanil, Mesudin). Vf. bespricht Synth., Eigg. u. Säure- u. Basendissoziationskonstanten (bei 20° 10^{-3,8} bzw. 10^{-3,8}). (Arch. Pharm. og Chem. 54 (104). 475—81. 8/11. 1947. Danmarks Apotekerforen Kontrollabor.)

R. K. MÜLLER. 1090

M. W. Lichoscherstow, Reaktion von N-Halogenamiden mit Thioäthern. Bei Einw. von Chloramin B (I) u. T oder besser Bromamin B u. T (II) auf Dialkyl(aralkyl)sulfide (III) in Aceton werden S,S-Dimethyl-, S,S-Diäthyl-, S,S-Dibenzyl-sulfinsulfonylimine [R₂S → NSO₂C₆H₅; R = Methyl, Äthyl, Benzyl] u. -sulfin-p-toluolsulfonylimine u. bei Einw. von N-Chloracetamid (IV), N-Chlorpropionamid (V) u. N-Chlorbenzamid (VI) auf III in absol. wasserfreien Medien bei niedriger Temp. S,S-Dimethyl-, S,S-Diäthyl-, S,S-Dibenzylsulfacetimin, S,S-Diäthyl-, S,S-Dibenzylsulfpropionylimin u. S,S-Dibenzylsulfbenzoylimin als Hydrochloride dargestellt. Aus den vorst. Hydrochloriden, die mit PtCl₄ wohldefinierte Hexachloroplatinate bilden, werden die freien Basen durch Behandeln mit NH₃ erhalten. Während die Sulfinsulfonylimine weitgehend gegen Wassereinw. beständig sind u. erst in wss. A. oder Aceton in Ggw. von HCl zu Sulfoxyden u. Sulfamiden hydrolysiert werden, sind die Sulfincarbonylimine sehr feuchtigkeitsempfindlich. So entstehen fast quantitativ aus Dibenzylsulfid bei der Einw. von IV oder auch N,N'-Dichlorharnstoff (VII) in 80%ig. Ausbeute Dibenzylsulfoxyd, aus Dibenzyldisulfid, Dimethyl- u. Diäthylsulfid u. IV Dibenzyldisulfoxyd, Dimethyl- u. Diäthylsulfoxyd. Beim Erwärmen äquimol. Mengen VII u. Dibenzylsulfid wird Dibenzylsulfon erhalten. Bei Ausführung der Kondensation von III mit Chlorcarbonamiden bei höheren Temp. tritt als sek. Rk. die Bldg. von Chloraceton u. Acetamidhydrochlorid ein, die die Isolierung der Sulfincarbonyliminhydrochloride sehr erschwert. Der Basencharakter der Sulfimime wird durch die Substituenten sowohl am S wie auch am N beeinflusst u. nimmt wie folgt ab: RCO > R'CO > R(R')SO₂ u. R₂S > R₂S (R = Alkyl, R' = Aralkyl).

Versuche: Darst. der Sulfinsulfonylimine: Man gibt zu einer Lsg. des Sulfids in Aceton das entsprechende Chloramin, läßt solange stehen, bis Jodstärkepapier nicht mehr gefärbt wird, erwärmt, filtriert NaCl ab u. saugt nach Abkühlen die Kristalle ab. S,S-Dimethylsulfinsulfonylimin, C₈H₁₁O₂NS₂, F. 131°, aus 0,93 g Dimethylsulfid in 15 ml Aceton u. 4,11 g I bei 20°; 15 g (Ausbeute). Gibt beim Erhitzen in A. in Ggw. von HCl Dimethylsulfoxyd u. Benzolsulfamid. — S,S-Dimethylsulfin-p-toluolsulfonylimin, F. 158—159° (Aceton), aus 1,2 g Dimethylsulfid in 15 ml Aceton u. 6,4 g II; 3,1 g. — S,S-Diäthylsulfinsulfonylimin, C₁₀H₁₅O₂NS₂, F. 115° (absol. A.). Gibt bei Hydrolyse analog Vorst. Diäthylsulfoxyd u. Benzolsulfamid. — S,S-Diäthylsulfin-p-toluolsulfonylimin, F. 145° (Zers.; absol. Aceton), aus 1,3 g Diäthylsulfid u. 4,8 g II; 3,5 g. — S,S-Dibenzylsulfinsulfonylimin, C₂₀H₁₉O₂NS₂, F. 153—153,5° (absol. A. oder Aceton), wird zu Dibenzylsulfoxyd, F. 133°, u. Benzolsulfamid, F. 154°, hydrolysiert. — S,S-Dibenzylsulfin-p-toluolsulfonylimin, C₂₂H₂₁O₂NS₂, F. 192—193° (absol. Bzl.), aus Dibenzylsulfid u. II. — S,S-Dibenzylsulfacetiminhydrochlorid, C₁₆H₁₈ONClS, F. 102—103°, man gibt zu 5,3 g Dibenzylsulfid in 30 ml Aceton (über P₂O₅ dest.), in 2—3 Portionen bei < 10° 2,3 g IV in 20 ml absol. Aceton, kühlt ab u. filtriert; 60—80%. Gibt beim Erwärmen in W. Dibenzylsulfoxyd u. Acetamid u. beim Schütteln mit NaHCO₃ in absol. Ae. unter CO₂-Entw. u. NaCl-Abscheidung [(C₆H₅CH₂)₂SNHCOCH₃]OH. Aus 2 g Hydrochlorid in 50 ml absol. Ae. werden beim Einleiten von NH₃ 1,2 g freie Base, C₁₆H₁₇ONS, F. 72—73° (absol. Ae.), erhalten. Hexachloroplatinat, C₃₂H₃₆O₂N₂Cl₆S₂Pt, F. 124° (Zers., W.), gelbe Kristalle. — S,S-Dibenzylsulfpropionyliminhydrochlorid, C₁₇H₂₀ONClS, F. 95,5° (Ae.), man gibt bei 0° Dibenzylsulfid in Chlf. zu einer Lsg. von V in absol. Äther. Freie Base, C₁₇H₁₉ONS, F. 89° (absol. Ae.), beim Einleiten von NH₃ in eine Lsg. des Hydrochlorids in Aceton. Wird beim Erwärmen in W. zu Dibenzylsulfoxyd hydrolysiert. — S,S-Dibenzylsulfbenzoylimin, C₂₂H₁₉ONS, F. 115° (absol. Aceton), man gibt zu 4,28 g Dibenzylsulfid in 15 ml Aceton in der Kälte portionsweise eine Lsg. von 4 g VI in 15 ml Aceton, kühlt auf —20° ab u. filtriert; 4,7 g

(Rohausbeute); neben *Chloraceton*. — *S,S*-Dimethylsulfinacetiminhydrochlorid, $C_4H_{10}ONClS$, F. 78—90°, aus 9,3 g Dimethylsulfid in 20 ml Chlf. u. 14 g IV in 70 ml absol. Aceton bei —15°; 90%. Freie Base durch Behandeln mit NH_3 . Hexachloroplatinat, $C_8H_{20}O_2N_2Cl_6S_2Pt$, F. 156° (Zers.); gelbe Kristalle. — *S,S*-Dimethylsulfinpropionylimin, $C_5H_{12}ONClS$, F. 110° (Zers.), analog Vorst. aus Dimethylsulfid u. V. Hexachloroplatinat, $C_{10}H_{24}O_2N_2Cl_6S_2Pt$, F. 141,5° (Zers.); gelbe Kristalle. — *S,S*-Diäthylsulfinacetiminhydrochlorid, Darst. analog Vorst.; Hexachloroplatinat, $C_{12}H_{28}O_2N_2Cl_6S_2Pt$, F. 152° (A.). — *N*-Chlorpropionamid (V), man leitet in eine Lsg. von 8 g Propionamid in 25 ml W. in Ggw. von 9 g ZnO bei —5° Chlor ein, bis der ZnO-Nd. verschwunden ist, trennt das gelbe, ölige Dichlorpropionamid ab u. gibt die äquivalente Menge Propionamid zu. — *Dibenzylsulfoxyd* F. 107—108°, aus 2,5 g Dibenzylsulfid u. 1,9 g IV in A.; 2,5 g. (Журнал Общей Химии [J. allg. Chem.] 17 (79). 1477—89. Aug. 1947.)

WEISKE. 1090

W. M. Hearon und A. F. Helin, Die Jodierung von *ω*-Cyanacetophenon. Bei der Behandlung von *ω*-Cyanacetophenon mit J_2 bildete sich *Trijodacetoneitril* u. *Benzoessäure*. Ersteres war sehr unbeständig u. zersetzte sich beim Stehen in J_2 , *JCN* u. ein unbekanntes Öl. Beim Erhitzen mit NaOH bildete sich u. a. *Tetrajodkohlenstoff*.

Versuche: *Trijodacetoneitril* (I), C_2NJ_3 . Aus *ω*-Cyanacetophenon, verd. NaOH, J_2 u. KJ bildete sich I als gelber Nd., Ausbeute 80%, F. 120—122° (Zers.). Trocknen nur unter CO_2 u. N_2 möglich. Beim Stehen sublimierte *JCN* heraus (F. 132—133°). *Tetrajodkohlenstoff*, CJ_4 , aus I mit NaOH auf 60° erhitzt; nach W.-Dampfdest. wurde der rote feste Rückstand bei 130—140°/1—2 mm sublimiert. (J. Amer. chem. Soc. 69. 2907—08. Nov. 1947. Cambridge, Mass., Massachusetts Inst. of Technol., Dep. of Chem.)

E. BECKER. 1160

W. Gruber und F. Traub, Über *Dicarbonylderivate* von *Phenolen*. 2. Mitt. (1. vgl. C. 1942. I. 3197.) Unter Anwendung einer modifizierten GATTERMANN- bzw. HÖSCH-Rk. mit $AlCl_3$ in äther. Lsg. als Katalysator (SHAH u. SHAH, C. 1939. I. 1169) stellten Vff. eine Reihe *Dicarbonylverb.* von *Phenolen* her. Dabei scheint sich die bekannte Theorie zu bestätigen, daß es zwischen *Phenolgruppe* u. einer dazu o-ständigen *Carbonyl-* oder *Carbonsäureestergruppe* zur Bldg. eines *Chelatringes* kommt, wobei das der *phenol. OH-Gruppe* zunächstliegende *Ringglied* aktiviert u. zur Aufnahme der neuen *Carbonylgruppe* befähigt wird. Im Falle des *Resorcinkernes* versagte jedoch die Rk. vollkommen. Die *Reaktionsfähigkeit* des *Acetonitrils* ist gegenüber der *HCN* soweit herabgesetzt, daß keine Rk. mehr eintritt. *Chloracetoneitril* blieb in den gleichen Fällen von gleicher *Wrkg.* (vergleichende Tabelle).

Versuche: Die Rk. wird allg. folgendermaßen durchgeführt: Die absol. äther. Lsg. von 1 Mol Ausgangsmaterial wird mit der Lsg. von 2 Molen $AlCl_3$ in absol. Ae. u. $Zn(CN)_2$ oder dem Nitril (1,5 Mole) versetzt, wobei sich meist eine orangefarbige bis dunkelrote ölige Schicht absetzt. Unter Kühlung wird HCl bis zur Sättigung eingeleitet, wobei sich Kristalle ausscheiden. Nach 12 Std. werden sie mit Eiswasser verseift, die *Dicarbonylverb.* krist. aus. — Die Einführung der *Aldehydgruppe* mit $Zn(CN)_2$ in *Phloracetophenon* verläuft mit besseren Ausbeuten als die Einführung der *Ketogruppe* mit *Acetonitril* in *Phloroglucinaldehyd*. — *Resorcindialdehyd*, F. 127°, aus *β*-Resorcinaldehyd analog Vorst., karminrotes Öl, das nach Verseifung *Kristallnadeln* gibt; 10% (Ausbeute). *Diphenylhydrazon* F. 230°. — *Orcindialdehyd*, F. 117°, aus *Orcinaldehyd*, Kristalle aus W., F. 117° mit $FeCl_3$ braunrote Färbung; 11%. Durch Red. nach CLEMENSEN Verb. vom F. 145—147°, braunes Öl, das nach Hochvakuumdest. *Nadeln* liefert; 12%. — *Formylphloracetophenon* (I), aus *Phloracetophenon*, *Kristalle* aus *Methanol-W.* 1:1 u. 20%ig. *Essigsäure*, F. 173—174°; 32%; *Methyläthylphloroglucin*, $C_9H_{12}O_3$, durch Red. von I *Kristalle* aus *Bzl.*, F. 128—130°. Die gleiche Verb. I konnte aus *Phloroglucinaldehyd* nach Art einer *Hösch-Synth.* erhalten werden, F. 173°; 4%. — *C.C'*-*Diacetylphloroglucin*, aus *Phloracetophenon*, *Acetonitril* u. $AlCl_3$, *Kristalle* aus verd. *Methanol*, F. 167—169°, 14%; durch Red. *Diäthylphloroglucin* $C_{10}H_{14}O_3$ aus *Bzl.* F. 110—112°, 93%. — *5-Acetyl-4,6-dioxyumaranon* u. *8-Acetyl-4,6-dioxyumaranon*, $C_{10}H_8O_5$, aus *Phloracetophenon*, *Chloracetoneitril* u. $AlCl_3$, *Isomerenmisch.* mit 96% Ausbeute. Durch fraktionierte *Kristallisation* aus heißem W. *erste Verb.*, F. 206 bis 208° (Zers.), u. *zweite Verb.* F. 231—234° (Zers.); beide mit $FeCl_3$ *dunkelrotbraune* Reaktion. — *Symm. Phlorglucindialdehyddimethyläther*, $C_{10}H_{10}O_5$, aus *Phloroglucinaldehyddimethyläther*, *Kristalle* aus *Methanol*, F. 245—247° (Zers.). Durch Red. entsteht der *Dimethylphloroglucindimethyläther*, *Kristalle*, F. 107—109°. — *Phloracetophenon-aldehyddimethyläther*, $C_{11}H_{12}O_5$, aus *2,4-Dimethoxy-6-oxyacetophenon*, *Nadeln* aus *Methanol*, F. 168—170°; 84%, sublimierbar; durch Red. *3-Äthyl-2-oxy-4,6-dimethoxytoluol*, $C_{11}H_{16}O_3$, aus *Bzl.*, F. 54—56°; 89%. — *Synth.* der Vergleichssubstanz: *2,4-Dimethoxy-5-methyl-6-oxyacetophenon*, $C_{11}H_{14}O_4$, *Phloracetophenon*, *Jodmethyl* u. K_2CO_3 in *Aceton*

kochen, aus Methanol, F. 141—143°; 37%; durch Red. *Methyläthylphloroglucin*, C₁₁H₁₆O₃, aus Bzl., F. 53—55°; 92%. — 2.6-Diacetyl-3.5-dimethoxy-1-oxybenzol, C₁₂H₁₄O₅, aus Phloracetophenondimethyläther, Acetonitril u. AlCl₃, Kristallnadeln aus A., F. 127°; durch Red. *Diäthylphloroglucindimethyläther*, C₁₂H₁₈O₃, F. 49—50°; 91%. — *o*-Oxyketon II u. *p*-Oxyketon III, C₁₂H₁₆O₄, durch HöSCH-Synth. aus Äthylphloroglucindimethyläther, Acetonitril u. ZnCl₂, II, aus verd. Methanol, F. 66—68° mit FeCl₃ Rotfärbung; III F. 184—186°, mit FeCl₃ keine Rk.; Ausbeute an II u. III 81%, Verhältnis 8,1:1. — Acetylierung des II führt zum Ausgangsmaterial, des III zur *Acetylverb.* IV, C₁₄H₁₈O₅, aus Methanol-W. Kristalle, F. 59—60°; 80%, im Hochvakuum destillierbar. II gibt bei Red. nach CLEMMENSEN 2.6-Diäthyl-3.5-dimethoxy-1-oxybenzol, C₁₂H₁₈O₃, F. 49—50°; 91%. — III gibt bei Red. 2.4-Diäthyl-3.5-dimethoxy-1-oxybenzol, C₁₂H₁₈O₃, Kristalle aus Methanol, F. 153°. — 2-Methoxy-4.6-dioxy-5-formylbenzaldehyd, C₉H₈O₅, aus 2-Methoxy-4.6-dioxybenzaldehyd, Kristalle aus W., F. 162—164° (Zers.); 13%; im Hochvakuum sublimierbar, mit FeCl₃ dunkelweinrote Färbung. *Diphenylhydrazon*, C₂₁H₂₀O₃N₄, Kristalle aus Methanol, F. 182—184° (Zers.). — *Aldehyd*, C₉H₁₀O₄, aus Methylphloroglucinmonomethyläther nach GATTERMANN mit Zn(CN)₂, Kristalle aus W., F. 182—184°; 72%; durch Methylierung mit CH₃J 2-Oxy-4.6-dimethoxy-3-methylbenzaldehyd, C₁₀H₁₂O₄, Kristalle aus verd. Methanol, F. 168—169°; 56%; durch Red. *Dimethylphloroglucindimethyläther*, F. 107—109°; 85%. — *C*.C'-Diacetylphloroglucinmonomethyläther, C₁₁H₁₂O₅, aus 2-Methoxy-4.6-dioxyacetophenon u. AlCl₃ (statt ZnCl₂), aus Methanol, F. 255—257°; 23%; kein Phenylhydrazon, im Hochvakuum sublimierbar. — *Phloroglucinaldehyddicarbonensäurediäthylester*, C₁₃H₁₄O₈, aus Phloroglucindicarbonensäurediäthylester, orangefarbene Nadeln aus A., F. 132°; 85%. *p*-Nitrophenylhydrazon, C₁₃H₁₀O₉N₂, gelbe verfilzte Nadeln aus A., F. 225—227° (Zers.). — *Phloracetophenondicarbonensäurediäthylester*, C₁₄H₁₆O₈, aus Phloroglucindicarbonensäurediäthylester, verfilzte Nadeln aus A., F. 128 bis 130°; 9%. — 4.6-Dioxy*cumaranondicarbonensäurediäthylester*, C₁₄H₁₄O₈. Wenn bei obiger Rk. statt Acetonitril das Chloracetonnitril verwendet wird, tritt Ringschluß ein; aus Methanol F. 183—186° (Zers.); 88% (Mh. Chem. 77, 414—30. 1947. S.-B. österr. Akad. Wiss., math.-naturwiss. Kl., Abt. IIb 156. 414—30. 1947. Wien, Univ., II. Chem. Labor.)

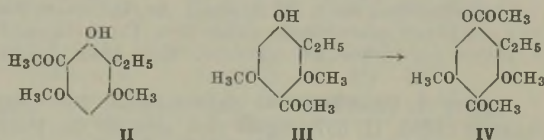
ROTTER. 1180

M. Martynoff, Über die Konstitution der Chinonsemicarbazone. Benzochinon (I) kondensiert sich nicht mit 2-Methylsemicarbazid (II), wahrscheinlich infolge der oxydierenden Wrkg. von I auf II. Vers. zur Darst. der Semicarbazone von 2.5-Di-tert-butylbenzochinon u. 2.5.3.6-Tetramethylbenzochinon mißlingen. Die Absorptionsspektren von Benzochinonsemicarbazon, 2-Methylbenzochinonsemicarbazon-(4), 2.5-Dimethylbenzochinonsemicarbazon u. 2-Methyl-5-isopropylbenzochinonsemicarbazon-(I) sind in neutraler alkoh. Lsg. denen von *p*-Äthoxybenzozazoformamid, C₂H₅O·C₆H₄·N=N·CONH₂ u. *p*-Oxyazobenzol (IV), sehr ähnlich. Die untersuchten „Chinonsemicarbazone“ (III) liegen demnach hier mindestens zum überwiegenden Teil als *p*-Oxybenzozazoformamide vor. In alk. Lsg. erfahren die Spektren von III u. IV eine ident. Veränderung, die vielleicht auf Isomerisierung der *p*-Oxybenzozazoformamide → III, Salzbdg. oder Veränderung der Elektronenkonfiguration des Mol. zurückzuführen ist. Die spektrale Parallellität zwischen III u. den *p*-Oxyazobenzolen, die auch bei den untersuchten Umwandlungen bestehen bleibt, zeigt, daß III nur einen speziellen Fall von Oxyzoverbb. darstellen. (Bull. Soc. chim. France, Mém. [5] 14. 1018—23. Nov./Dez. 1947. Paris, Sorbonne, Labor. de Chim. organ.)

K. MAIER. 1190

A. B. Sen und P. M. Bhargava, Synthese von substituierten Dinitrophenylketonen und Phenyllessigsäuren. 2. Mitt. (1. vgl. J. Indian chem. Soc. 24, [1947.] 268.) Die Darst. von 2.6-Dinitro-4-bromphenylacetone u. 2.6-Dinitro-4-bromphenyllessigsäure wird beschrieben.

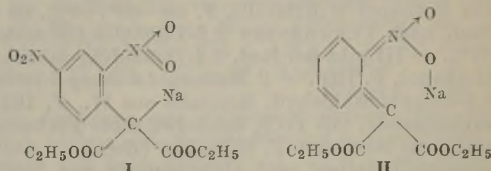
Versuche: 2.6-Dinitro-4-bromphenylacetessigester (I), C₁₂H₁₁O₇N₂Br, F. 97°; durch Einw. von Na-Acetessigsäureäthylester in Ae. auf 1-Chlor-4-brom-2.6-dinitrobenzol, anschließend 6std. Kochen unter Rühren u. 12std. Stehen. Die äther. Lsg. wird mit W. u. 1%ig. NaOH extrahiert, der wss. Auszug mit verd. HNO₃ angesäuert u. das ausfallende rote Öl in kaltem A. gelöst u. durch Verdunsten auskristallisiert; 98% (Ausbeute). — 2.6-Dinitro-4-bromphenylacetone, C₉H₇O₅N₂Br, F. 133—134° (Nadeln aus A.), durch Lösen von I in konz. H₂SO₄ u. Zutropfen von W. unter Rühren. Quantitative Ausbeute. Phenylhydrazon, C₁₅H₁₃O₄N₄Br, F. 126—127°, gelbe Nadeln aus A.; Oxim, C₉H₈O₅N₃Br,



F. 93—94°. — 2,6-Dinitro-4-bromphenyllessigsäure, C₈H₅O₆N₂Br, F. 184° (braune Schuppen), aus I durch 30 Min. Kochen mit 20%ig. alkoh. K₂CO₃, Abdest. von A., Ansäuern des Rückstands mit verd. HCl, Lösen des Nd. in heißem A. u. Verdunsten. Die I. Fraktion enthält noch I. — Ebenso aus 2,6-Dinitro-4-bromphenylmalonester (C₁₃H₁₂O₈N₂Br, F. 101°, aus Na-Äthylmalonat u. 1-Chlor-2,6-dinitro-4-brombenzol durch 6std. Kochen in Ae.; 90%) durch 2std. Kochen in CH₃COOH u. verd. H₂SO₄, Kühlen mit Eis, Aufnehmen des Nd. in A. u. Verdunsten; 90%. (J. Indian chem. Soc. 24. 371—72. Sept. 1947. Lucknow, Univ., Chem. Dep.)

MACHOLDT. 1210

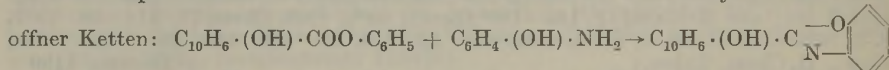
S. H. Zaheer und G. S. Sidhu, Die Reaktionsfähigkeit von 2,4-Dinitrophenylmalonsäurediäthylester. Es wurde eine Meth. zur Darst. von 2,4-Dinitrophenyl-n-propylmalonester ausgearbeitet; für die bemerkenswerte Stabilität u. die Farbe dieser Verb. wird eine Erklärung gegeben. Die Vff. schreiben der Dinitrophenylmalonesterverb. die beiden mesomeren Formeln I u. II zu.



Versuche: 2,4-Dinitrophenylmalonsäurediäthylester, C₁₃H₁₄O₈N₂, F. 51°; aus Mono-Na-malonester u. 1-Chlor-2,4-dinitrobenzol (III) in absol. Ae. bei 2std. Rühren unter Eiskühlung, dann 9 Std. kochen; Platten aus wss. A.; 90% (Ausbeute). Na-Verb., C₁₃H₁₃O₈N₂Na, Zers. 120—125°; rote Kristalle; beständig gegen W. u. Luft. — 2,4-Dinitrophenyl-n-propylmalonsäurediäthylester, C₁₆H₂₀O₈N₂, F. 72—73°; aus mol. Mengen Propylmalonester, Na u. III in absol. Ae./Bzl. beim Kochen; Nadeln aus wss. A.; 54%. Oder aus Dinitrophenylmalonester-Na u. Propylbromid in absol. A. beim Kochen; 20%. (J. Indian chem. Soc. 24. 134—36. März 1947. Lucknow, Univ., Chem. Dep.)

GOEBEL. 1220

James A. VanAllan, Die Salolreaktion. Das „Salol-Verf.“ (vgl. ALLEN u. VAN-ALLAN (C. 1946. II. 537) eignet sich sehr für die Herst. von Amiden der Salicylsäure, bes. bei empfindlichen Aminen (Aminophenolen). Mit dem Phenylolester der 1-Oxynaphthalin-2-carbonsäure können Homologe in der Naphthalinreihe hergestellt werden. — Mit o-Aminophenolen oder o-Diaminen entstehen unter W.-Verlust cycl. Verbb. statt



Amide der Salicyl- u. Oxynaphthoesäure sind außerdem erhalten worden durch W.-Abspaltung aus Mischungen von Säure u. Amin in inerten Lösungsm., aus Arylbromiden u. Salicylsäureamid, aus dem Anhydrid der 2-Oxy-3-naphthoesäure u. Aminen, aus 2-Oxy-3-naphthoesäure u. Acetanilid oder C₆H₅NH₂, aus Methylsalicylat u. aliph. Aminen. Folgende Verbb. wurden dargestellt: Verb. C₁₂H₁₅O₂N, aus Piperidin u. Phenylsalicylat (I), F. 142—143°; (Ausbeute) 69%. — Verb. C₁₃H₁₇O₂N, aus Cyclohexylamin u. I, F. 85—86°; 79%. — Verb. C₁₄H₁₈O₂N, aus Benzylamin u. I, F. 135—136°; 77%. — Verb. C₁₅H₂₁O₂N, aus Laurylamin u. I, F. 71—72°; 75%. — Verb. C₁₁H₁₅O₂N, aus Diäthylamin u. I, Kp.₄ 146—148°; 68%. — Verb. C₁₆H₁₈O₄N₂, aus Äthylendiamin u. I, F. 183—184°; 69%. — Verb. C₁₃H₁₁ONCl, aus Chloranilin u. I, F. 155°; 83%. — Verb. C₁₅H₁₆O₂N, aus Aminobiphenyl u. I, F. 110°; 85%. — Verb. C₁₃H₉O₂N, aus o-Aminophenol u. I, F. 125°; 22,4%. — Verb. C₁₃H₁₁O₂N, aus m-Aminophenol u. I, F. 184°; 58%. — Verb. C₁₄H₁₁O₂N₃, aus 5-Aminoindazol u. I, F. 230°; 37%. — Verb. C₁₄H₁₁O₂N₃, aus 6-Aminoindazol u. I, F. 234—235°; 31%. — Verb. C₁₃H₁₀O₄N₄, aus 5-Aminobenzotriazol u. I, F. 245°; 42%. — Verb. C₁₆H₁₆O₂N, aus 1.2.3.4-Tetrahydrochinolin u. I, F. 138 bis 139°; 34%. — Verb. C₁₅H₁₇O₂N, aus Diäthylamin u. 1-Oxynaphthalin-2-carbonsäurephenylester (II), Kp.₁ 130—133°; 63%. — Verb. C₁₇H₁₂ON₂, aus o-Phenylendiamin u. II, F. > 265°; 78%. — Verb. C₁₇H₁₁O₂N, aus F. 188°; 89%. — Aus n-Butylamin u. I wurde eine Verb. vom Kp.₃ 153—156°, aus p-Aminophenol u. I eine Verb. von F. 176°, aus m-Phenylendiamin u. I eine Verb. von F. 199—200° erhalten. (J. Amer. chem. Soc. 69. 2913—14. Nov. 1947. Rochester, N. Y., Kodak Res. Laboratories.)

SCHULENBURG. 1250

Jaroslav Staněk, Die Synthese der Homoveratrumsäure. Die Anwendung der Willgerodtumlagerung. Es wurde gefunden, daß die Homoveratrumsäure (I) aus Acetonveratrol (II) durch WILLGERODT-Umlagerung unter n. Druck in der Anwesenheit der cycl. Amine synthetisiert werden kann. 0,05 Mol. von II wurde in Anilin (III) [oder Methylamin (IV), Piperidin (V)] mit 1,1 Molen elementarem Schwefel 4 Std. auf 180—200° unter Rückfluß erwärmt, Amin mit wss. HCl beseitigt, entstehendes Thioamid von I durch Sd. mit 50%ig. H₂SO₄ hydrolysiert, I in Ae. ausgeschüttelt u. über K-Salz gereinigt; F. 78

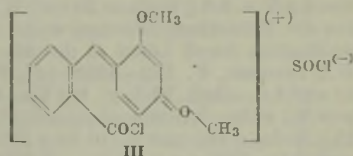
bis 79° (wss. A.); Ausbeute bei Anwendung von III, IV, V: 50%, 32%, 23%. (Chem. Listy Vědu Průmysl 41. 159—61. Juli 1947. Praha, Karlova univ., Ústav chem. org.)
J. KUČERA/Prag. 1250

Ganpatrao Vishramrao Jadhav und Mahomad Aslam, Die Bromierung von Verbindungen mit 2 aromatischen Kernen. 6. Mitt. Die Bromierung von Arylestern von *m*-Kresotinsäure. (5. vgl. J. Indian chem. Soc. 23. [1946.] 427.) Bei der Einw. von Br₂ auf *m*-Kresotinsäurephenyl-(I), -*o*-(II), -*m*-(III) u. -*p*-kresyl-(IV). -*m*-(V) u. -*p*-nitrophenyl-(VI) u. - β -naphthylester (VII) in Essigsäure entstehen mit Ausnahme von VII, das nur ein Monobromderiv. gibt, die Mono- u. Dibromderivate. In Ggw. von fl. Br₂ entstehen bei I u. III die Tribromderiv., die Tribromderiv. von II u. IV können mit fl. Br₂ nur aus den entspr. Dibromderiv. erhalten werden. V u. VI können auch durch fl. Br₂ nicht am Phenylkern bromiert werden. Der Konstitutionsbeweis erfolgte durch Hydrolyse u. Identifizierung der Prodd., oder durch Synth. aus den entspr. Verbindungen.

Versuche: Die 2-Oxy-4-methyl-5-brombenzoesäureester entstehen durch Zutropfen einer 20%ig. Br₂-Eisessigsig. zu einer Lsg. des Esters in Eisessig, Schütteln u. Rekrystallisation der isolierten Ndd. aus Eisessig: Phenylester, C₁₄H₁₁O₃Br, F. 106—107°. — *o*-Kresylester, C₁₅H₁₃O₃Br, F. 108—109°. — *m*-Kresylester, C₁₅H₁₃O₃Br, F. 90—99°. — *p*-Kresylester, C₁₅H₁₃O₃Br, F. 105—106°. — *m*-Nitrophenylester, C₁₄H₁₀O₅NBr, F. 147 bis 148°. — *p*-Nitrophenylester, C₁₄H₁₀O₅NBr, F. 175—176°. — β -Naphthylester, C₁₈H₁₃O₃Br, F. 143—144°. — Die 2-Oxy-4-methyl-3,5-dibrombenzoesäureester entstehen durch 3—4std. Erwärmen von 2 g der Ester in einer Lsg. aus 4 g Br₂ in 5 cm³ Essigsäure in der Wärme, Verdünnen u. Rekrystallisation aus Essigsäure: Phenylester, C₁₄H₁₀O₃Br₂, F. 126—127°. — *o*-Kresylester, C₁₅H₁₂O₃Br₂, F. 167—168°. — *m*-Kresylester, C₁₅H₁₂O₃Br₂, F. 126—127°. — *p*-Kresylester, C₁₅H₁₂O₃Br₂, F. 129—130°. — *m*-Nitrophenylester, C₁₄H₉O₅NBr₂, F. 188—189°. — *p*-Nitrophenylester, C₁₄H₉O₅NBr₂, F. 219—220°. — Ferner durch Einw. von fl. Br₂ auf die nichtbromierten oder die Dibromderiv., lstd. Schütteln u. Verdünnen die nachst. 2-Oxy-4-methyl-3,5-dibrombenzoesäureester: *p*-Bromphenylester, C₁₄H₉O₃Br₃, F. 179—180°. — 2-Methyl-4-bromphenylester, C₁₅H₁₁O₃Br₃, F. 182 bis 183°. — 3-Methyl-4-bromphenylester, C₁₅H₁₁O₃Br₃, F. 157—158°. — 4-Methyl-2-bromphenylester, C₁₅H₁₁O₃Br₃, F. 189—190°. — Die Kondensation der Vergleichssubstanzen erfolgte in Ggw. von POCl₃. (J. Indian chem. Soc. 24. 201—02. Mai 1947. Bombay, Roy. Inst. of Sci. and Andheri, Ismail Yusuf Coll.)
LEHWALD. 1250

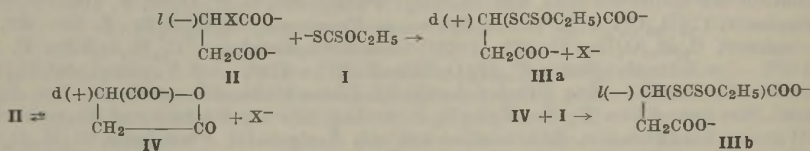
Charles Dufraisse, André Allais und Jacques Robert, 2-[2'.4'-Dimethoxybenzyl]-benzoesäure und verwandte Verbindungen. Ein farbiger Komplex mit Thionylchlorid. Verss., 2-[2'.4'-Dimethoxybenzoyl]-benzoesäure (IV) oder dessen Reduktionsprod., 2-[2'.4'-Dimethoxybenzyl]-benzoesäure (I), mit H₂SO₄, Benzoylchlorid oder anderen gebräuchlichen Mitteln zu cyclisieren, verliefen ergebnislos. I wird bei schonender Behandlung mit PCl₅ in das Säurechlorid (F. 95°) übergeführt, unter drastischeren Bedingungen entsteht das Säurechlorid (F. 41°) einer chlorierten I, vermutlich 2-[2'.4'-Dimethoxy-5'-chlorbenzyl]-benzoesäurechlorid (II), dessen freie Säure (F. 177°) mit der von TAMBOUR (1910) als Säurechlorid von I angenommenen Verb. ident. sein dürfte. II entsteht auch beim Kochen von I mit SOCl₂; mit einem durch Ae., Bzl. oder CS₂ verd. SOCl₂ entsteht eine beim Erwärmen gelbwerdende krist. Verb. C₁₆H₁₄O₄Cl₂S (III), die sich nur in Ggw. von SOCl₂ löst u. beim Stehen, beim Anfeuchten oder beim langsamen Erwärmen wieder zu I zers. wird. Da auf Grund seines Verh. Halochromie ausscheidet, wird für III der nebenst. Komplex angenommen. Mit IV oder 2-[4'-Methoxybenzyl]-benzoesäure konnten keine ähnlichen Komplexe hergestellt werden. Zum Beweis der Stellung des Cl-Atoms in V wurde die Alkalischmelze herangezogen. Diese ergab bei Benzoylbenzoesäure 2 Moll. Benzoesäure, nahm aber bei IV schon einen anderen Verlauf, indem Phthalsäure, 2-[2'-Oxy-4'-methoxybenzoyl]-benzoesäure u. ein Gemisch verschied. Resorcinderiv. gebildet wurde, dessen Trennung nicht versucht wurde. Bei der CrO₃-Oxydation von V in Essigsäure entstand das sehr resistente 3-[2'.4'-Dimethoxy-5'-chlorphenyl]-phthalid.

Versuche: 2-[2'.4'-Dimethoxybenzyl]-benzoesäure (I), C₁₆H₁₆O₄, F. 151—152° (A.), durch Verseifen des Methylesters; 90% (Ausbeute). Säurechlorid, C₁₆H₁₅O₃Cl, F. 40 bis 41° (Bzl./Ligroin), durch mäßiges Erwärmen von 0,2 g I in 4 cm³ CS₂ u. 0,2 g PCl₅, 1/2std. Kochen. Gießen auf Eis u. Abdampfen der organ. Schicht; 100%. — 2-[2'.4'-Dimethoxy-5'-chlorbenzyl]-benzoylchlorid (II), C₁₆H₁₄O₃Cl₂, F. 94—95° (MAQUENNE-Block;



CCl₄/Ligroin), durch Zufügen von 3 g PCl₅ zu 0,5 g I in 30 cm³ CS₂ u. Gießen auf Eis; 80%. Freie Säure (V), C₁₆H₁₅O₄Cl, F. 176—177° (A.); 90%. Methyl ester, C₁₇H₁₇O₄Cl, F. 93—94° (CH₃OH). — 3-[2'.4'-Dimethoxy-5'-chlorphenyl]-phthalid, C₁₆H₁₃O₄Cl, F. 190 bis 191° (A.), durch Istd. Erhitzen von V u. CrO₃ in Essigsäure; 70%. — Komplex III, C₁₆H₁₄O₄Cl₂S, F. 148—150° (Zers.), durch 1/2std. Kochen von 1 g V in absol. Ae. u. 4,5 g SOCl₂, Verdünnen mit Ae. u. Abzentrifugieren; 0,97 g. — 2-[2'-Oxy-4'-methoxybenzoyl]-benzoesäure, F. 165—166° (Bzl., dann W.), durch 10 Min. Erhitzen von 1 g V mit Ätznatron auf 200°, Aufnehmen in W., Ausäthern u. Ansäuern der wss. Lsg.; 0,67 g. Daneben aus dem Ae.-Extrakt Phthalsäure; 0,16 g. (Bull. Soc. chim. France, Mém. [5] 14. 701—05. Juli/Aug. 1947.) LEHWALD. 1250

Bror Holmberg, Stereochemische Studien. 24. Mitt. Stereoisomere Benzylthioäpfelsäuren und Benzoylthiomalamsäuren. (23. vgl. C. 1942. I. 3078.) Früher (J. prakt. Chem. [2] 88. [1913.] 553; Ber. dtsch. chem. Ges. 47. [1914.] 167; Ark. Kem., Mineralog. Geol., Ser. A 6. [1916.] Nr. 8) wurde gezeigt, daß *K*-Xanthogenat (I) aus (–)-Halogenbernsteinsäure (II) in neutralem Medium eine linksdrehende Xanthogenbernsteinsäure (IIIb) dann bildet, wenn die Umsetzung über (+)-Äpfelsäurelacton (IV), eine rechtsdrehende Xanthogenbernsteinsäure (IIIa) jedoch dann, wenn die Umsetzung direkt verläuft:



Das Rk.-Prod. wird um so stärker linksdrehend, je verdünnter die Rk.-Lsg. ist, da die Rk. II \rightleftharpoons IV monomol. ist. — Ähnliches ist für die Rk. von *l*(–)-Brombernsteinsäure (V) mit *KSH* festgestellt worden, während *l*(–)- β -Bromsuccinamidsäure (X) mit I immer *d*(+)- β -Xanthogensuccinamidsäure u. daraus durch Eliminierung des Xanthogenrestes ster. einheitliche *d*(+)-Thiomalamsäure bildet, weil sie zu der ersten Rk. nicht fähig ist (Ark. Kem., Mineralog. Geol., Ser. A 6. [1915.] Nr. 1.; 6. [1917.] Nr. 17). — Alle bisher erhaltenen Ergebnisse sollten an der Rk. von V mit *K*-Thiobenzoat (VI) bestätigt werden; dabei wurde festgestellt, daß zwar die erste Rk. eintritt, daß jedoch ein rechtsdrehendes Prod. nicht erhalten werden kann, weil es nicht möglich ist, in sehr konz. Lsg. zu arbeiten, daß also die zweistufige Umsetzung bei Anwendung von Bromsuccinat immer überwiegt; aus der freien Säure V, d. h. in schwachsaurer Lsg., konnte jedoch ster. fast einheitliche *d*(+)-Benzylthioäpfelsäure (VII) dargestellt werden; auch *l*(–)-Benzylthioäpfelsäure (VIII) u. die *dl*-Verb. (IX) wurden gewonnen. — Obiges Rk.-Schema wurde ferner durch die Rk. von VI mit X sichergestellt, wobei *d*(+)-Benzylthiomalamsäure (XI) gebildet wurde. — Die Benzoylverb. wurden in die entsprechenden Thiosäuren mit gleichem Drehsinn übergeführt.

Versuche: IX, C₁₁H₁₀O₅S, aus 5,8 g Maleinsäure in 50 cm³ heißem Essigester u. 6,9 g Thiobenzoensäure (Kp.₈ 87,5—88,5°) durch Absaugen nach 24 Std., Behandlung mit 40 cm³ heißem A. u. Versetzen mit 80 cm³ W., Ausbeute 7,6 g; prismat. Nadeln, F. 180—182°. Aus der Mutterlauge konnten durch Eindunsten u. Umkristallisation aus Essigester 0,65 g Fumarsäure isoliert werden. IX entsteht auch aus gleichen Mengen VII u. VIII in A. durch Fällen mit Wasser. Istd. Erhitzen von IX auf 180° führt zu Spuren von Benzoensäure. — VIII, C₁₁H₁₀O₅S, aus 20 cm³ 1 n. alkoh. VI-Lsg. u. der Lsg. von 4 g V u. 5,8 g Soda in 20 cm³ W. durch Ansäuern mit 10 cm³ 5n HCl nach 24 Std.; aus der Mutterlauge können weitere Mengen gewonnen werden; Ausbeute 4 g; Umkristallisation durch Lösen in der 8fachen Menge A. u. Fällung mit der 16fachen Menge W.; Prismen, F. 182—183°; [α]_D²⁰ –123,8° (Aceton). — VII, C₁₁H₁₀O₅S, wurde aus 40 cm³ 1 n. alkoh. VI-Lsg., 8 g V u. 40 cm³ W. erhalten, wobei das Filtrat beim Zugeben von V. weitere Anteile abzusaugen; Reinigung der 10,9 g Rohprod. durch Behandeln mit 15 g Soda in 150 cm³ W. [0,25 g Dibenzoyldisulfid (XIV), F. 125—128°, bleiben ungelöst zurück] u. Fällen mit HCl u. schließlich durch Lösen in A. u. Fällen mit W.; F. wie VIII; [α]_D²⁰ +124,0° (Aceton). Durch Istd. Erhitzen auf 180° tritt fast vollständige Racemisierung ein. Mit konz. NH₃ wird Benzamid (XV) geliefert. Oxydation von VII durch Neutralisation mit 1n NaOH, Zugeben von FeCl₃, Ansäuern nach eingetretener Entfärbung u. Ausziehen mit Ae. zu Dithioäpfelsäure (XII), F. 164—166° (aus Aceton durch Fällen mit Bzl.); [α]_D²⁰ +257°. — Benziminothioäpfelsäure-Hydrobromid (XIII), C₁₁H₁₂O₄NBrS, konnte nur unrein aus 4 g V u. 2,8 g Thiobenzoamid in 50 cm³ Essigester durch mehrwöchige Rk. dargestellt werden; Zers. bei ca. 205°. Aus 3 g entstand in 40 cm³ 1 n NaOH (Ausscheidung von etwas Benzonitril) durch Ansäuern mit HCl nach 2 Tagen

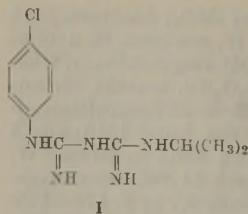
u. Filtrieren eine Lsg., die nach Neutralisation, Zugabe von etwas FeCl₃, Ansäuern nach Entfärbung u. Extraktion mit Ae. XII lieferte. Wird XIII mit W. erwärmt, in dem es nur wenig lösl. ist, wird aus der Lsg. ein Pulver vom F. 195—196° ausgeschieden, während das Unlös. aus 2-Phenyl-3-ketothioazolin-5-essigsäure, C₁₁H₉O₃NS, besteht, die aus XIII durch HBr- u. W.-Abspaltung entstanden ist; F. 195—197°. — dl-Benzoylthiomal-amidsäure, C₁₁H₁₁O₄NS, wird aus 4,3 g der nach KALLENBERG (Diss. Lund 1918) aus X u. NaJ in Aceton gewinnbaren dl-β-Jodsuccinamidsäure u. 2,6 g Soda in 20 cm³ W. durch Versetzen mit 18 cm³ 1 n. alkoh. VI-Lsg., Abfiltrieren nach 24 Std. vom ausgeschiedenen XIV u. Zusatz von HCl zum Filtrat dargestellt; Ausbeute 3,7 g; F. 174—175° (Essigester); wenig lösl. in A., Aceton u. Essigester, auch in der Hitze. — XI, C₁₁H₁₁O₄NS, aus 16,5 g X u. 12 g Soda in 100 cm³ W. durch Addition von 85 cm³ 1 n. alkoh. VI-Lsg. u. Ansäuern des Filtrats mit 20 cm³ 5n HCl; Ausbeute 17,4 g Rohprod.; aus Essigsäure glasklare Prismen, F. 164—165°; [α]_D²⁰ +105,1° in Eisessig. Die rohe Verb. gab mit konz. NH₄OH XV, F. 129—130°, während aus der Mutterlauge durch Eindunsten im Vakuum über H₂SO₄, Eiskühlung des Filtrats u. Versetzen mit verd. H₂SO₄ Thiomalamidsäure, F. 123—124° (A.), [α]_D²⁰ +84,3° (Aceton), isoliert werden konnte. (Ark. Kem., Mineralog. Geol., Ser. A 24, Nr. 4. 1—10. 3/2. 1947. Stockholm, Kgl. Akademie der Wiss., Organ.-chem. Labor.) H.-J. NITZSCHE. 1250

R. Castagnou und J. Vizet, *Die Phenylbrenztraubensäure und ihre Derivate*. I. Mitt. (2. vgl. C. 1948, E. 1816.) Erster Teil einer Monographie über die Phenylbrenztraubensäure, in dem die verschied. Darst.-Methoden dieser Säure ausführlich besprochen u. die dabei stattfindenden Rkk. in Tafeln schemat. dargestellt werden. (Bull. Trav. Soc. Pharmac. Bordeaux 85. 36—54. 1947.) NEZEL. 1270

A. Funke und P. Kornmann, *Herstellung einiger Biguanidinderivate für therapeutische Versuche*. Im Hinblick auf die bekannte therapeut. Wrkg. von Guanidin-deriv. bei Malaria u. Glykämie wurden neue Effekte durch Kombination von Biguanidinen mit an sich schon therapeut. akt. Körpern angestrebt. So wurden die Diaminogruppen von trypanociden Stoffen wie substituierten Äthylendiaminen u. den plasmochinähnlichen Körpern durch die Biguanidgruppe ersetzt u. Sulfone u. Sulfamide zur Herst. wasserlös. Präpp. benutzt.

Versuche: 1-Benzyl-5-propylbiguanidinnitrat, C₁₂H₁₉N₅·HNO₃, aus Propylguanidin-nitrat u. Benzylcyanamid durch 2std. Erhitzen auf 130°, Kristalle aus W., F. 110°, Violettfärbung mit CuSO₄. — Cuminylbiguanidin, C₁₂H₁₉N₅, durch 12std. Erhitzen von Cuminylamin mit Dicyandiamid (VI) u. CuSO₄-Lsg. unter Druck. Aufarbeitung nach CuS-Abscheidung liefert die Base in farblosen Flittern; Dihydrochlorid, F. 180° (Zers.). — 1-Cumylnil-5-isopropylbiguanidinnitrat, C₁₅H₂₅N₅·HNO₃, aus Cuminylguanidin(I)-nitrat (Kristalle, F. 135°, lösl. in warmem W.) u. Isopropylcyanamid (II), aus W. Kristalle, F. 142°. Farbrk. vgl. oben. I-Sulfat, aus Cuminylamin u. dem Sulfat des S-Methylisothioharnstoffs unter Entw. von CH₃SH, Ausbeute fast 100%, aus W. Nadelchen. — 1-p-Chlorbenzyl-5-isopropylbiguanidinnitrat, C₁₂H₁₈N₅Cl·HNO₃, aus II u. p-Chlorbenzylguanidin(III)-nitrat, Kristalle aus W., Farbrk. vgl. oben. III-Sulfat wie I-Sulfat aus p-Chlorbenzylamin, Kristalle, F. 195—197°, in W. u. A. kalt unlösl., warm löslich. III-Nitrat, Kristalle, F. 160°, Löslichkeit wie III-Sulfat. — N-p-Chlorbenzolsulfonyl-N'-isopropylguanidin, C₁₀H₁₄O₂N₃ClS, aus Isopropylamin u. p-Chlorbenzolsulfonyl-S-methylisothioharnstoff (IV), C₈H₉O₂N₂ClS₂, durch 20std. Erhitzen auf 100°, Kristalle aus A., F. 137°, unlösl. in W., lösl. in HCl. IV, aus S-Methylisothioharnstoff u. p-Chlorbenzolsulfochlorid in Aceton, Kristalle aus A., F. 114°. — 1-p-Chlorbenzolsulfonyl-5-isopropylbiguanidin, C₁₁H₁₆O₂N₅ClS, aus p-Chlorbenzolsulfonylguanyl-S-äthylisothioharnstoff (V), C₁₀H₁₃O₂N₄ClS₂ u. Isopropylamin durch 12std. Druck-erhitzung auf 100° mit A., wasserlös. Platten aus Aceton, F. 157°. V, aus dem Bromhydrat des S-Äthylguanylisothioharnstoffs wie bei IV, Kristalle aus A., F. 140—141°. — Bis-[4,4'-biguanidinophenyl]-sulfon, C₁₆H₂₀O₂N₁₀S, aus 4,4'-Diaminodiphenylsulfon u. VI durch 1std. Kochen mit HCl; Dihydrochlorid, Kristalle aus W., F. 255—260°. — p-Biguanidinobenzolsulfamid, C₈H₁₂O₂N₆S, durch Kochen von Sulfanilid u. VI mit HCl. Hydrochlorid, Kristalle aus Wasser. — m-Biguanidinobenzolsulfamid, analog dargestellt. Hydrochlorid, Kristalle aus W., F. 240—250°. — 6-Methoxy-5-biguanidino-8-chinolin, C₁₂H₁₄ON₆, Kristalle, F. 177—180°. Hydrochlorid durch 1std. Kochen von 6-Methoxy-8-aminochinolinhydrochlorid mit VI, Kristalle aus W., F. 252—255°. (Bull. Soc. chim. France, Mém. [5] 14. 1062—65. Nov./Dez. 1947.) SCHULENBURG. 1280

Harkrishan Lal Bami, Balkrishna Harihar Iyer und Praphulla Chandra Guha, *Untersuchungen an Antimalariamitteln*. 3. Mitt. Darstellung von Paludrin. (2. vgl. BAMI u. Mitarbeiter, Sci. and Cult. 12. [1947.] 448.) Bei der Rk. von p-Chlorphenylguanidin-nitrat mit Isopropylcyanamid entsteht N¹-p-Chlorphenyl-N⁵-isopropylbiguanid (I)



(*Paludrin*) in Form seines Nitrates. Diese Verb. entsteht auch, wenn man *p*-Chlorphenylcyan Guanidin, dessen Darst. beschrieben wird, mit Isopropylamin umsetzt.

Versuche: *p*-Chlorphenylcyanamid, $C_7H_5N_2Cl$, F. 101° (A.), aus *p*-Chloranilin u. $BrCN$ in A. in Ggw. von $NaHCO_3$ unter Rückfluß. — *p*-Chlorphenylguanidinnitrat, F. 142—143° (verd. A.), aus vorst. Verb. u. alkoh. NH_3 , 8 Std. bei 120 bis 130° im geschlossenen Rohr. — *Isopropylaminhydrochlorid*, a) aus Phthalimid-K u. Isopropyljodid, 8 Std. bei 180—190° im geschlossenen Rohr, Isolierung des Zwischenprod., F.

85° (A.), u. dessen 6std. Erhitzen mit HCl ; b) aus Isobutyramid u. Br_2 in 15%ig. $NaOH$ u. Dest. des Amins in 15%ig. HCl . Hygroskopisch. — *Isopropylcyanamid*, $C_4H_8N_2$, Kp. 30 130°, aus vorst. Verb. u. verd. $NaOH$, Aufnehmen des freien Amins in Ae. u. Zugabe von $BrCN$, 1 Std. bei 0°. — *N¹-p-Chlorphenyl-N⁵-isopropylbiguanidinnitrat*, $C_{11}H_{17}O_3N_6Cl$, F. 158—160° (W.), aus vorst. Verb. u. *p*-Chlorphenylguanidinnitrat, 6 Std. bei 140—145°. — *p*-Chlorphenylazocyan Guanidin, Zers.-P. 136°, aus *p*-Chloranilin durch Diazotierung u. Rk. der Diazoniumsalzlg. mit Cyanguanidin, 2 Std. bei 10°. Gelbes, amorphes Pulver. — *p*-Chlorphenylcyan Guanidin, F. 200° (A.), a) aus vorst. Verb. u. gasförmigem HCl in Ae., 2 Std. unter Kühlung, Abdampfen des Ae., 2std. Stehen lassen bei Zimmertemp. u. 1std. Erhitzen in W. auf 70—80°; b) aus vorst. Verb. u. HCl in Aceton, 1 Std. bei Zimmertemp.; c) aus vorst. Verb. u. HCl in A., 1 Std. auf dem W.-Bad. — *N¹-p-Chlorphenyl-N⁵-isopropylbiguanidhydrochlorid*, $C_{11}H_{17}N_5Cl_2$, F. 241° (W.), aus vorst. Verb. u. Isopropylaminhydrochlorid, 4 Std. bei 130—140°. *Acetat*, F. 186° (W.), aus dem Hydrochlorid u. 20%ig. $NaOH$ in W., Isolierung der Base u. deren Umsetzung mit Essigsäure. (J. Indian Inst. Sci., A 29 A. 1—8. 1947. Bangalore, Ind. Inst. Sci.)

WALTER SIMON. 1280

Harkrishan Lal Bami, Balkrishna Harihar Iyer und Praphulla Chandra Guha, Untersuchungen an Antimalariamitteln. 4. Mitt. Ammonolyse von aliphatischen Ketonen mit Hydrierung. (3. vgl. vorst. Ref.) Durch Hydrierung von Ketonen in Ggw. von NH_3 über RANEY-Ni wurden die entsprechenden Amine erhalten.

Versuche: Hydrierungen der Ketone über RANEY-Ni in fl. NH_3 oder methanol. oder alkoh. NH_3 , meist bei 50—60° u. 90 lbs./sq. in., mehrere Stunden. — *Isopropylamin*, Kp. 32—34°, aus Aceton. — *3-Aminopentan*, Kp. 84—86°, aus Diäthylketon. — *2-Aminobutan*, Kp. 60—62°, aus Methyläthylketon. — *2-Aminopentan*, Kp. 88—89°, aus Methyl-n-propylketon. — *β-Isobexylamin*, Kp. 99—100°, aus Methylisobutylketon. — *2-Aminoheptan*, Kp. 136—138°, aus Methyl-n-amylyketon. — *2-Aminoocutan*, Kp. 164—165°, aus Methyl-n-hexylketon. (J. Indian Inst. Sci., A 29 A. 9—14. 1947.)

WALTER SIMON. 1280

H. L. Bami, B. H. Iyer und P. C. Guha, Untersuchungen an Antimalariamitteln. 5. Mitt. Einige Sulfabiguanidderivate. (4. vgl. vorst. Ref.) 18 neue Derivv. des Biguanids, welche die Sulfonamidgruppe enthalten, wurden synthetisiert. Einige davon zeigten Antimalariawirkung.

Versuche: *p*-Bromphenylcyan Guanidin, F. 198°, aus *p*-Bromanilin durch Diazotierung u. Rk. des Diazoniumsalzes mit Dicyandiamid in W., 2 Std. bei 10°, u. Erwärmen des dabei entstehenden Triazins mit alkoh. HCl , 45 Min. auf 35°, dann auf 50°. — *p*-Nitrophenylcyan Guanidin, F. 243°, aus *p*-Nitroanilin durch Diazotierung u. Weiterbehandlung analog vorst. Verb.; gelbes Pulver. — *N¹-Phenyl-N⁵-p-sulfamylphenylbiguanidhydrochlorid*, $C_{14}H_{17}O_2N_6ClS$, F. 228° (W.), aus Phenylcyan Guanidin u. Sulfanilamidhydrochlorid in wss. Dioxan, 4 Std. unter Rückfluß. — Analog werden erhalten: *N¹-p-Chlorphenyl-N⁵-p-sulfamylphenylbiguanidhydrochlorid*, $C_{14}H_{16}O_2N_6Cl_2S$, F. 233° (W.). — *N¹-p-Bromphenyl-N⁵-p-sulfamylphenylbiguanidhydrochlorid*, $C_{14}H_{16}O_2N_6ClBrS$, F. 246° (W.). — *N¹-p-Nitrophenyl-N⁵-p-sulfamylphenylbiguanidhydrochlorid*, $C_{14}H_{16}O_4N_7ClS$, F. 217° (Zers., verd. A.), gelbes Pulver. — *N¹-p-Tolyl-N⁵-p-sulfamylphenylbiguanidhydrochlorid*, $C_{15}H_{19}O_2N_6ClS$, F. 231° (W.). — *N¹-p-Methoxyphenyl-N⁵-p-sulfamylphenylbiguanidhydrochlorid*, $C_{15}H_{19}O_3N_6ClS$, F. 234° (W.). — *N¹-Phenyl-N⁵-p-2-thiazolylsulfamylbiguanidhydrochlorid*, $C_{17}H_{17}O_2N_7ClS_2$, F. 225° (A.), aus Phenylcyan Guanidin u. Sulfothiazolhydrochlorid in wss. Dioxan, 3 Std. unter Rückfluß. — Analog werden erhalten: *N¹-p-Chlorphenyl-N⁵-p-2-thiazolylsulfamylphenylbiguanidhydrochlorid*, $C_{17}H_{16}O_2N_7Cl_2S_2$, F. 229° (A.). — *N¹-p-Bromphenyl-N⁵-p-2-thiazolylsulfamylphenylbiguanidhydrochlorid*, $C_{17}H_{16}O_2N_7ClBrS_2$, F. 197° (Zers., A.). — *N¹-p-Nitrophenyl-N⁵-p-2-thiazolylsulfamylphenylbiguanidhydrochlorid*, $C_{17}H_{16}O_4N_7ClS_2$, F. 267° (wss. Dioxan), gelb. — *N¹-p-Tolyl-N⁵-p-thiazolylsulfamylphenylbiguanidhydrochlorid*, $C_{18}H_{19}O_2N_7ClS_2$, F. 189—190° (Zers.). — *N¹-p-Methoxyphenyl-N⁵-p-2-thiazolylsulfamyl-*

phenylbiguanidhydrochlorid, C₁₈H₁₉O₃N₇ClS₂, F. 176° (Zers., A.). — *N*¹-Phenyl-*N*⁵-*p*-2-pyrimidylsulfamylphenylbiguanidhydrochlorid, C₁₅H₁₈O₂N₅ClS, F. 238° (A.), aus Phenylcyan Guanidin u. Sulfadiazinhydrochlorid in wss. Aceton, 3 Std. unter Rückfluß. — Analog werden erhalten: *N*¹-*p*-Chlorphenyl-*N*⁵-*p*-2-pyrimidylsulfamylphenylbiguanidhydrochlorid, C₁₉H₁₇O₂N₅Cl₂S, F. 246° (verd. A.). — *N*¹-*p*-Bromphenyl-*N*⁵-*p*-2-pyrimidylsulfamylphenylbiguanidhydrochlorid, C₁₉H₁₇O₂N₅ClBrS, F. 202° (A.). — *N*¹-*p*-Nitrophenyl-*N*⁵-*p*-2-pyrimidylsulfamylphenylbiguanidhydrochlorid, C₁₉H₁₇O₄N₅Cl, F. 255°; gelb. — *N*¹-*p*-Tolyl-*N*⁵-*p*-2-pyrimidylsulfamylphenylbiguanidhydrochlorid, C₂₀H₂₀O₂N₅ClS, F. 232° (Zers.); gelb. — *N*¹-*p*-Methoxyphenyl-*N*⁵-*p*-2-pyrimidylsulfamylphenylbiguanidhydrochlorid, C₂₀H₂₀O₃N₅ClS, F. 210—212°. (J. Indian Inst. Sci., A 29 A. 15—22. 1947.)

WALTER SIMON. 1280

Modeste Martynoff, Kondensation von Nitrobenzol mit aromatischen Diaminen in Gegenwart von pulverisierter NaOH. Herstellung von Aminoazoverbindungen. Die Kondensation von Nitrobenzol (I) mit aromat. Diaminen (II) in Ggw. von NaOH läßt sich in der gleichen Weise ausführen, wie sie vom Vf. zwischen I u. Alkyloxyanilinen beschrieben wurde (vgl. C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 223. [1946.] 747). Man gelangt mit 46—84% Ausbeute dabei zu o- u. m-Aminoazobenzolen, die bisher nur auf Umwegen erhältlich waren; als Nebenprodd. entstehen symm. II u. schwarze unlösl. Oxydationsprodd. von II. Die Rk. wird bei 125—190° mit 1 Mol I u. 1 Mol II ausgeführt, wobei innerhalb 1/2 Std. 2,5—3 Mole pulverisierte NaOH eingerührt werden. Die Trennung des Rk.-Gemisches erfolgt durch Extraktion mit HCl u. mit Benzol. Es entsteht z. B. aus I u. o-Phenylendiamin bei 125—130° 2-Aminoazobenzol, F. 67°; 80% (Ausbeute); aus I u. m-Phenylendiamin: 3-Aminoazobenzol, F. 68°; 40% (daneben etwas 3,3-Diaminoazobenzol, F. 156° u. 1,3-Bisbenzolazobenzol, F. 78°, C₁₈H₁₄N₄); aus I u. p-Phenylendiamin: bei 125—145°: 4-Aminoazobenzol, F. 136°; 84%; (daneben etwas 4,4-Diaminoazobenzol, F. 242° u. 1,4-Bisbenzolazobenzol, F. 167°); aus I u. N,N-Dimethyl-p-phenylendiamin: bei 180°: 3-Dimethylaminoazobenzol als rot. Öl, Kp₁₈ 214°; 75%; u. aus I u. N,N-Diäthyl-p-phenylendiamin bei 180—190°: 4-Diäthylaminoazobenzol, F. 92°; 70%; daneben eine größere Menge Bis-4,4-diäthylaminoazobenzol, F. 170° (C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 225. 1332—34. 22/12. 1947.)

KALIX. 1310

Jean-Pierre Fourneau und Yvonne de Lestrage, Derivate des *N*-Phenyläthylendiamins. Eine Anzahl substituierter *N*-Phenyläthylendiamine wurde zur Unters. ihrer pharmakodynam. Wrkg. synthetisiert. Die *N*-Arylkylendiamine mit prim. aliph. Aminogruppen wurden nach GABRIEL durch Erhitzen von 1 Mol 2-Bromäthylphthalimid oder 3-Brompropylphthalimid mit 1 Mol eines arom. Amins u. Hydrolyse der entstandenen Phthalimidoalkylarylamine dargestellt. Einige andere Amine wurden durch Kondensation von Äthylendiamin mit Chlornitrobenzolen u. Red. der NO₂-Gruppe gewonnen. 1-Anilino-2-methylaminoäthan wurde aus CH₃NH₂ u. *N*-β-Chloräthylanilin dargestellt. *N*-Arylkylendiamine mit tert. aliph. Aminogruppe wurden aus Diäthylaminochloräthan oder -propan u. arom. Aminen synthetisiert.

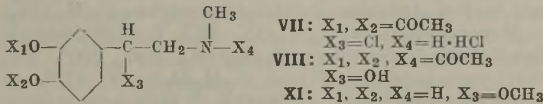
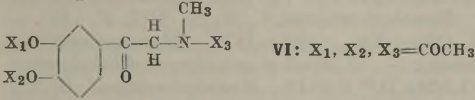
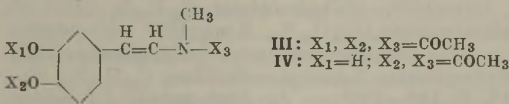
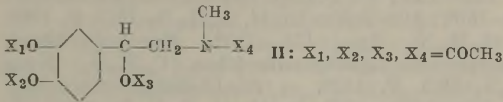
Versuche: *Synthesen nach GABRIEL*. 2 Mole Arylamin u. 1 Mol Bromalkylphthalimid werden auf dem W.-Bad (i. allgem.) 1 Std. erhitzt. Das ausgeschiedene Hydrobromid des angewandten Arylamins wird in W. aufgenommen, das Kondensationsprodd. in Aether. Man kristallisiert letzteres aus A. u. trennt es als in verd. siedender HCl lösl. Hydrochlorid von dem unlösl. Hydrochlorid des beigemengten tert. Amins aus 1 Mol Arylamin + 2 Molen Bromalkylphthalimid ab. — Phthalimidoalkylarylamine: 1-Anilino-2-phthalimidoäthan, C₁₆H₁₄O₂N₂, F. 99° (A.). — Bis-[β-phthalimidoäthyl]-anilin, C₂₆H₂₁O₄N₃, F. 211° (Eisessig). — 1-Methylamino-2-phthalimidoäthan, C₁₇H₁₆O₂N₂, F. 106° (A.). — 1-Äthylamino-2-phthalimidoäthan, C₁₈H₁₈O₂N₂, F. 81° (gelbe Kristalle aus A.). — 1-*p*-Toluidino-2-phthalimidoäthan, C₁₇H₁₆O₂N₂, F. 95°. — 1-*o*-Toluidino-2-phthalimidoäthan, C₁₇H₁₆O₂N₂, F. 155°. — 1-*m*-Toluidino-2-phthalimidoäthan, C₁₇H₁₆O₂N₂, F. 108°. — 1-Carvacrylamino-2-phthalimidoäthan, C₂₀H₂₂O₂N₂, F. 145—155°. — 1-*p*-Biphenylamino-2-phthalimidoäthan, C₂₂H₁₈O₂N₂, F. 162°. — 1-*o*-Biphenylamino-2-phthalimidoäthan, C₂₂H₁₈O₂N₂, F. 210°. — 1-*p*-Anisidino-2-phthalimidoäthan, C₁₇H₁₆O₃N₂, F. 111° (A.); Hydrochlorid, C₁₇H₁₆O₃N₂·HCl, F. 211° (Nadeln aus verd. HCl). — Bis-[β-phthalimidoäthyl]-*p*-anisidin, C₂₇H₂₃O₅N₃, F. 169° (gelbe Plättchen aus absol. A.). — 1-Äthyl-*p*-anisidino-2-phthalimidoäthan, C₁₉H₂₀O₃N₂, F. 85° (rote Blättchen aus A.). — 1-*o*-Anisidino-2-phthalimidoäthan, C₁₇H₁₆O₃N₂, F. 118° (gelbe Nadeln aus A.). — 1-*m*-Anisidino-2-phthalimidoäthan (I), C₁₇H₁₆O₃N₂, F. 99° (A. oder CS₂). Hydrochlorid, C₁₇H₁₆O₃N₂·HCl, F. 197° (verd. HCl). — Bis-[β-phthalimidoäthyl]-*m*-anisidin, C₂₇H₂₃O₅N₃, F. 211° (Amylalkohol). — 1-[3,4'-Dimethoxyanilino]-2-phthalimidoäthan, C₁₈H₁₈O₄N₂, F. 120° (gelborange Kristalle aus A.). Hydrochlorid, C₁₈H₁₈O₄N₂·HCl, F. 189° (Zers.) (Nadeln aus A.). — Bis-[β-phthalimidoäthyl]-aminoveratrol, C₂₈H₂₅O₆N₃, F. 201° (orange Blättchen aus Essigester + wenig Eisessig).

— *1-m-Nitranilino-2-phthalimidoäthan*, $C_{16}H_{13}O_4N_3$, F. 173° (gelbe Nadeln aus Bzl.). — *1-β-Naphthylamino-2-phthalimidoäthan*, $C_{26}H_{16}O_2N_2$, F. 146° (hellgelbe Kristalle aus A.). — *1-Anilino-3-phthalimidopropan*, $C_{17}H_{16}O_2N_2$, F. 89° (A.). *Hydrochlorid*, $C_{17}H_{16}O_2N_2 \cdot HCl$, F. 170° (verd. HCl). — *1-p-Anisidino-3-phthalimidopropan*, $C_{18}H_{15}O_3N_2$, F. 97° (A.). *Hydrochlorid*, $C_{18}H_{15}O_3N_2 \cdot HCl$, F. 200° (verd. HCl). — *1-[3',4'-Dimethoxyanilino]-3-phthalimidopropan*, $C_{19}H_{20}O_4N_2$, F. 114° (A.). — *Bis-[γ-Phthalimidopropyl]-aminoveratrol*, $C_{30}H_{29}O_6N_3$, F. 148° (rotglänzende Kristalle aus viel absol. A.). — *N-Arylalkylendiamine*: Diese Verb. werden mit überschüssiger konz. HCl 12 Std. auf 130° (Einschlußrohr) erhitzt. Die wss. Lsg. der ausgeschiedenen Dihydrochloride wird nach Zugabe von Alkali ausgeäthert. Durch Neutralisation der Basen mit HCl gegen Lackmus oder o-Kresolsulfophthalein u. Eindampfen zur Trockene erhält man die Monohydrochloride. — *1-Anilino-2-aminoäthan*, $C_8H_{12}N_2$, Kp.₁₅ 143—145°. *Monohydrochlorid*, $C_8H_{12}N_2 \cdot HCl$, F. 205°. *Dihydrochlorid*, $C_8H_{12}N_2 \cdot 2HCl$, F. 187°. — *1-Methylanilino-2-aminoäthandihydrochlorid*, $C_9H_{14}N_2 \cdot 2HCl$, F. 205° (A.). — *1-Äthylanilino-2-aminoäthan*, $C_{10}H_{16}N_2$, Kp.₁₅ 134—135°. *Monohydrochlorid*, $C_{10}H_{16}N_2 \cdot HCl$, F. 201°. *Dihydrochlorid*, $C_{10}H_{16}N_2 \cdot 2HCl$, F. 237°. — *1-p-Toluidino-2-aminoäthan*, $C_9H_{14}N_2$, F. 110°. Kp.₁₅ 150°. *Monohydrochlorid*, $C_9H_{14}N_2 \cdot HCl$, F. 249°. — *1-o-Toluidino-2-aminoäthan*, $C_9H_{14}N_2$, Kp.₁₅ 157—160°. *Monohydrochlorid*, $C_9H_{14}N_2 \cdot HCl$, F. 200°. — *1-m-Toluidino-2-aminoäthan*, $C_9H_{14}N_2$, Kp.₂₈ 168°. *Monohydrochlorid*, $C_9H_{14}N_2 \cdot HCl$, F. 213°. — *1-Carvacrylamino-2-aminoäthan*, $C_{12}H_{20}N_2$, Kp._{0,95} 122—128°. *Monohydrochlorid*, $C_{12}H_{20}N_2 \cdot HCl$, F. 222°. — *1-p-Biphenylamino-2-aminoäthan*, $C_{14}H_{16}N_2$, F. 270° (W.). *Monohydrochlorid*, $C_{14}H_{16}N_2 \cdot HCl$, F. 284°. — *1-o-Biphenylamino-2-aminoäthan*, $C_{14}H_{16}N_2$, F. 69,5°, Kp._{1,15} 155—157°. *Monohydrochlorid*, $C_{14}H_{16}N_2 \cdot HCl$, F. 225°. — *1-p-Anisidino-2-aminoäthan*, $C_9H_{14}ON_2$, F. 64°. *Monohydrochlorid*, $C_9H_{14}ON_2 \cdot HCl$, F. 228° (W.). *Dihydrochlorid*, $C_9H_{14}ON_2 \cdot 2HCl$, F. 218° (95%ig. A.). *Pikrat*, F. 160°. — *1-Äthyl-p-anisidino-2-aminoäthan*, $C_{11}H_{18}ON_2$, F. 125° (Essigester-P.Ae.). *Dihydrochlorid*, $C_{11}H_{18}ON_2 \cdot 2HCl$, F. 189° (absol. A.). — *1-o-Anisidino-2-aminoäthandihydrochlorid*, $C_9H_{14}ON_2 \cdot HCl$, F. 206° (verd. A.). *Dihydrochlorid*, $C_9H_{14}ON_2 \cdot 2HCl$, F. 178° (absol. A.). — *1-m-Anisidino-2-aminoäthan*, $C_9H_{14}ON_2$, F. 45—46°, Kp.₂₄ 188°. *Monohydrochlorid*, $C_9H_{14}ON_2 \cdot HCl$, F. 184° (Nadeln aus absol. A.). *Dihydrochlorid*, $C_9H_{14}ON_2 \cdot 2HCl$, F. 163° (Zers.) (aus 95%ig. A.). *Pikrat*, F. 166° (W.). — *1-[3',4'-Dimethoxyanilino]-2-aminoäthan*, $C_{10}H_{16}O_2N_2$, Kp.₂₄ 212°. *Monohydrochlorid*, $C_{10}H_{16}O_2N_2 \cdot HCl$, F. 172° (absol. A.). *Dihydrochlorid*, $C_{10}H_{16}O_2N_2 \cdot 2HCl$, F. 192° (Zers.) (Prismen aus 90%ig. A.). *Pikrat*, F. 95—100°, Nadeln. — *1-p-Oxyanilino-2-aminoäthan*, $C_8H_{12}ON_2$, F. 115° (Essigester), Kp.₂₅ 230°. *Monohydrochlorid*, $C_8H_{12}ON_2 \cdot HCl$, F. 181° (Butanol). *Dihydrochlorid*, $C_8H_{12}ON_2 \cdot 2HCl$, F. 240—242° (Nadeln aus 90%ig. A.). — *p-Bis-[β-aminoäthyl]-aminophenoltrihydrochlorid*, $C_{16}H_{17}ON_3 \cdot 3HCl$, F. 227° (verd. A.). — *1-Äthyl-p-oxyanilino-2-aminoäthandihydrochlorid*, $C_{10}H_{16}ON_2 \cdot 2HCl$, F. 194° (A.). — *1-o-Oxyanilino-2-aminoäthandihydrochlorid*, $C_8H_{12}ON_2 \cdot 2HCl$, F. 165° (absol. A.). — *1-m-Oxyanilino-2-aminoäthan*, $C_8H_{12}ON_2$, F. 131° (Essigester). *Dihydrochlorid*, $C_8H_{12}ON_2 \cdot 2HCl$, F. 200° (95%ig. A.). *Pikrat*, F. 159° (W.). Bei der HCl-Hydrolyse von I bildet sich außerdem *Bis-[β-aminoäthyl]-rhodamin*. — *1-[3',4'-Dioxyanilino]-2-aminoäthandihydrochlorid*, $C_8H_{12}O_2N_2 \cdot 2HCl$, F. 212° (90%ig. A.). — *1-m-Nitranilino-2-aminoäthandihydrochlorid*, $C_8H_{11}O_2N_3 \cdot 2HCl$, F. 200°. — *1-m-Aminoanilino-2-aminoäthantrihydrochlorid*, $C_8H_{13}N_3 \cdot 3HCl$, F. 242° (A.), durch Red. vorst. Verb. mit $SnCl_2/HCl$. — *1-β-Naphthylamino-2-aminoäthandihydrochlorid*, $C_{12}H_{14}N_2 \cdot 2HCl$, F. 200° (A.). — *1-Anilino-3-aminopropan*, $C_9H_{14}N_2$, Kp.₁₇ 158°. — *1-p-Oxyanilino-3-aminopropandihydrochlorid*, $C_9H_{14}ON_2 \cdot 2HCl$, F. 250° (verd. A.). — *1-[3',4'-Dioxyanilino]-3-aminopropandihydrochlorid*, $C_9H_{14}O_2N_2 \cdot 2HCl$, F. 240° (verd. A.). — *1-o-Nitranilino-2-aminoäthan*, $C_8H_{11}O_2N_3$, Kp.₁₇ 205°, rotes Öl, durch lstd. Erhitzen von o-Chlornitrobenzol u. Äthylendiaminhydrat auf dem W.-Bad (neben 1,2-Bis-o-[nitroanilino]-äthan, $C_{14}H_{14}O_4N_4$, F. 191°). *Monohydrochlorid*, $C_8H_{11}O_2N_3 \cdot HCl$, F. 261° (gelbe Nadeln aus A.). — *1-o-Aminoanilino-2-aminoäthandihydrochlorid*, $C_8H_{13}N_3 \cdot 2HCl$, F. 212° (verd. A.). *Monohydrochlorid*, $C_8H_{13}N_3 \cdot HCl$, F. 233° (verd. A.). — *1-p-Nitranilino-2-aminoäthan*, $C_8H_{11}O_2N_3$, F. 144° (absol. A.), durch lstd. Erhitzen von p-Chlornitrobenzol u. Äthylendiaminhydrat auf 125—130°. — *1-p-Aminoanilino-2-aminoäthantrihydrochlorid*, $C_8H_{13}N_3 \cdot 3HCl$, F. 267—269° (verd. A. + Aceton). *Monohydrochlorid*, $C_8H_{13}N_3 \cdot HCl$, F. 195° (Blättchen aus verd. A.). — *Anilinoäthanol*, Kp.₁₈ 159—160°, aus 2 Molen Anilin + 1 Mol Äthylenoxyd + einer Spur W. (12 Std. Erhitzen auf 90° im Einschlußrohr); 70% (Ausbeute), neben 30% *Bis-[p-oxyäthyl]-anilin*, Kp.₁₈ 205—210°. — *1-Anilino-2-methylaminoäthan*, Kp.₁₈ 143—145°, n_D^{23} 1,561, D_4^{23} 1,0099; vorst. Verb. wird mit $SOCl_2$ in Chlf. chloriert u. dann mit einer 10%ig. benzol. Lsg. von CH_3NH_2 12 Std. auf 160° im Einschlußrohr erhitzt. *Monohydrochlorid*, $C_9H_{14}N_2 \cdot HCl$, F. 166° (Methyläthylketon + wenig A.). *Dihydrochlorid*, $C_9H_{14}N_2 \cdot 2HCl$, F. 171° (Methyläthylketon + A.). — *N-Arylalkylendiamine* mit tert. Aminogruppe:

1 Mol arom. Amin wird mit 1 Mol Diäthylaminochloräthan (Kp.₈₀ 80°) bzw. Diäthylaminochlorpropan (Kp.₄₀ 70°) 12 Std. auf 140° im Einschlußrohr erhitzt. 1-Anilino-2-diäthylaminoäthanhydrochlorid, F. 135° (A.). — Bis-[β-diäthylaminoäthyl]-anilin, C₁₈H₃₃N₃, Kp.₁₋₂ 151°. Dihydrochlorid, C₁₈H₃₃N₃·2HCl, F. 208—210°. — 1-Methyl-anilino-2-diäthylaminoäthan, C₁₃H₂₂N₂, Kp.₂₂ 190°. — 1-Äthylanilino-2-diäthylaminoäthan, C₁₄H₂₄N₂, Kp.₁₄ 152°. Monohydrochlorid, C₁₄H₂₄N₂·HCl, F. 114°. — 1-Isopropylanilino-2-diäthylaminoäthan, C₁₅H₂₆N₂, Kp.₁₃ 147—149°. Monohydrochlorid, C₁₅H₂₆N₂·HCl, F. 132°. — 1-p-Toluidino-2-diäthylaminoäthan, C₁₃H₂₂N₂, Kp.₂₀ 188°. — 1-Äthyl-p-toluidino-2-diäthylaminoäthan, C₁₅H₂₆N₂, Kp.₁₅ 160—163°. Monohydrochlorid, C₁₅H₂₆N₂·HCl, F. 110—111°. — 1-Äthyl-o-toluidino-2-diäthylaminoäthan, C₁₅H₂₆N₂, Kp.₂₂ 150—155°. Monohydrochlorid, C₁₅H₂₆N₂·HCl, F. 96°. — 1-m-Toluidino-2-diäthylaminoäthan, C₁₅H₂₆N₂, Kp.₂₀ 165—166°. Monohydrochlorid, C₁₅H₂₆N₂·HCl, F. 110—111°. — 1-p-Xylidino-2-äthylaminoäthan, C₁₄H₂₄N₂, Kp.₁₅ 171—172°. Monohydrochlorid, C₁₄H₂₄N₂·HCl, F. 168°. — 1-Äthyl-p-xylidino-2-äthylaminoäthan, C₁₆H₂₈N₂, Kp.₁₆ 147—150°. Monohydrochlorid, C₁₆H₂₈N₂·HCl, F. 137—139°. — 1-Äthyl-(asym.)-m-xylidino-2-diäthylaminoäthan, C₁₆H₂₈N₂, Kp.₁₅ 155—160°. Monohydrochlorid, C₁₆H₂₈N₂·HCl, F. 100°. — 1-Cumidino-2-diäthylaminoäthan, C₁₅H₂₆N₂, Kp.₁₅ 175—180°. Monohydrochlorid, C₁₅H₂₆N₂·HCl, F. 125°. — 1-Carvacrylamino-2-diäthylaminoäthan, C₁₆H₂₈N₂, Kp.₁₅ 180—190°. Monohydrochlorid, C₁₆H₂₈N₂·HCl, F. 153°. — Bis-[β-diäthylaminoäthyl]-carvacrylaminoamin, C₂₂H₄₁N₃, Kp.₁₋₁ 150—155°. Dihydrochlorid, C₂₂H₄₁N₃·2HCl, F. 173°. — Äthylcarvacrylamino-2-diäthylaminoäthan, C₁₈H₃₂N₂, Kp.₁₅ 167°. Monohydrochlorid, C₁₈H₃₂N₂·HCl, F. 106—107°. — 1-n-Butylcarvacrylamino-2-diäthylaminoäthan, C₂₀H₃₆N₂, Kp.₁₋₁ 135—140°. — 1-p-Biphenylamino-2-diäthylaminoäthan, C₁₈H₂₄N₂, Kp.₁ 190°. Monohydrochlorid, C₁₈H₂₄N₂·HCl, F. 138—139°. — 1-o-Biphenylamino-2-diäthylaminoäthan, C₁₈H₂₄N₂, Kp.₀₋₈₄ 152—155°. Monohydrochlorid, C₁₈H₂₄N₂·HCl, F. 125°. — 1-p-Anisidino-2-diäthylaminoäthan, C₁₃H₂₂ON₂, Kp.₁₈ 186—187°. Monohydrochlorid, C₁₃H₂₂ON₂·HCl, F. 129° (Methyläthylketon). — 1-Äthyl-p-anisidino-2-diäthylaminoäthan, C₁₅H₂₆ON₂, Kp.₂₄ 189—190°; n_D²³ 1,524; D₂₃ 0,9715. Monohydrochlorid, C₁₅H₂₆ON₂·HCl, F. 128° (Methyläthylketon). — 1-m-Anisidino-2-diäthylaminoäthan, C₁₅H₂₆ON₂, Kp.₂₇ 198°; n_D²⁴ 1,530; D₂₄ 0,9885. Monohydrochlorid, C₁₃H₂₂ON₂·HCl, F. 119° (Methylpropylketon). — 1-p-Oxyäthylanilino-2-diäthylaminoäthan, C₁₂H₂₀ON₂, Kp.₃₀ 200°. Dihydrochlorid, C₁₂H₂₀ON₂·2HCl, sehr hygroskopisch. Pikrat, C₁₈H₂₃O₈N₅, F. 179°. — 1-Äthyl-p-oxyäthylanilino-2-diäthylaminoäthandihydrochlorid, C₁₄H₂₄ON₂·2HCl, sehr hygroskopisch. — 1-m-Oxyäthylanilino-2-diäthylaminoäthan, C₁₅H₂₆ON₂, Kp.₃₀ 205°. Dihydrochlorid, C₁₂H₂₀ON₂·2HCl, sehr hygroskopisch. — 1-β-Naphthylamino-2-diäthylaminoäthan, C₁₄H₂₂N₂, Kp.₀₋₇ 165—167°. Monohydrochlorid, C₁₄H₂₂N₂·HCl, F. 143°. — 1-Carbazolyl-2-diäthylaminoäthan, C₁₈H₂₂N₂, Kp.₀₋₉ 160°, aus 1 Mol 9-β-Chloräthylcarbazol + 3 Molen (C₂H₅)₂NH bei 150°. — 2-Anilino-1-diäthylaminopropan, C₁₃H₂₂N₂, Kp.₁₄ 149°; n_D²³ 1,519; D₂₃ 0,9265. — 2-p-Anisidino-1-diäthylaminopropan, C₁₃H₂₂ON₂, Kp.₁₈ 184°; n_D²³ 1,522; D₂₃ 0,9717. — 2-m-Anisidino-1-diäthylaminopropan, C₁₄H₂₄ON₂, Kp.₁₆ 188°; n_D²³ 1,524; D₂₃ 0,9730. — 2-p-Oxyanilino-1-diäthylaminopropan, C₁₃H₂₂ON₂, Kp.₁₄ 192—194°. — 2-m-Oxyanilino-1-diäthylaminopropan, C₁₃H₂₂ON₂, Kp.₁₇ 195°. (Bull. Soc. chim. France, Mém. [5] 14. 827—38. Sept./Okt. 1947. Paris, Inst. Pasteur, Labor. de Chim. thérapeutique.) K. F. MÜLLER. 1310

W. F. von Oettingen, *Chemie des Xylidins*. 1. Mitt. Die physikalischen und chemischen Eigenschaften des Xylidins. Vom Xylidin kommen 6 Isomere vor: 2,3-Dimethylanilin (3-Amino-o-xylol, I), 3,4-Dimethylanilin (4-Amino-o-xylol, II), 3,5-Dimethylanilin (5-Amino-m-xylol, III), 2,6-Dimethylanilin (2-Amino-m-xylol, IV), 2,4-Dimethylanilin (4-Amino-m-xylol, V), 2,5-Dimethylanilin (2-Amino-p-xylol, VI). Außer II sind alle flüssig. I, II, V, VI sind sehr wenig wasserlöslich, I ist in A., II in PAe., I in Ae. löslich. I D₁₅ 0,991, II D₁₇ 1,076, III D₂₀ 0,972, IV D₁₅ 0,980, V D₁₈ 0,978, VI D₂₀ 0,979. I Kp.₇₋₃₅ 223°, II 224—226°, III 221—222°, IV 216—217°, V 213—214°, VI 215°. Xylidin wird durch Red. von Nitroxylolen erhalten, wobei 40—60% V u. 10—20% VI entstehen, die techn. am wichtigsten sind u. zur Herst. von Azofarbstoffen gebraucht werden. Behandlung von Rohxylidin mit HCl führt zur Kristallisation einer Mischung von V u. VI, die anderen Xylidine bleiben als Hydrochloride in Lösung. Durch Sulfonierung können V u. VI getrennt werden, da V-Sulfonsäure schwer, VI-Sulfonsäure leichter löslich ist. VI, mit Nitrosylschwefelsäure behandelt, gibt 2-Nitroso-p-xylol, mit Chlorbenzazid m-Chlorphenylharnstoff. V in verd. HCl gelöst u. bei 0° mit Nitrosegas gesätt. gibt nach Stehen u. anschließendem Erhitzen im W.-Bad während 1/2 Std. 6-Nitro-m-xylol. V gelöst in CCl₄ u. mit Chlorsulfonsäure behandelt gibt 1,3-Dimethyl-4-aminobenzol-5-sulfonsäure. Mit Azodicarbonylsäureestern verbindet sich V unter Bldg. eines Triazins, das durch eine Kette von 3 N-Atomen charakterisiert ist. (Nat. Inst. Health Bull. 1947. 1—3.) K. BÖHM. 1310

H. Bretschneider, *Über die Acetylierung von Adrenalin*. 1. Mitt. *über Studien auf dem Gebiete der Phenylalkanolamine*. Bei der Einw. von Essigsäureanhydrid u. Pyridin bei Zimmertemp. bildet sich aus Adrenalin das racem. Tetraacetyladrenalin (II), dessen Phenolacetylgruppe in alkal. Medium bes. leicht abspaltbar ist. II ist im Gegensatz zum freien Adrenalin bei einem Vakuum von 10^{-3} mm unzersetzt destillierbar. Bei der Dest. bei schlechterem Vakuum (5 mm) geht II unter Essigsäureabspaltung über in das 3.4-N-Triacetoxyphenylvinylmethylamin (III), das bei der Hydrierung mit Pd-Kohle β -[3.4-Diacetoxyphenyl]-acetylmethylaminoäthan (3.4-N-Triacetoxyepinin, IX) liefert. Unter verschied. Bedingungen, bes. bei der Acetylierung mit Essigsäureanhydrid ohne Pyridin, entsteht eine ungesätt. Verb. von F. 176—177°, die durch weitere Acetylierung in III übergeht u. die als das 3-Oxy-4-N-diacetoxyphenyl-N-methylvinylamin oder die stellungsisomere 3-N-Diacetoxy-4-oxy-Verb. (IV) angesehen wird. Verss., partiell am Sauerstoff acetylierte Derivv. des Adrenalins ohne weitere Veränderungen darzustellen, blieben ohne Erfolg. Adrenalinhydrochlorid gibt mit Acetylchlorid bei 50° 3.4-N-Tri-



bei Kochen mit Pyridin entsteht IV. Aus länger stehenden Umkristallisationsmutterlaugen aus Methanol-Essigester konnte ein Brenzcatechinderivat mit tief grüner FeCl₃-Rk. der Formel XI, ein Adrenalin-O-methylätherhydrochlorid, isoliert werden (vgl. ÖPPINGER u. VETTER, C. 1943. II. 1724).

Versuche: C₁₇H₂₁O₇N (II): 5,5 g Adrenalinbase in 30 cm³ absol. Pyridin mit 20 cm³ Essigsäureanhydrid bleiben 3 Tage kühl stehen. Bei 40° u. 1 mm Vakuum eindampfen, mit 10 cm³ W. bei 20° lösen, unter Kühlung mit 2,8 cm³ eiskalter HCl (1:1) versetzen. Reaktion kongosauer. Man sättigt die Lsg. mit festem (NH₄)₂SO₄ u. zieht 4mal mit 30 cm³ Bzl. aus. Die Bzl.-Auszüge werden mit angesäuertem gesätt. NaCl-Lsg., dann mit kalter, halbgesätt. KHCO₃-Lsg. ausgeschüttelt. Die Bicarbonatauszüge wurden mit NaCl gesätt. u. mit Bzl. ausgezogen. Die Bzl.-Lsg. hinterläßt beim Abdampfen bei 100° u. 1 mm Druck ein Harz. Nur das nach obiger Vorschrift gewonnene Harz ergibt Kristalle beim Umlösen aus A., CH₃OH oder Aceton + Aether. 10 g Rohprod., aus 10 cm³ absol. A. u. 40 cm³ A. ergeben 8,9 g Kristalle, Ausbeute 84%; rein aus Aceton-Ae., F. 103—105°. Destillierbar bei 10^{-3} mm u. 150—170° (Luftbad). — C₁₅H₁₇O₅N (III), aus vorst. rohem Acetylierungsprod. beim Destillieren bei 1 mm Druck, gelbes Öl, rein durch wiederholtes Umkristallisieren aus absol. CH₃OH u. absol. Ae., Kristalle, F. 110—112°. — C₁₅H₁₅O₅N (IX). Bei der Red. von III in Eisessig mit Pd-Kohle. Die Red.-Lsg. wird im Vakuum eingedampft u. bei 10^{-3} mm u. 160—170° (Luftbad) destilliert. Kristalle, F. 109—110°. Ident. mit dem durch Acetylieren von Epinin erhaltenen Prod. C₁₃H₁₅O₄N (IV) (?). Beim Acetylieren von Adrenalinbase in 3 Teilen Essigsäureanhydrid bei 70°, Eindampfen im Vakuum, Lösen in W., Übersättigen mit KHCO₃ u. Extrahieren mit Aether. Ae.-Extrakt dest. bei 2 mm Vakuum u. 190—220° (Luftbad). Rein aus Ae.-Aceton, Kristalle, F. 176—177°. Keine deutliche FeCl₃-Rk., unlösl. in 7%ig. HCl. Reagiert mit KMnO₄ in Aceton, gibt Braunfärbung mit Tetranitromethan in CHCl₃. — C₁₅H₁₇O₆N (VI): Beim 78std. Kochen von Adrenalinhydrochlorid mit Acetylchlorid oder beim Erhitzen von Adrenalinbase mit Essigsäureanhydrid auf 125—130°. Rein aus Aceton-Essigester, Kristalle, F. 112—114°, leicht lösl. in Aceton u. Eisessig, wenig lösl. in Alkoholen u. Essigester, schwer lösl. in Aether. — C₁₃H₁₇O₄NCl₂ (VII), aus Adrenalinbase u. Acetylchlorid bei kurzem Er-

acetyladrenalon (VI) unter Verdrängung der gebundenen HCl durch den Acetylrest, ein Vorgang, der in anderen Körperklassen schon bekannt ist (vgl. FRANSEN [1909.]). Bei kurzer Einw. von Acetylchlorid auf Adrenalinbase entsteht in etwa 25% Ausbeute das Hydrochlorid des 3.4-Diacetoxyphenyl-N-methylaminomethylchloromethans (VII) neben einem Harz, das bei der Acetylierung u. Dest. in III übergeht, u. einem nichtbas. Körper, dem die Konst. eines 3.4-N-Triacetoxyadrenalins (VIII) zerteilt wird. VII geht beim Behandeln mit Essigsäureanhydrid u. K-acetat in II über,

wärmen auf 50°, Abtreiben des Acetylchlorids bei 12 mm u. 50°, Aufnehmen des Eindampfrestes mit Aceton. Rein aus Methanol u. Essigester u. Einengen im Vakuum, F. 193°, leicht lösl. in W., gibt mit Pikrinsäure Fällung. Aus den Acetonmutterlaugen wird nach Lösen in W. u. Ausziehen mit Essigester bei kongosaurer Rk. ein nicht bas. Harz erhalten, das bei einem Vakuum von 1 mm destilliert, aus Essigester-Ae. u. Aceton-Ae. umkrist. sich als Verb. III erweist. Der vorst. erhaltene saure Anteil der Mutterlaugen wird mit festem KHCO₃ neutralisiert u. mit Essigester extrahiert. Der Extrakt hinterläßt beim Eindampfen ein Harz, das nach mehrmaliger Kristallisation aus Ae.-Aceton den F. 104—105° zeigt u. die Verb. VIII, C₁₅H₁₉O₆N, ist. VIII geht beim 2 $\frac{1}{2}$ std. Erhitzen mit Essigsäureanhydrid auf 90° u. anschließendem Destillieren bei 1 mm Druck u. 200° Badtemp. in III über. Gelbes Öl, aus Aceton-Ae. Kristalle, F. 96 bis 101°. (Mh. Chem. 76. 355—67. Mai 1947. Innsbruck, Univ., Pharmazeut.-Chem. Inst.)

HELD. 1320

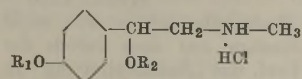
H. Bretschneider, über die partielle Acylierung der Hydroxylgruppe(n) von nicht tertiären Oxyphenyläthylamin-Derivaten. 2. Mitt. über Studien auf dem Gebiete der Phenylalkanolamine. (1. vgl. vorst. Ref.) Mit Hilfe des Verf. der „Salzacylierung“ in zweierlei Ausführung (Verf. A in fl. SO₂, Verf. B in der dem Acylchlorid entsprechenden, mit HCl-Gas gesätt. Säure) werden eine Reihe von Phenyläthylamin-Deriv. (Typ 1 mit nur einer alkoh. OH-Gruppe in der Seitenkette, Typ 2 mit nur einer oder zwei phenol. OH-Gruppen, Typ 3 mit alkoh. Seitenkettenhydroxyl u. phenol. OH-Gruppen) acyliert. Die partielle O-Acylierung gelang bei Typ 1 glatt nach Verf. A u. B, ebenso wurden bei Typ 2 nach dem Verf. B die gesuchten O-Acyilverbb. erhalten. Bei Verb. vom Typ 3 wurde nach Verf. A u. B n. O-Acylierung erzielt, bei zur Seitenkette 3ständigem phenol. Hydroxyl u. bei zur Seitenkette 4- oder 3,4ständigem phenol. Hydroxylgruppen, falls diese bereits acyliert sind. Sind jedoch die 3- oder 3,4ständigen phenol. Kernhydroxyle des Phenylalkanolamins nicht verestert oder methyliert, so wird unter den Bedingungen der Salzacylierung Ersatz des Seitenkettenhydroxyls durch Cl beobachtet. Eingehende Angaben über die physikal. Konstanten, die Acylierungsbedingungen u. erzielten Ausbeuten, die durchweg sehr hoch liegen, sind an 18 Beispielen tabellar. aufgeführt.

Versuche: *O*-Acetyl-*l*-ephedrinhydrochlorid, C₁₂H₁₈O₂NCl (Beispiel für die Salzacylierung nach Verf. A.), 10,1 g *l*-Ephedrinhydrochlorid, 30 cm³ fl. SO₂, 4 cm³ reines Acetylchlorid, 21 Std. im Kältegemisch stehen lassen, bei 30° u. 10 mm Druck eindampfen, gut trocknen über KOH. Rk.-Prod. verreiben mit 20 cm³ eiskaltem Essigester u. filtrieren; (Ausbeute) 12,3 g, F. 167—170°. Lösen in 19 cm³ CH₃OH, Filtrieren, im Vakuum bei Zimmertemp. bis zur beginnenden Kristallisation einengen, mit 75 cm³ Essigester versetzen, Kristalle, F. 168—170°; 86%; [α]_D²³—45°. Aus der wss. Lsg. des Hydrochlorids wird mit K₂CO₃ u. Ausäthern die freie Acetylbase erhalten; Kristalle, F. 83°. — *O*-Acetyl-*d*-pseudoephedrinhydrochlorid: Erhalten, wie Vorst. beschrieben. Der Eindampfreist wird hier mit 2 cm³ absol. A. verrieben u. mit Ae. ausgefällt; 91%; Kristalle, F. 185°, [α]_D²³+97°. Die freie Acetylbase wird aus der wss. Lsg. des Hydrochlorids mit K₂CO₃ u. Ausziehen mit Chlf. erhalten. Rein aus Ae., Kristalle, F. 97°. — Beispiele für die Salzacylierung nach Verf. B: *Rac. O*-Acetylephedrinhydrochlorid: Aus *rac.* Ephedrinhydrochlorid u. Acetylchlorid in mit HCl-Gase gesätt. Eisessig beim Stehen über Nacht. Abdampfen des Acetylchlorids im Vakuum, absaugen, waschen mit kaltem Essigester u. Ae.; 89%; Kristalle, rein aus Methanol, F. 214°. — *Diessigester des 3,4-Dioxyphenylmethylaminoäthanhydrochlorids*: Aus Epinin-Base in mit HCl-Gas gesätt. Eisessig u. Acetylchlorid beim kurzen Erwärmen auf 70° u. Stehen über Nacht, Eindampfen im Vakuum, Aufnehmen in Aceton u. Füllen mit Ae.; 84%; rein aus Aceton, F. 142°. — *Essigester des Methylamino-3-oxyacetophenonhydrochlorids*. Aus 50 g Methylamino-3-oxyacetophenonhydrochlorid in 150 cm³ mit HCl-Gas gesätt. Eisessig mit 150 cm³ Acetylchlorid durch 3std. Erwärmen auf 70° u. Stehen über Nacht. Einengen im Vakuum bei 50° bis zur Kristallisation, absaugen, waschen mit kaltem Essigester u. Ae.; 43 g; Kristalle, rein aus 80%ig. A., F. 214°. — *Diessigester des Methylamino-3,4-dioxyacetophenonhydrochlorids*. Aus 3,4-Dioxyacetophenonhydrochlorid, wie vorst. beschrieben, durch $\frac{3}{4}$ std. Erhitzen auf dem W.-Bad u. Stehen über Nacht. Aufnehmen des Eindampfrestes mit Aceton, 11,8 g Kristalle, rein aus 15 cm³ CH₃OH u. 60 cm³ Essigester u. Einengen im Vakuum; 67%; F. 175°. — *Dipropionsäureester des Methylamino-3,4-dioxyacetophenonhydrochlorids*. Aus diesem (20 g) in 60 cm³ mit HCl-Gas gesätt. Propionsäure u. 60 cm³ Propionylchlorid im Glasautoklaven bei 100°, $\frac{1}{4}$ Std. Eindampfen bei 15 mm u. 70°, Aufnehmen in Aceton, rein aus Chlf.-Aceton, Kristalle, F. 180°; 52%. — *Diessigester des Isopropylamino-3,4-dioxyacetophenonhydrochlorids*. Die Isopropyl-3,4-dioxyacetophenon-Base wurde aus dem Sulfat durch Lösen in W., Überschichten mit Bzl. u. Versetzen mit NaHCO₃ dargestellt, F. 173°. 20 g der Keto-

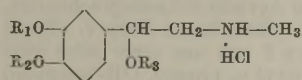
base anrühren in 28 cm³ mit HCl-Gas gesätt. Eisessig u. 12 cm³ reinem Eisessig. Zugabe von 20 cm³ Acetylchlorid, rühren 4 Std. bei 70°. Klare Lsg. ohne Eisenchloridrk.; Abtreiben des Acetylchlorids bei 15 mm u. 60° bis zur Kristallisation, rein aus 95%ig. A.; 83%; Kristalle, F. 208°. — *Essigester des rac. Methylaminomethyl-3-oxypheylcarbinolhydrochlorids*: Aus der rac. Methylaminomethyl-3-oxypheylcarbinol-Base mit Acetylchlorid in mit HCl-Gas gesätt. Eisessig beim kurzen Schütteln u. Stehen über Nacht, Einengen im Vakuum, Ausfällen mit Ae., rein durch zweimalige Kristallisation aus Aceton, Kristalle, F. 122° (unscharf); 80%. (Mh. Chem. 76. 368—80. Mai 1947.)

HELD. 1320

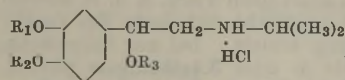
H. Bretschneider, Über die Reduktion O-acylierter Oxyphenylalkanonamin-Salze zu den entsprechenden Carbinolen und die weitere Acylierung derselben. 3. Mitt. über Studien auf dem Gebiete der Phenylalkanolamine. (2. vgl. vorst. Ref.; 4. vgl. C. 1948.



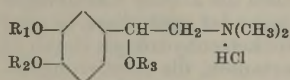
I: R₁=R₂=H (Sympatol)
Ia: R₁=CH₃CO, R₂=H
Ia/2: R₁=R₂=CH₃CO



II: R₁=R₂=R₃=H (Adrenalin)
IIa: R₁=R₂=CH₃CO, R₃=H
IIa/2: R₁=R₂=R₃=CH₃CO
IIb: R₁=R₂=CH₃CH₂CO, R₃=H
IIb/2: R₁=R₂=R₃=CH₃CH₂CO



III: R₁=R₂=R₃=H (Aludrin)
IIIa: R₁=R₂=CH₃CO, R₃=H
IIIa/2: R₁=R₂=R₃=CH₃CO
IIIb: R₁=R₂=CH₃CH₂CO, R₃=H
IIIb/2: R₁=R₂=R₃=CH₃CH₂CO



IV: R₁=R₂=R₃=H (Metadren)
IVa: R₁=R₂=CH₃·CH₂·CO, R₃=H
IVa/2: R₁=R₂=R₃=CH₃CH₂CO

dargestellt. Infolge der Unbeständigkeit der freien Basen der veresterten Aminoketone u. Aminocarbinole müssen alle Maßnahmen zur Reinigung u. Identifizierung der Rk.-Prodd. an den Hydrochloriden vorgenommen werden. Die genauen Rk.-Bedingungen werden angegeben.

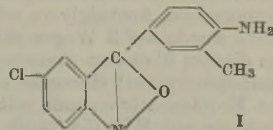
Versuche: C₁₁H₁₆O₃NCl (Ia): Aus Methylamino-4-acetoxyacetophenonhydrochlorid (vgl. 2. Mitt.) durch Hydrieren mit Pd-Kohle in W. bei 80°, Eindampfen der Rk.-Lsg. bei 50° u. 10 mm, Aufnehmen in Aceton, Kristalle, F. 142°; (Ausbeute) 90%. — C₁₃H₁₈O₄NCl (Ia/2): Aus Vorst. durch Behandeln mit HCl-gesätt. Eisessig u. Acetylchlorid bei Zimmertemp. u. Eindampfen des Rk.-Gemisches bei 60° u. 18 mm, Kristalle aus Aceton-Ae.-Gemisch; 97%; F. 153—158°. — C₁₅H₁₈O₅NCl (IIa): aus Methylamino-3,4-diacetoxyacetophenonhydrochlorid (vgl. 2. Mitt.) durch Red. mit Pd-Kohle in W. bei 50—70°, Eindampfen der Rk.-Lsg. im Vakuum, Tafeln aus A.; 56%; F. 166°. — C₁₅H₂₀O₆NCl (IIa/2): Beim Behandeln von IIa in mit HCl gesätt. Eisessig u. Acetylchlorid bei Zimmertemp., Eindampfen des Rk.-Gemisches bei 50° (Vakuum), Lösen des Rückstandes in Aceton u. Fällen mit Ae., Kristalle aus CHCl₃; 95%; F. 174°. — C₁₅H₂₂O₅NCl (IIb): aus Methylamino-3,4-dipropoxyacetophenonhydrochlorid (vgl. 2. Mitt.) beim Hydrieren mit Pd-Kohle in W. bei Zimmertemp. u. Eindampfen des Rk.-Gemisches, Kristalle aus Aceton, F. 147°; 64%. — C₁₈H₂₆O₆NCl (IIb/2): Aus Vorst. beim Behandeln mit Propionylchlorid in mit gasförmiger HCl gesätt. Propionsäure bei Zimmertemp., Eindampfen im Vakuum (1 mm) u. Aufnehmen des Rückstandes in A., Kristalle aus Aceton/Ae., F. 128°; 77%. — C₁₅H₂₂O₅NCl (IIIa): Aus Isopropylamino-3,4-diacetoxyacetophenonhydrochlorid (vgl. 2. Mitt.) beim Hydrieren mit Pd-Kohle in wss. Methanol bei wenig erhöhter Temp., Eindampfen des Rk.-Gemisches bei niedriger Temp., Kristalle aus A.-Methanalgemisch, F. 198°. — C₁₇H₂₄O₆NCl (IIIa/2): Aus Vorst. beim Behandeln mit Acetylchlorid in mit gasförmiger HCl gesätt. Eisessig bei Zimmertemp., Eindampfen des Rk.-Gemisches (wie vorst. beschrieben), Aufnehmen in heißem Aceton u. Ausfällen mit Ae., Kristalle aus Aceton-Ae.-Gemisch (1:3), F. 147—150°; bei einem anderen Vers.: Kristalle aus Methanol-Aceton-Gemisch durch Ausfällen mit Ae., F. 183°. — C₁₇H₂₆O₅NCl (IIIb): Aus Isopropylamino-3,4-dipropoxyacetophenonhydrochlorid (vgl. 2. Mitt.) beim Hydrieren mit Pd-Kohle in verd. Methanol, wobei infolge von Kontaktgiften erst bei Erneuerung des Katalysators Rk. bei 80° eintritt. Das Rk.-Gemisch wird schonend eingedampft, in Aceton aufgenommen u. mit Ae. gefällt. Kristalle, F. 112°; 80%; aus Essigester F. 117°; 60%. — C₂₀H₁₃O₆NCl (IIIb/2): Aus Vorst. beim Behandeln mit Propionylchlorid in mit gasförmiger HCl gesätt. Propionsäure bei Zimmertemp., Eindampfen des Rk.-Gemisches u. Aufnehmen in Ae.-Aceton, Kristalle, F. 119°; die

E. 2333.) Eine Reihe von nach den Angaben der 2. Mitt. dargestellten veresterten Oxyphenylalkanonaminsalzen wurden katalyt. zu den Phenolacylderivv. einiger bekannter, therapeut. wichtiger Oxyphenylalkanolamin-derivv. (wie Lympatol, Adrenalin u. Aludrin) reduziert u. durch weitere Acylierung des Seitenkettenhydroxyls die entsprechenden Dibzw. Tri-O-acylderivv.

so erhaltene Schmelze erstarrt wieder bei 130° u. zeigt dann F. 148°. Bei einem zweiten Vers. entstand sofort die hochschmelzende Modifikation mit F. 152° im KOFLER-Apparat. — C₁₆H₂₄O₅NCl (IVa): wie bei IIIb. Aus Dimethylamino-3,4-dipropoxyacetophenonhydrochlorid (vgl. 2. Mitt.) beim Hydrieren mit Pd-Kohle in verd. Methanol wie bei IIIb u. Aufarbeiten wie dort. Kristalle aus Aceton, F. 132°; 67%. — C₁₉H₂₈O₆NCl (IVa/2): Aus Vorst. beim Behandeln mit Propionylchlorid in Propionsäure ohne HCl-Gas bei Zimmertemp. 12 Std. lang, Eindampfen im Vakuum zum Sirup u. Verreiben mit Ae.; Kristalle aus Aceton, F. 134°; 94%. (Mh. Chem. 77. 385—97. S.-B. österr. Akad. Wiss., math.-naturwiss. Kl., Abt. IIb 156. 385—97. 1947.) HELD. 1320

S. Secareanu und Al. Silberg, *Die Kondensation von o-Nitrobenzaldehyd mit aromatischen Aminen*. Bei der Kondensation von o-Nitrobenzaldehyd mit o-Toluidin entsteht 4'-Amino-3'-methylphenyl-5-chloranthranil (I); es bildet ein Acetyl- u. ein Benzoylderiv. u. geht bei der Red. über in 2,4'-Diamino-5-chlor-3'-methylbenzophenon.

Versuche: 4'-Amino-3'-methylphenyl-5-chloranthranil (I), F. 174° (75%ig. Essigsäure), aus o-Nitrobenzaldehyd u. o-Toluidin in Eisessig, 1 Woche im Dunkeln, kurzes Aufkochen mit konz. HCl u. A. u. Zers. des Hydrochlorids mit NH₃. Gelb. Acetylderiv., F. 223° (A.). Benzoylderiv., F. 232° (A.). — 2,4'-Diamino-5-chlor-3'-methylbenzophenon, F. 146—147° (wss. A.), aus I u. Zn-Staub in wss. A. in Ggw. von CaCl₂, 2 Std. unter Rückfluß. Gelb. — 4'-p-Acetylamino-Benzolsulfonaminophenylanthranil, F. 248—249°, aus Aminophenylanthranil u. p-Acetylamino-Benzolsulfochlorid in Pyridin, 2 Tage. — p-Acetylamino-Benzolsulfonaminophenyl-5-chloranthranil, F. 272°, analog vorst. Verbindung. (Bull. Sect. sci. Acad. roum. 30. 75—80. 1947. Sept Cluj, Univ., Labor. Chim. Med.)



I

WALTER SIMON. 1340

Hans von Euler, Hans Hasselquist und Marie Jaarma, *Salicylsäure- und Sulfonamid-derivate*. 2. Mitt. (1. vgl. Ark. Kem., Mineralog. Geol., Ser. A 24. [1947.] Nr. 9. 1.) Vff. haben Derivv. der 5-Aminosalicylsäure (I) an Streptokokken geprüft u. mit der Wrkg. der 4-Aminosalicylsäure, die bei der Tuberkulosebehandlung eine Rolle spielt, verglichen. Die Verb. wurden an Proteus vulg. u. an Streptococcus haem. z. T. nephelometr., z. T. auf Blutagarplatten auf ihre Wrkg. untersucht.

Versuche: 5-Aminosalicylsäure (I) wurde durch Red. von 5-Nitrosalicylsäure (Ark. Kem., Mineralog. Geol., Ser. A 24. [1947.] Nr. 9. 1.) mit SnCl₂ hergestellt. Die Verb. nimmt in schwach alkal. Lsg. sehr leicht Sauerstoff auf; Kaliumsulfat in wss. Lsg. bei 60° gibt ein Prod., das größtenteils in siedendem Eisessig ungelöst bleibt. Durch Umfällen wurden schwarzviolette Nadeln vom F. über 350° erhalten, die sich in konz. H₂SO₄ mit rotvioletter Farbe, in Alkalien mit dunkelroter Farbe lösen; der hohe F. deutet wohl auf einen höhermol. Komplex hin, nach der Analyse besitzt die Verb. die Zus. C₇H₇O₄N. — Aus 5-Aminosalicylsäureäthylester wurde durch Oxydation mit Ag₂O in Bzl. eine Verb. der Zus. C₉H₉O₄N erhalten, welche die LIEBERMANNSCHE Rk. zeigt. — Die Einw. von BrCN auf I gibt zwei Prodd. (vgl. auch 1. Mitt.); durch warme HCl erhält man aus dem Einw.-Prod. die Carbaminosalicylsäure, C₈H₈O₃N₂, F. 254°; mit 1 u. 2 mg ist sie unwirksam. — 5-Acetylcarbaminoacetylsalicylsäure, C₁₂H₁₂O₆N₂. Aus vorst. Verb. u. Essigsäureanhydrid, lösl. in Aceton, Methanol u. A., unlösl. in W. u. Ae., F. 221°. — 5-Aminosalicylsäureglykolsäurehydrochlorid, C₉H₁₀O₆NCl. I wird mit Glykokoll bei 85° mit HCl-Gas behandelt, es trat Lsg. ein u. später Abscheidung einer halbtesten M.; aus W. F. 212—212,5°. Leicht lösl. in Methanol, A., schwer in Aceton, unlösl. in Bzl. u. Ae. FeCl₃-Lsg. wird braunrot gefärbt; unwirksam mit 2 mg. Acetylverb., C₁₃H₁₃O₇N. Aus verd. Essigsäure, F. 105—106°; mit FeCl₃ keine Farbreaktion. — 3,5-Dinitrosalicylsäure-β-chloräthylester, C₉H₇O₇N₂Cl. Aus Salicylsäure-β-chloräthylester, gelöst in wenig W. u. konz. HNO₃; das entstandene Öl wird durch Waschen mit W. fest; aus A. schwach gelbe Blättchen, F. 88—89°; unlösl. in W. u. PAe., leicht lösl. in Bzl., Eisessig, FeCl₃ färbt die alkoh. Lsg. orangefrot. Aus der Mutterlauge der Verb. wurde der bisher unbekannte 3-Nitrosalicylsäure-β-chloräthylester, C₉H₇O₆NCl, F. 92 bis 93°, isoliert. — Salicylsäuresulfochlorid, Darst. nach DRP 264 786; C. 1913. II. 1350. — Salicylsäuresulfonamindin, C₈H₉O₂N₃S. Aus Guanidincarbonat in Methanol + verd. HCl u. kurzes Aufkochen mit vorst. Verb.; aus Eisessig, F. 245—245,5°; die alkoh. Lsg. wird durch FeCl₃ rotviolett gefärbt. Mit 1 u. 2 mg schwach wirksam. (Ark. Kem., Mineralog. Geol., Ser. A 24. Nr. 19. 1—12. 17/9. 1947. Stockholm, Univ., Vitamin-Inst. u. Inst. f. organ.-chem. Forschung.) ROTHMANN. 1350

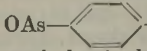
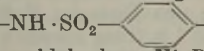
Roger M. Herriott, *Identifizierung des Monojodtyrosins aus jodiertem Pepsin*. Vff. berichtete (vgl. C. 1943. II. 1013) über die Isolierung von l-Monojodtyrosin (I) aus dem alkal. Hydrolysat eines leicht jodierten Pepsins. HARRINGTON u. PITT RIVERS (vgl. C. 1945.

II. 1164) haben I synthet. hergestellt u. andere Eigg. ermittelt als Verfasser. Zur Überprüfung der Differenzen wurde I nochmals hergestellt u. mit dem von HARRINGTON hergestellten Prod. (Ia) verglichen. Vf. bestimmte die UV-Absorptionsspektren, die pk-Werte der Phenolgruppe (8,2 für I u. Ia), die Löslichkeit, die Farbkr. mit HNO₂-NH₃ u. die Menge des Monojodtyrosins im Hydrolysat des jodierten Pepsins u. fand für I u. Ia fast ident. Werte, so daß kein Zweifel zu bestehen scheint, daß I 3-Jodtyrosin darstellt. (J. gen. Physiol. 31. 19—26. Sept. 1947. Princeton, N. J., Labor. of the Rockefeller Inst. for Med. Res.) H. P. FIEDLER. 1350

W. Charles Evans und Norman Walker, Die Synthese von α -Amino- γ -[p-oxyphenyl]-buttersäure, einem Homologen des Tyrosins. p-Methoxyphenylacetaldehyd konnte mit Hippursäure, Acetylglycin oder Hydantoin nicht kondensiert werden. Die gewünschte Säure wurde auf 2 Wegen erhalten: I aus Anisaldehyd wurde mit SnCl₂ zu II red. u. aus diesem über das Aminocyanhydrin die Säure erhalten. Der 2. Weg ging von 2-[p-Aminophenyl]-äthylbromid aus über das Diazoniumsalz u. das Phenol, aus dem über das Kondensationsprod. mit dem Na-Salz des Benzamidomalonesters durch dessen Spaltung mit HBr die Säure erhalten wurde. Das Verh. dieser Säure gegenüber Tyrosinase soll untersucht werden, wobei Vf. hoffen, zu Chinolinderivv. zu gelangen.

Versuche (FF. uncorr.): p-Methoxyphenylpropionitril (I), durch Kochen von p-Methoxypropionamid mit P₂O₅ in Xylol. Kp.₁₃ 160—165°; 50% (Ausbeute). — p-Methoxyphenylpropionaldehyd (II), aus 5 g des vorigen mit 10 g SnCl₂ in 25 cm³ Ae. u. HCl-Gas. Kp.₁₅ 130—135°; 90%. — Semicarbazon, C₁₁H₁₅O₂N₂, aus Bzl. F. 140—142°. — α -Amino- γ -[p-methoxyphenyl]-buttersäure, aus 4,5 g des vorigen mit 0,9 g NH₃ (D. 0,88) u. 1,4 g HCN u. Spaltung mit H₂SO₄. Aus wss. A., F. 245—246°; 35%. — α -Amino- γ -[p-oxyphenyl]-buttersäure, C₁₀H₁₂O₂N₂, aus 5 g des vorigen mit 5 g rotem P, 25 cm³ HJ (D. 1,7) u. 25 cm³ Acetanhydrd. Zweimal aus W., F. 265°; 1,5 g. — p-[2-Bromäthyl]-aminilhydrochlorid, durch Eintragen von 10 g 2-[p-Nitrophenyl]-äthylbromid (aus dem entspr. Äthanol) in 40 g SnCl₂ u. 100 cm³ konz. HCl. Aus W., F. 211° (Zers.); 7,75 g. — p-[2-Bromäthyl]-phenol, durch Diazotieren von 10 g Hydrochlorid in 100 cm³ W. u. 20 cm³ 20%ig. H₂SO₄ mit 3,5 g NaNO₂ in 20 cm³ W. bei 55°. Kp.₁₂ 150—155°; 2,3 g. — α -Amino- γ -[p-oxyphenyl]-buttersäure, aus 2,3 g des vorigen mit 2,8 g Benzamidomalonester, 0,25 g Na u. 50 cm³ absol. A. u. Spaltung des erhaltenen 2-[p-Oxyphenyl]-äthylbenzamidomalonesters (3 g) mit 20 cm³ 48%ig. HBr. Aus wss. A. F. u. MischF. 265° (Zers.); 0,17 g. (J. chem. Soc. [London] 1947. 1571—73. Dez. Aberystwyth, Univ. Coll., Biochem. Sect., Dep. of Animal Health.) BÜTSCHE. 1350

Gilm Kamai, Die Einwirkung von Tetrachlorkohlenstoff auf die Ester der phosphorigen Säure und der Phenylphosphonsäure. (Vgl. C. 1946. I. 448.) Durch Rk. von Trialkylphosphiten mit CCl₄ unter gelindem Erwärmen erhält Vf. eine Reihe von Trichlormethylphosphonsäureestern: (RO)₃P + CCl₄ → CCl₃·PO(OR)₂ + RCl. Analog reagieren Phenylphosphonsäureester mit CCl₄ (bereits bei Zimmer-temp.) unter Bldg. von Phenyltrichlormethylphosphonsäureestern (I). Mit Chlf. an Stelle CCl₄ wurden keine Reaktionsprod. erhalten. Folgende Ester der Trichlormethylphosphonsäure, Cl₃C·PO(OR)₂, wurden dargestellt: R = CH₃, Kp.₇₋₁₀ 110—112°; D.₀ 1,4840; n_D 1,4580. R = C₂H₅, Kp.₇₋₁₀ 122—123°; D.₀ 1,3829; n_D 1,4585. R = C₃H₇, Kp.₇₋₁₀ 136—138°; D.₀ 1,1719; n_D 1,4552. R = n-Propyl, Kp.₇₋₁₀ 145—146°; D.₀ 1,2603; n_D 1,4582. R = Isopropyl, Kp.₇₋₁₀ 127—130°; D.₀ 1,2350; n_D 1,4478. R = n-Butyl, Kp.₇₋₁₀ 145—146°; D.₀ 1,1814; n_D 1,4521. R = Isobutyl, Kp.₇₋₁₀ 144—145°; D.₀ 1,2114; n_D 1,4487. — Folgende Ester der allg. Formel I: R = CH₃, F. 108°. R = C₂H₅, F. 79°. Kp.₁ 147—148°. R = n-Propyl, Kp.₁ 150—152°; D.₀ 1,3078; n_D 1,4945. R = Isobutyl, Kp.₁ 155—156°; D.₀ 1,2861; n_D 1,4993. (Доклады Академии Наук СССР [Ber. Akad. Wiss. UdSSR] [N. S.] 55. 223—25. 21/1. 1947. Kasan, Chem. Inst. der Zweigstelle der Akad. der Wiss. der UdSSR.) FROELICH. 1380

Pallavur Parasuramiyer Krishnan, Balkrishna Harihar Iyer und Praphulla Chandra Guha, Organoarsenverbindungen. 3. Mitt. Sulfanilamido-N¹-phenylarsonsäuren. (2. vgl. J. Indian chem. Soc. 24. [1947.] 289.) p-Acetaminobenzolsulfonylchlorid (I) reagiert mit p-Arsanilsäure (II) in Ggw. von Na₂CO₃ zu N⁴-Acetylsulfanilamido-N¹-phenyl-4'-arsonsäure (III). Nach Verseifung der Acetylgruppe kondensiert das freie Amin (OH)₂. OAs——NH-SO₂——NHCOCH₃ (III) leicht mit Benzaldehyd oder p-Dimethylaminobenzaldehyd zu N⁴-Benzylidensulfanilamido-N¹-phenyl-4'-arsonsäure bzw. N⁴-p-Dimethylaminobenzylidensulfanilamido-N¹-phenyl-4'-arsonsäure. Die Umsetzung von I mit 4-Amino-3-methylphenylarsonsäure verläuft analog.

Versuche: N⁴-Acetylsulfanilamido-N¹-phenyl-4'-arsonsäure (III), C₁₄H₁₅O₆N₂SA_s, 5,76 g Na-Salz von p-Arsanilsäure (I), 24 cm³ W., 1,25 g Na₂CO₃ setzt man mit 5,6 g

p-Acetaminobenzolsulfonfylchlorid um; 5,8 g (Ausbeute). — Na- u. Ba-Salz werden dargestellt. — *Sulfanilamidol-N¹-phenyl-4'-arsonsäure*, C₁₂H₁₃O₅N₂SAs, durch Verseifung vorst. Verb. mit 15%_{ig}. HCl; Na- u. Ba-Salz werden gebildet. — *N⁴-Benzylidensulfanilamidol-N¹-phenyl-4'-arsonsäure*, C₁₉H₁₇O₅N₂SAs, aus 2 g vorst. Verb. u. 0,60 g Benzaldehyd 2 Std. auf 140—150°; 1,8 g. — *N⁴-p-Dimethylaminobenzylidensulfanilamidol-N¹-phenyl-4'-arsonsäure*, C₂₁H₂₂O₅N₃SAs. — *N⁴-acetylsulfanilamidol-2'-methylphenyl-4'-arsonsäures Na*, C₁₅H₁₆O₆N₂SAsNa, aus 2,5 g 4-amino-3-methylphenylarsonphenyl Na in 10 cm³ W., 1,1 g Na₂CO₃ u. 2,3 g I; 2,4 g. — Die As-Bestimmungen werden nach ROBERTSON (J. Amer. chem. Soc. **43**. [1921.] 182) ausgeführt. Die F. aller Arsonsäuren sind unscharf. (J. Indian chem. Soc. **24**. 433—36. Nov. 1947. Bangalore, Indian Inst. of Sci., Dep. of Pure and Appl. Chem., Org. Chem. Labor.) WOLLWEBER. 1380

J. I. Harris, S. T. Bowden und W. J. Jones, Darstellung und Eigenschaften von Triarylstibinen. Durch GRIGNARD-Rkk. werden aus Arylmagnesiumhalogeniden u. SbCl₃ (I) die entsprechenden Triarylstibine dargestellt, ebenso das Tri-β-naphthylstibin. Der Einfl. verschied. Substituenten am Benzolkern wie Methoxy, Äthoxy, Phenoxy, Cl u. Br werden untersucht u. keine besonderen Unterschiede in der Reaktionsfähigkeit festgestellt u. die therm. Stabilität der Triarylstibine in N₂ u. O₂-Atmosphäre gemessen. Die Dihalogenide der Triarylstibine der allg. Formel Ar₃SbX₂ (X = Halogen) werden mit CuCl₂, Br oder J aus den Triarylstibinen gebildet, ebenso die Additionsverb. mit HgCl₂.

Versuche: Aus 1 Mol o-Anisyl-MgBr u. I entsteht *Tri-o-anisylstibin*, (CH₃OC₆H₄)₃Sb (II), glänzende Blättchen, F. 189°; Zers.-Temp. in N₂ u. O₂ 200°. — *II-Dichlorid*, (CH₃OC₆H₄)₃SbCl₂, Kristalle, F. 237—238°. — *II-Dibromid*, (CH₃OC₆H₄)₃SbBr₂, glänzende Kristalle, F. 225—226°. — *II-Dijodid*, (CH₃OC₆H₄)₃SbJ₂, gelbe Substanz, F. 141—142° (Zers.). — *II-Mercurichlorid*, (CH₃OC₆H₄)₃Sb·HgCl₂, weiße Substanz, F. 160—161°. — *Di-o-anisylstibinchlorid*, (CH₃OC₆H₄)₂SbCl, Blättchen, F. 116—117°. — Aus I u. m-Anisyl-MgJ wird *Tri-m-anisylstibin*, (CH₃OC₆H₄)₃Sb (III), F. 88,5—89°; Zers.-Temp. in N₂ 258°, in O₂ 260°. — *III-Dichlorid*, (CH₃OC₆H₄)₃SbCl₂, F. 81,5—82,5°. — *III-Dibromid*, (CH₃OC₆H₄)₃SbBr₂, blaßgelbe Nadeln, F. 74,5—75,5°. — *III-Dijodid*, (CH₃OC₆H₄)₃SbJ₂, blaßgelbe Blättchen, F. 99,5—100°. — *III-Mercurichlorid*, (CH₃OC₆H₄)₃Sb·HgCl₂, F. 180° (Zers.). — Aus I u. o-Phenetyl-MgBr entsteht *Tri-o-phenetylstibin*, (C₂H₅OC₆H₄)₃Sb (IV), Nadeln, F. 123,5—123,8°; Zers.-Temp. in N₂ 200°, in O₂ 205°. — *IV-Dichlorid*, (C₂H₅OC₆H₄)₃SbCl₂, F. 231—232° (Zers.). — *IV-Dibromid*, (C₂H₅OC₆H₄)₃SbBr₂, hellgelbe Blättchen, F. 237—238° (Zers.). — *IV-Dijodid*, (C₂H₅OC₆H₄)₃SbJ₂, hellgelbe Blättchen, F. 143° (Zers.). — *IV-Mercurichlorid*, (C₂H₅OC₆H₄)₃Sb·HgCl₂, F. 170,9°. — *Tris-[p-phenoxyphenyl]-stibin*, (C₆H₅OC₆H₄)₃Sb (V), F. 157°; Zers.-Temp. in N₂ 265°, in O₂ 260°, aus dem Aryl-MgBr u. I. — *V-Dichlorid*, (C₆H₅OC₆H₄)₃SbCl₂, Nadeln, F. 106—107°. — *V-Dibromid*, (C₆H₅OC₆H₄)₃SbBr₂, Nadeln, F. 151—152°. — *V-Dijodid*, (C₆H₅OC₆H₄)₃SbJ₂, blaßgelbe Blättchen, F. 140° (Zers.). — *V-Mercurichlorid*, (C₆H₅OC₆H₄)₃Sb·HgCl₂, F. 175—176° (Zers.). — Aus I u. Chlorphenyl-MgBr entsteht *Tris-[o-chlorphenyl]-stibin*, (ClC₆H₄)₃Sb (VI), federförmig, F. 136—137°, bildet nur Bromid u. Jodid. — Ebenso aus Bromid u. I bildet sich *Tri-p-chlorphenylstibin*, (ClC₆H₄)₃Sb (VII), federförmig, F. 99,5 bis 105°; Zers.-Temp. in N₂ 230°, in O₂ 265°. — *VII-Dichlorid*, (ClC₆H₄)₃SbCl₂, Nadeln, F. 193—193,5°. — *VII-Dibromid*, (ClC₆H₄)₃SbBr₂, glänzende Blättchen, F. 189,5—190°. — *VII-Dijodid*, (ClC₆H₄)₃SbJ₂, gelbe Blättchen, F. 137—138° (Zers.). — *Tri-p-bromphenylstibin*, (BrC₆H₄)₃Sb (VIII), glänzend, F. 109,8—110,4°; Zers.-Temp. in N₂ 262°, in O₂ 250°. — *VIII-Dichlorid*, (BrC₆H₄)₃SbCl₂, Nadeln, F. 200—201°. — *VIII-Dibromid*, (BrC₆H₄)₃SbBr₂, Nadeln, F. 182°. — *VIII-Dijodid*, (BrC₆H₄)₃SbJ₂, hellgelbe Nadeln, F. 155—156° (Zers.). — β-Naphthyl-MgJ reagiert mit I unter Bldg. von *Tri-β-naphthylstibin*, (C₁₀H₇)₃Sb, gelb, F. 195°. (J. chem. Soc. [London] 1947. 1568—71. Dez. Cardiff, Univ. Coll., Tatam Labors.) H. RÖSSLER. 1380

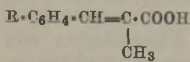
T. N. Ghosh und S. Banerjee, Synthese von p-Amidinophenylstibinsäure. Im Verlauf von Unterss. über therapeut. akt., wenig tox. Verb. gegen Kala-Azar wurde p-Amidinophenylstibinsäure (I) dargestellt. p-Aminophenylstibinsäure (II) wurde diazotiert, nach SANDMEYER in die Cyanverb. übergeführt, aus der über den Iminoäther I hergestellt wurde.

Versuche: p-Cyanphenylstibinsäure (III), C₇H₆O₂NSb, F. > 320°; aus 50 g II durch Diazotieren in HCl, dann in auf 70° erwärmte Mischung von 50 g CuSO₄, 56 g KCN u. 300 cm³ W. einrühren, nach 12std. Stehen in der Kälte filtrieren, im Vakuum einengen (125 cm³), 20 cm³ konz. HCl zusetzen; Nd. mit Eisessig, dann W. waschen, dann aus alkal. Lsg. mit verd. HCl umfällen; aus W. Pulver; 15 g (Ausbeute). — Daraus (5 g) durch 3std. Kochen mit 27%_{ig}. NaOH p-Carboxyphenylstibinsäure, C₇H₅O₅Sb, F. > 320°; 3 g. — p-Amidinophenylstibinsäure, C₇H₆O₂N₂Sb, F. > 300°; aus 10 g III in absol. Ae./A. durch Sättigung mit HCl-Gas bei 0°, nach 6 Tagen Nd. (Iminoätherhydro-

chlorid, F. > 300°; 6,5 g) absaugen, mit 10%ig. alkoh. NH₃ im geschlossenen Gefäß 5 Std. auf 60—65° erwärmen, Nd. mit verd. HCl behandeln u. filtrierte Lsg. mit verd. NH₄OH fällen; 3 g. (J. Indian chem. Soc. 24. 39—41. Jan. 1947. Calcutta, Bengal Immunity Res. Labor.)

GOEBEL 1380

Dev Raj Dhingra und Kunj Behari Lal Mathur, Kondensationen von Aryldiazoniumsalzen mit reaktionsfähigen ungesättigten Verbindungen. 1. Mitt. Einwirkung von Aryldiazoniumchloriden auf Citracon- und Mesaconsäure. Aryldiazoniumchloride, die negative Substituenten enthalten, reagieren mit Citracon- (I) bzw. Mesaconsäure (II) in Ggw. von Aceton, Na-Acetat (Puffer) u. CuCl zu α -Methyl- β -arylacrylsäuren. Aus p-Nitro- (III) u. p-Brombenzoldiazoniumchlorid (IV) u. I entstehen zwei Säuren der Struktur V, die auch aus den entsprechenden Benzaldehydderiv. mit Na-Propionat u. Propionsäureanhydrid erhalten wurden. β -Methyl- β -arylacrylsäure wurde nicht gefunden. Aus II u. III entstand trans- α -Methyl- p -nitrozimtsäure.

V R = Br oder NO₂

Versuche: Kondensation von III mit I ergibt unter N₂ u. CO₂-Entw. α -Methyl- p -nitrozimtsäure (V), C₁₀H₉O₄N, F. 208—209°, aus A. rhomb. Kristalle. — Aus IV u. I entstand α -Methyl- p -bromzimtsäure (V), C₁₀H₉O₂Br, F. 172—173°; aus PAe. Nadeln. — Ebenso wurden dargestellt aus I: mit o-Nitrobenzol-[diazoniumchlorid], C₁₀H₉O₄N, F. 198—199°, aus PAe. Prismen; mit m-Nitrobenzol, C₁₀H₉O₄N, F. 196—197°, aus A. gelbe Kriställchen; mit α -Naphthyl-, C₁₄H₁₂O₂, F. 150°, aus Bzl. Nadeln; mit β -Naphthyl-, rötliche Kristalle, F. 117—122° (unrein); mit diazotiertem Anilin, Sulfanil- oder Anthranilsäure trat keine Rk. ein. — Aus III u. II wurde V (R = -NO₂), F. 208°, erhalten. (J. Indian chem. Soc. 24. 123—28. März 1947. Lahore, Punjab Univ., Inst. of Chem., Dep. of Organ. and Pharmaceut. Chem.)

GOEBEL 1610

Kantilal C. Pandya und Raghuvir Raj Bhandari, Kondensation von Aldehyden mit Amid. 2. Mitt. Ergänzung. Kondensation von Zimtaldehyd mit n-Heptamid. (Vgl. C. 1938. II. 2734.) Es wird die Kondensation von Zimtaldehyd mit n-Heptamid beschrieben, wobei Cinnamyliden-bis-n-heptamid entsteht.

Versuche: Cinnamylidenbis-n-heptamid, C₂₅H₃₆O₂N₂, F. 154—155°, 0,7 g Zimtaldehyd mit 1,4 g n-Heptamid 9 Std. auf W.-Bad erhitzen; 0,82 g (42%) aus Alkohol. (J. Indian chem. Soc. 24. 209. Mai 1947. Agra, St. John's Coll., Chem. Labor.)

SCHÜTTE 1620

Kantilal C. Pandya und Raghuvir Raj Bhandari, Kondensation von Aldehyden mit Amid. 13. Mitt. Über Dihydrozimtaldehyd. (12. vgl. C. 1940. I. 701.) Es werden die Kondensationsbedingungen zwischen Dihydrozimtaldehyd mit einigen Amid. beschrieben u. mit denen des Zimtaldehyds verglichen. In beiden Fällen werden Bis-Amide gebildet. Die Ausbeuten sind bei Zimtaldehyd größer. Formaldehyd geht keine Kondensation ein.

Versuche: Dihydrocinnamyliden-bis-acetamid, C₁₈H₁₈O₂N₂, F. 206—207°, 1,34 g Dihydrozimtaldehyd (I) u. 1,18 g Acetamid 6 Std. auf 120—125° erhitzen; aus A./W. 25,5% (Ausbeute). — Dihydrocinnamyliden-bis-benzamid, C₂₃H₂₂O₂N₂, F. 244—245°, 1,34 g I u. 2,42 g Benzamid auf 140—150° erhitzen; 1,41 g (aus A.). — Dihydrocinnamyliden-bis-propionamid, C₁₅H₂₂O₂N₂, F. 198—199°, 1,34 g I u. 1,44 g Propionamid 8 Std. auf 115—120° erhitzen; 0,75 g (29%) (aus verd. A.). — Dihydrocinnamyliden-bis-n-butyramid (II), C₁₇H₂₆O₂N₂, F. 168—169°, 1 Mol I u. 2 Mole n-Butyramid 7 Std. auf W.-Bad erhitzen; 21,5%. — Dihydrocinnamyliden-bis-n-heptamid, C₂₃H₃₆O₂N₂, F. 128—129°, analog II; 40%. (J. Indian chem. Soc. 24. 185—88. Mai 1947. Agra, St. John's Coll., Chem. Labor.)

SCHÜTTE 1620

Kantilal C. Pandya, Omendra Swarup Saxena und Jessel David Tinku, Kondensation von Aldehyden mit Malonsäure. 18. Mitt. Kondensation von 5-Nitro-2-oxymaldehyd. (17. vgl. J. Indian chem. Soc. 23. [1946.] 137.) Es werden die günstigsten Bedingungen für die Kondensation von 5-Nitrosalicylaldehyd mit Malonsäure zu 5-Nitrosalicylidenmalonsäure erforscht. Pyridin u. Piperidin oder eine Mischung der beiden Basen als Kondensationsmittel ergibt die höchsten Ausbeuten, 84%. Da Salicylaldehyd eine viel niedrigere Ausbeute ergibt, wird das bessere Ergebnis auf die Ggw. der Nitrogruppe in 5-Stellung zurückgeführt. Die entsprechende 5-Nitro-2-oxymaldehyd konnte nicht erhalten werden.

Versuche: 5-Nitrosalicylaldehyd, F. 126°, aus Salicylaldehyd u. rauchender HNO₃ bei 10° nach MILLER [1887]; 24% (Ausbeute); daneben erhält man 3-Nitrosalicylaldehyd, F. 107°; 65%. — 5-Nitrosalicylidenmalonsäure, C₁₀H₇O₇N, F. 193°, gelbe Kristalle (Bzl./A.), am besten aus 5-Nitrosalicylaldehyd, Malonsäure u. Pyridin im Verhältnis 1:1:2, 12 Std. auf dem W.-Bad, Mol.-Gew. 255,3 (nach RAST), löst sich in H₂SO₄ mit roter Farbe, die alkoh. Lsg. gibt mit FeCl₃ eine tiefrote Farbe, entfärbt

BAYERS-Reagens in der Kälte, entfärbt Br₂-Lsg.; 69,1%. (J. Indian chem. Soc. 24. 437—42. Nov. 1947. Agra, St. John's Coll., Chem. Labor.) WOLLWEBER. 1650

Brahma Swarup Bansal und Kantilal C. Pandya, *Kondensation von Aldehyden mit Malonsäure*. 19. Mitt. *Kondensation mit Zimtaldehyd*. (18. vgl. vorst. Ref.) Die Kondensation von Zimtaldehyd mit Malonsäure in Ggw. von 0,15 Mol Pyridin gibt nach 1std. Erhitzen auf dem W.-Bad *Cinnamylidenmalonsäure*; erhitzt man länger, so entsteht daneben durch Decarboxylierung *Cinnamylidenessigsäure*. Erhitzen der beiden Komponenten ohne Kondensationsmittel liefert eine Mischung der beiden Säuren.

Versuche: *Cinnamylidenmalonsäure* (I), F. 206—208°, gelbe Nadeln (A.), aus Zimtaldehyd, Malonsäure u. 0,15 Mol Pyridin $\frac{1}{2}$ —1 Std. auf dem W.-Bad; 94% (Ausbeute); bei 9std. Erhitzen entsteht in der Hauptsache *Cinnamylidenessigsäure*, F. 166—167°; 76%; dieselbe Verb. entsteht auch durch Erhitzen von I auf 210—215°. — *allo-Cinnamylidenessigsäure*, F. 137—138°, aus I in Chinolin, 15 Min. auf 200°. (J. Indian chem. Soc. 24. 443—46. Nov. 1947.) WOLLWEBER. 1650

Kantilal C. Pandya, Omendra Swarup Saxena und Jessel David Tinku, *Kondensation von Aldehyden mit Malonsäure*. 20. Mitt. *Kondensation von 3-Nitro-2-oxybenzaldehyd*. (19. vgl. vorst. Ref.) Die besten Kondensationsmittel für die Umsetzung von 3-Nitro-2-oxybenzaldehyd mit Malonsäure zu 3-Nitrosalicylidenmalonsäure sind Pyridin, Piperidin oder eine Mischung der beiden. Ohne Kondensationsmittel erfolgt keine Umsetzung.

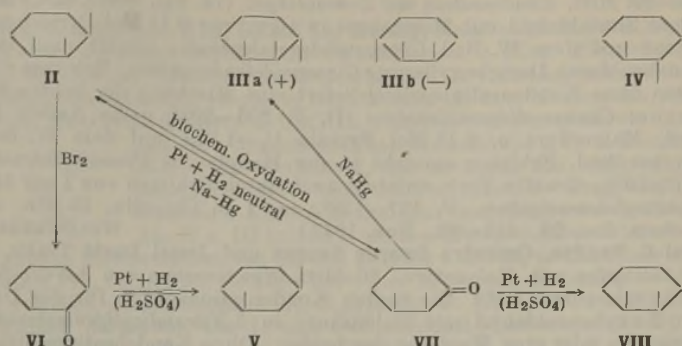
Versuche: 3-Nitrosalicylidenmalonsäure, C₁₀H₇O₃N, F. 182°, gelbe Kristalle (Bz./A.), am besten aus 3-Nitrosalicylaldehyd, Malonsäure, Pyridin im Verhältnis 1:1:2, 12 Std. auf 100°; 52,2% (Ausbeute), Mol.-Gew. 258,1 (nach RAST), löst sich mit tieferer Farbe in H₂SO₄, gibt mit FeCl₃ tiefrote Farbe, entfärbt BAYERS-Reagens u. Br₂ in Eisessig; geht beim Erhitzen in eine nicht näher beschriebene Säure von F. 151° über. (J. Indian chem. Soc. 24. 447—48. Nov. 1947.) WOLLWEBER. 1650

Léon Palfray und Bernard Gauthier, *Die Hydrierung einiger Phenoläther durch Raney-Nickel*. Bei der katalyt. Hydrierung von Phenoläthern in Ggw. von RANEY-Ni u. bei höherer Temp. werden kernständige CO- u. Alkoholgruppen zu den KW-stoffen red., die Alkoxyfunktion wird hydrierend gespalten. *Piperonal* gibt bei niedriger Temp. *Piperonylalkohol* (II), bei höherer unter Spaltung der Methylendioxygruppe in *m*-Stellung fast quantitativ 4-Methylcyclohexanol (I). 3-Äthoxy-4-oxybenzaldehyd liefert analog zunächst 3-Äthoxy-4-oxybenzylalkohol, dann I.

Versuche: *Hydrierung von Piperonal*: a) 3,4-[Methylendioxy]-benzylalkohol (III), C₈H₈O₃, Kp.₁₅ 156—158°, F. 54—55°; 150 g Piperonal in A. in Ggw. von 5 g RANEY-Ni bei 35—60° hydrieren; b) 4-Methylcyclohexanol (I); 225 g Piperonal in A. in Ggw. von 5 g RANEY-Ni bei 135° hydrieren; bei mehrfacher fraktionierter Dest.: 1. Kp.₇₁ 170°, n_D¹⁹ 1,4590, D.₄¹⁹ 0,9219; *Phenylurethan*, F. 123° (Bz., A.); 2. Kp.₇₁ 172—173°, n_D²² 1,4595—1,4605, D.₄²¹ 0,9512; *Phenylurethan*, F. 122°; beide Phenylurethane geben keine Depression mit dem von *trans*-4-Methylcyclohexanol, F. 123—125°. Dest. des krist. Rückstandes der fraktionierten Dest.: 1. Kp.₁₃ 147—150°, vorwiegend 1-wert. Alkohol (Acetylierung); 2. Kp.₁₃ 150—152°, F. 27—28° (unrein), 2-wert. Alkohol (4-Methylcyclohexanol?) (Acetylierung). *Bisphenylurethan*, C₂₁H₂₄O₄N₂, F. 159—160° (A.). — *Hydrierung von Äthylvanillin*: a) 4-Methylol-2-äthoxyphenol, C₉H₁₂O₃·H₂O, F. 62° (A.), Kp.₁₅ 175—176°; 180 g Äthylvanillin in A. in Ggw. von 6 g RANEY-Ni bei 75° hydrieren; b) 4-Methylcyclohexanol; 120 g Äthylvanillin mit 6 g RANEY-Ni bei 180—200° hydrieren. (Bull. Soc. chim. France, Mém. [5] 14. 676—79. Juli/Aug. 1947. Paris, Inst. Catholique, Labor. de Chim.-organ.; Montrouge, Soc. Générale d'Application Thérapeutiques, Labor. de Rech.) K. MAIER. 1860

Théodore Posternak und Franco Ravenna, *Untersuchungen in der Reihe der Cyclite*. 9. Mitt. *Über die Cyclohexantrirole-(1.2.3) und ihre biochemische Oxydation*. (8. vgl. C. 1946. I. 611.) Verss., die Konfiguration der 3 bekannten Cyclohexantrirole auf dem Wege über die Aceton-Verbb. aufzuklären, scheiterten daran, daß diese Triole keine Acetonverbb. lieferten. Dagegen führte die biochem. Oxydation mit Acetobacter suboxydans u. mit einem andern Essigbacterium (vermutlich Bacterium xylinum) zum Erfolge. Während β - u. γ -Cyclohexantriol von diesen Bakterien zu Dioxycyclohexanon oxydiert werden, bleibt α -Cyclohexantriol unangegriffen. Auf Grund der bisher bewährten Regel, daß nur solche Cyclite von diesen Bakterien oxydiert werden, die mindestens 2 benachbarte OH-Gruppen in *cis*-Stellung enthalten, ergibt sich für α -Cyclohexantriols die *symm.* *trans*-Konfiguration IV. Bei der biochem. Oxydation des β -Cyclohexantriols entsteht neben einem Dioxycyclohexanon noch ein opt. akt. Triol, während bei der biochem. Oxydation des γ -Triols der unangegriffen gebliebene Anteil desselben opt. inakt. geblieben ist. Vff. schließen daraus, daß das β -Triol *asymm.* gebaut ist u. von den beiden opt. Antipoden IIIa u. IIIb der linksdrehende IHB langsamer

angegriffen wird als der rechtsdrehende. Bzgl. der Konfigurationszuteilung stützen sich Vff. auf die von HANN, TILDEN u. HUDSON (C. 1939. I. 4208) aufgestellte Regel. Das aus II entstandene Dioxycyclohexanon (VII) ist opt. akt., sehr unbeständig u.



liefert bei der katalyt. Hydrierung mit Pt-Oxyd in neutraler Lsg. nur das γ -Triol II zurück, während bei der Red. mit Na-Amalgam in saurer Lsg. neben II noch IIIa entsteht. Die Trennung der beiden Triole erfolgte über die Tribenzoylderivv., von denen das von IIIa in Eisessig schwerer lösl. ist als das von II. Hydriert man dagegen VII in 10%ig. H₂SO₄ mit Pt-Oxyd, so entsteht das *cis*-Cyclohexandiol-(1.2) (VIII). Vff. schreiben daher dem Cyclohexanon aus II die Konst. VII zu. — Das γ -Triol II liefert aber bei der Oxydation mit Br₂ in Na₂CO₃ das 2.6-Dioxycyclohexanon (VI), dessen Konst. sich aus seiner katalyt. Red. mit Pt-Oxyd in 10%ig. H₂SO₄ zum *cis*-Cyclohexandiol-(1.3) (V) ergibt. Die Oxydation II \rightarrow VI entspricht mithin der Oxydation von Glycerin zu Dioxyacetone.

Versuche: *cis*-2.3-Dioxycyclohexanon (VII). Isolierung aus der Gärlsg. als *Phenylhydrazon*, C₁₂H₁₆O₂N₂, aus A. Blättchen, F. 146—147°, [α]_D²¹ +52,4° \pm 2° (A.; c = 0,573); zers. sich leicht schon beim Aufbewahren im trockenen Zustand. Das aus dem Hydrazon mit Benzaldehyd in Freiheit gesetzte Keton konnte nicht isoliert werden. Es ist rechtsdrehend, doch nimmt die Drehung bald ab. — γ -Cyclohexantriol-(1.2.3) (II) durch Hydrierung der VII enthaltenden Kulturflsg. mit PtO₂ bei pH \sim 7; aus Essigester, F. 145—147°. — *cis*-Cyclohexandiol-(1.2), durch katalyt. Red. der VII-haltigen Kulturfl. mit PtO₂ in Ggw. von 10%ig. H₂SO₄; aus Essigester mit PAE. Täfelchen, F. 99—101°. — Tribenzoyl(+)- β -cyclohexantriol-(1.2.3), C₂₇H₂₄O₆, aus 3 Teilen Eisessig dicke Prismen, F. 142—146°; [α]_D²⁰ +192,5° \pm 1° (Chlf.; c = 1,01). — (+)- β -Cyclohexantriol-(1.2.3) (IIIa), C₆H₁₂O₃, aus Essigester dicke Tafeln, F. 134—135°; [α]_D²⁰ +70,6° \pm 2° (W.; c = 0,425). — Tribenzoyl(-)- β -cyclohexantriol-(1.2.3), (IIIb), aus A., F. 142—143°; [α]_D²¹ -190,8° \pm 3° (Chlf.; c = 0,393). — Tribenzoyl- β -cyclohexantriol-(1.2.3), aus 7 Teilen Eisessig, F. 182—183°. — Die Oxydationsgeschwindigkeit der 3 Triole bei der Oxydation mit HJO₄ oder mit Pb-Tetraacetat steigt an in der Reihenfolge $\alpha < \beta < \gamma$, entsprechend den abgeleiteten Konfigurationsformeln. Der Verbrauch an Pb-Tetraacetat übersteigt jedoch in allen Fällen den theoret. zu erwartenden von 2 Molen/Mol Triol. — *cis*-2.6-Dioxycyclohexanon (VI), C₆H₁₀O₃, aus II mit Br₂ in Ggw. von Na₂CO₃ in Wasser. Isolierung als *Phenylhydrazon*, C₁₂H₁₆O₂N₂, aus 7 Teilen Pyridin mit 10 Teilen W. Nadeln, F. 161°; nicht haltbar. Daraus mit Benzaldehyd das freie Keton, aus Ae. Nadeln, sehr wenig lösl. in Wasser. F.schwankte zwischen 130° u. 149°. Red. FEHLINGSche Lsg. bereits in der Kälte. Der wechselnde F. u. die schwierige Abscheidung aus wss. Lsg. wird auf die Bldg. von Halbacetalformen zurückgeführt. *Acetylderiv.*, aus A. Nadeln, F. 147—148°. — *cis*-Cyclohexandiol-(1.3), aus VI durch katalyt. Red. mit PtO₂ in 10%ig. H₂SO₄; aus Essigester dicke Prismen, F. 83—84°. (Helv. chim. Acta 30. 441—51. 1/2. 1947. Lausanne, Univ.)

OHLE. 1860

Maurice Nortz, *Einwirkung von Cyclohexen auf Kresole in Gegenwart von Aluminiumchlorid*. Durch Einwirkg. von Cyclohexen auf Kresole in Ggw. von AlCl₃ wurden die Cyclohexyläther dieser Kresole mit ca. 40% Ausbeute erhalten.

Versuche: *o*-Kresolcyclohexyläther, C₁₃H₁₈O, F. 30—32° (Nadeln), Kp.₇₄₄ 296—299°; 22 g AlCl₃ werden in kleinen Portionen zu 160 g *o*-Kresol gegeben; man erhitzt zunächst auf 30°, dann 10 Min. auf 90°. Nach Abkühlung auf 34° gibt man innerhalb 6 Min. 41 g Cyclohexan hinzu, rührt 30 Min. bei 36°, erwärmt noch 30 Min. auf dem

W.-Bad u. läßt 12 Std. bei Raumtemp. stehen; 44,2% (Ausbeute). — *m*-Kresolcyclohexyläther, C₁₃H₁₈O, Kp.₇₃₅ 288—294°; n_D^{23,5} 1,5329; 43,6%. — *p*-Kresolcyclohexyläther, C₁₃H₁₈O, F. 20—22°, Kp.₇₃₅ 291—293°; n_D^{22,5} 1,5425; 40,1%. (Bull. Soc. chim. France, Mém. [5] 14. 893—94. Sept./Okt. 1947. Poitiers, Fac. des Sciences, Labor. de Chim. Organ.)

K. F. MÜLLER. 1860

B. Tchoubar und C. Collin, *Laboratoriumsmittteilung über die Hydrolyse von 1-Cyancyclohexanol-(1) durch Salzsäure*. Durch Hydrolyse von 1-Cyancyclohexanol-(1) mit konz. HCl entstanden überraschenderweise mit prakt. theoret. Ausbeuten die entsprechenden Oxyssäuren. Beim Erhitzen von 1-Cyancyclohexanol-(1) oder der entsprechenden Säure mit konz. HCl in Ggw. von Cyclohexanon oder dessen Homologen wurde die Bldg. eines Esters, dessen Menge vom Rk.-Gemisch abhing, u. die Bldg. von Kondensationsprodd. des Cyclohexanons beobachtet.

Versuche: Hydrolyse durch 2—3std. Erhitzen von 1 g des Cyancyclohexanols mit ca. 25 ml konz. HCl. Es wurden folgende Oxyssäuren dargestellt: 1-Cyclopentanol-1-carbonsäure, F. 103° (aus 1-Cyancyclopentanol-(1), Kp.₄₀ 140°). — 2-Methyl-1-cyclopentanol-1-carbonsäure, F. 59° (aus 2-Methyl-1-cyancyclopentanol-(1), Kp.₁₉ 122—124°). — 3-Methyl-1-cyclopentanol-1-carbonsäure, F. 87° (aus 3-Methyl-1-cyancyclopentanol-(1), Kp.₁₅ 120—121°). — 1-Cyclohexanol-1-carbonsäure, F. 107° (aus 1-Cyancyclohexanol-(1), Kp.₁₆ 129—130°). — 3-Methyl-1-cyclohexanol-1-carbonsäure, Gemisch von *cis*- u. *trans*-Säure, F. 99°; 75° (aus 3-Methyl-1-cyancyclohexanol-(1), *cis*-*trans*-Gemisch, Kp.₂₁ 135—140°). — 4-Methyl-1-cyclohexanol-1-carbonsäure, Gemisch von *cis*- u. *trans*-Säure, F. 122°; 95° (aus 4-Methyl-1-cyancyclohexanol-(1), *cis*-*trans*-Gemisch, Kp.₁₂ 126—130°). — 3.3.5-Trimethyl-1-cyclohexanol-1-carbonsäure, F. 135° (aus 3.3.5-Trimethyl-1-cyancyclohexanol-(1)). — 1-Cycloheptanol-1-carbonsäure, F. 78° (aus 1-Cyancycloheptanol-(1), Kp.₁₅ 138—139°). (Bull. Soc. chim. France, Mém. [5] 14. 680—81. Juli/Aug. 1947. Labor. de Contrôle physiologique des médicaments.)

K. F. MÜLLER. 2050

Muhammad Qudrati-Khuda und Khitish Chandra Bhattacharya, *Ketolactol-Tauomerie*. 7. Mitt. *Synthese von Cyclohexan-1-acetyl-1-essigsäure, Cyclohexan-1-benzoyl-1-essigsäure und anderen verwandten Verbindungen und Prüfung ihres Verhaltens*. Vff. untersuchen einige γ -Ketosäuren der Cyclohexanreihe auf angelegliche Ketolactol- u. Ketocyclol-Bildungseigg., die sie aber nicht feststellen können.

Versuche: Aus Cyclohexan-1-carbonsäure-1-essigsäure u. CH₃OH entstand der Cyclohexan-1-carbonsäure-1-essigsäuremethylester (I), F. 57°. — Aus I über das Säurechlorid mit ZnJ(CH₃) Cyclohexan-1-acetyl-1-essigsäuremethylester (II), C₁₁H₁₈O₃, Kp.₇ 120°. Semicarbazon, C₁₂H₂₁O₃N₃, F. 148° (A.). — Analog Cyclohexan-1-acetyl-1-essigsäureäthylester (III), Kp.₇ 137—138°. Semicarbazon, C₁₃H₂₃O₃N₃, F. 111°. Aus II durch Verseifen: Cyclohexan-1-acetyl-1-essigsäure (IV), C₁₀H₁₆O₃, F. 82°; gibt durch Verestern mit A. III. Mit Semicarbazid das Semicarbazon. — Verss., durch Acetylchlorid, Essigsäureanhydrid, KOH oder HCl Tautomerisieren zu erreichen, scheiterten. — Durch Red. mit Zn-Amalgam entstand aus IV: Cyclohexan-1-äthyl-1-essigsäure (V), C₁₀H₁₈O₂, F. 123°. — Aus I mittels SO₂Cl₂, Bzl. u. AlCl₃: Cyclohexan-1-benzoyl-1-essigsäuremethylester (VI), C₁₆H₂₀O₃, F. 64° (A.). Semicarbazon, C₁₇H₂₃O₃N₃, F. 155°. — Aus VI durch Verseifen: Cyclohexan-1-benzoyl-1-essigsäure (VII), C₁₅H₁₈O₃, F. 118°. Zeigte keine Tautomerisierungstendenz. Semicarbazon, C₁₆H₂₁O₃N₃, F. 133°. — Aus VII durch Red. mit Zn-Amalgam: Cyclohexan-1-benzyl-1-essigsäure (VIII), C₁₅H₂₀O₂, F. 92°. — Aus I über das Säurechlorid mit Anisol in CS₂ u. AlCl₃: Cyclohexan-1-anisoyl-1-essigsäuremethylester (IX), C₁₇H₂₂O₄, F. 86°. — Aus IX durch Verseifen mit KOH: Cyclohexan-1-anisoyl-1-essigsäure (X), C₁₆H₂₀O₄, F. 127°. — Zeigte keine Tautomerisierung unter versch. Bedingungen. — Aus X durch Red. mit Zn-Amalgam u. HCl: Cyclohexan-1-[*p*-methoxybenzyl]-1-essigsäure (XI), C₁₆H₂₂O₃, F. 81—82°. — Aus IV durch Oxydation mit KMnO₄ u. KOH Cyclohexan-1-oxalyl-1-essigsäure (XII), C₁₀H₁₄O₅, F. 130°. — *Chinoxalinderiv.*, C₁₆H₁₈O₃N₂, F. 246°. Auch XII zeigte keine Tautomerisierung mit konz. KOH. XII gibt bei Red. Cyclohexan-1.1-diessigsäure. (J. Indian chem. Soc. 24. 15—20. Jan. 1947.)

DU MONT. 2070

K. C. Ghosh, *Synthetische Untersuchungen über kondensierte Ringsysteme*. 1. Mitt. *Untersuchungen über die Michael-Kondensation zwischen Cyclopentanoncarbonsäure-(2)-äthylester und Maleinsäurediäthylester*. Die MICHAEL-Kondensation von Cyclopentanoncarbonsäure-(2)-äthylester (I) mit Maleinsäurediäthylester (II) mittels C₂H₅OK führte zu *n*-Hexantetracarbonsäure-(1.2.3.6)-tetraäthylester (III), während Piperidin oder eine Spur C₂H₅ONa 1-Carboäthoxy-2-ketocyclopentylbernsteinsäurediäthylester (IV) ergaben.

Versuche: *n*-Hexantetracarbonsäure-(1.2.3.6)-tetraäthylester (III), C₁₈H₃₀O₈, Kp.₄ 182°, durch 3tägiges Stehen von 15,6 g I u. 17,2 g II mit der Lsg. von 0,4 g K in A.-Ac., Gießen in angesäuertes W. bei 0° u. Ausäthern; 36 g (Ausbeute); wurde nach Ver-

seifung mit sd. konz. HCl (12 Std.) u. Veresterung mit sd. A. + H₂SO₄ (24 Std.) zurück-
 erhalten. — 2-Keto-3-carbäthoxycyclopentylbernsteinsäurediäthylester, C₁₆H₂₄O₇, Kp.₄
 165—170°, durch Kochen von 20 g III mit 2,8 g Na-Staub in Bzl. u. Zers. mit Eis + HCl;
 21 g. — 2-Ketocyclopentylbernsteinsäure (V), C₉H₁₂O₅, F. 134—136° (Bzl.), aus vorst.
 Verb. in sd. konz. HCl (24 Std.) u. Eindampfen. Diäthylester (Va), C₁₃H₂₀O₅, Kp.₁₅
 155—160°, mit sd. A. + H₂SO₄ (24 Std.); 10 g. Semicarbazon (Vs), aus wss. A., F.
 118°. — 1-Carbäthoxy-2-keocyclopentylbernsteinsäurediäthylester (IV), C₁₆H₂₄O₇, Kp.₅
 165—170°, a) durch 16std. Wasserbaderhitzen von 60 g I, 66 g II u. 20 cm³ Piperidin,
 Zers. mit Eis + HCl u. Ausäthern; 75 g; b) aus 15,6 g I mit Spur C₂H₅ONa in A. u.
 17,2 g II in A. unter Eis-NaCl-Kühlung u. Stehen über Nacht; 5 g; wurde mit sd.
 konz. HCl zu V decarboxyliert u. in Va u. Vs übergeführt. — Lacton von 2-Methyl-2-
 oxycyclopentylbernsteinsäuremonoiäthylester, C₁₂H₁₈O₄, Kp.₄ 160°, aus 20 g Va in Ae. u.
 CH₃MgJ in Ae. unter Eiskühlung u. Stehen über Nacht; Zers. mit Eis + HCl u. Aus-
 äthern; 10,1 g; unlös. in kalter verd. NaOH; Hydrolyse mit sd. Ba(OH)₂-Lsg., Rk.
 des Ba-Salzes der hypothet. Δ¹-Dicarbonsäure mit PCl₅ in CS₂ u. Zugabe von SnCl₄
 im Kältegemisch ergab kein cycl. Keton (vgl. HABERLAND, C. 1939. II. 1885). (J.
 Indian chem. Soc. 24. 45—50. Febr. 1947. Calcutta, Univ. Coll. of Sci. and Technol.)
 LEHMSTEDT. 2070

Max Mousseron und Robert Granger, *Untersuchungen in der alicyclischen Reihe*.
 14. Mitt. *Untersuchung der Aldehyde*. (13. vgl. C. 1948. E. 2051.) Es wird eine Anzahl
 von substituierten Cycloaldehyden beschrieben, sowie deren Spaltung in die opt.
 Isomeren. Während die opt. Aktivitäten der Äthylalicyclohexane ganz in der Nähe
 der entsprechenden Säuren bzw. Alkohole liegen, differieren die der Methylalicyclohexane
 stark davon.

Versuche: 2-Methylmethylalicyclohexan, Kp. 143° (nach Reinigung über die
 nächst. Verb.), durch Zugeben von 2 g wss. NaNO₂ zu 3 g 3-Methyl-2-aminocyclo-
 hexanol (aus dem Chlorhydrin mit alkoh. NH₃) u. Weinsäure (I) in W., D.²⁵ 0,908,
 n_D²⁵ 1,4377. Semicarbazon, F. 122° (Bzl.). — 3-Methylmethylalicyclohexan, Kp. 147°
 a) aus 3-Methylmethylalicyclohexan (Gemisch von Stereoisomeren, [α]₅₄₆ —13,0°) in
 Essigsäure mit K₂Cr₂O₇ bei 50°, [α]₅₄₆ —9,45° (→ Semicarbazon (II), F. 135°, aus Methanol,
 daneben wenig Isomeres, F. 110°); b) aus 4-Methyl-1-chlorcyclohexanol-(2) mit verd.
 HCl bei 100°; 70% (Ausbeute); (→ II, F. 135°); c) aus IIIa mit NaNO₂, gereinigt (über
 II, F. 131—132°, [α]₅₇₉ bzw. [α]₅₄₆ [4°/g in A.] —5,30 bzw. —10,50°), D.²⁵ 0,906, n_D²⁵
 1,438, [α]₅₇₉ —12,50°, [α]₅₄₆ —14,8°, [α]₅₃₆ —28°, d) aus rac. III analog (→ II, F. 135—136°);
 e) aus IIIb analog bei —5° (→ II, F. 131—132°, Nadeln aus Methanol, [α]₅₄₆ —6,10°
 [4°/g in A.]), ident. IIe (WALDENSCHE Umkehrung); f) aus 3-Methyl-1.1'- epoxy-1-
 methylalicyclohexan (IV, im Orig. irrtümlich -1-cyclopentan, der Referent) durch
 Istd. Erhitzen zum Kp. in Ggw. von ZnCl₂ oder durch 3std. Erhitzen mit 0,3%
 HCl auf 120° (→ II, ident. mit IIc); g) durch Umsetzung von 3-Methyl-1-aminocyclo-
 pentylcarbinol (aus IV mit NH₃) mit HNO₂ (→ II, F. 131°). Nur nach Meth. a) läßt
 sich demnach das 2. Isomere erhalten. — dl-4-Methyl-2-aminocyclohexanol (III), aus
 4-Methyl-1.2-epoxycyclohexan u. NH₃ im Autoklaven (2 Std. bei 120°). (+)-Isomeres,
 F. 24°, [α]₅₄₆ +19,2°, aus nachst. Tartrat. Saures d-Tartrat (IIIa), F. 124—125° (A.),
 aus III mit d-Weinsäure, [α]₅₅₉ +25,3°. (—)-Isomeres, F. 118—119°, aus III über das
 d-Tartrat, [α]₅₄₆ —58,4° (44°/g in W.). Saures Oxalat (IIIb). — 2-Äthoxymethylalicyclo-
 hexan, aus 3-Äthoxy-1-aminocyclohexanol-(2) u. HNO₂ oder aus dem Jodhydrin des
 3-Äthoxycyclohexens mit Ag₂O. II, F. 204—205°. — trans(?) 3-Methylmethylalicyclo-
 hexan (Vb), Kp. 176°, a) aus trans(?) 3-Methylchlorcyclohexan (VI, MOUSSERON u.
 Mitarbeiter, C. 1947. 1082) mit Mg in Ae. u. Umsetzung der GRIGNARD-Verb. in Toluol
 mit Orthoameisensäureäthylester, rein über VIIb; D.²⁵ 0,9045, n_D²⁵ 1,4530, [α]₅₇₉ —7,45°,
 [α]₅₄₆ —8,97°; b) ca. 30% neben Va bei analoger Darst. aus VI-Isomerengemisch,
 Trennung über VII; c) aus einem Isomerengemisch ([α]₅₄₆ —2,45 bis —5,05°) des β-
 Methylcyclohexyl-(3)-glycidsäureäthylesters (VIII) durch Verseifung in 10%
 wss. alkoh. NaOH, Ansäuern u. Dest. des Ae.-Extraktes im Vakuum, neben Va (als VII);
 d) neben vorwiegend Va durch 48std. Kochen von 3-Methyl-1-chlor-1-methylalicyclo-
 hexan (Isomerengemisch) in 0,1 n. wss. alkoh. H₂SO₄. II (VIIb), F. 135°, Trennung von
 VIIa durch Umkrist. aus Alkohol; [α]₅₄₆ —12°. cis(?) Isomeres (Va), Kp. 178°, neben
 Vb (Darst. b, c, d) oder aus (—)-VIII ([α]₅₄₆ —32,1°) analog c); D.²⁵ 0,9021, n_D²⁵ 1,4465,
 [α]₅₇₉ +3,45°, [α]₅₄₆ +4,15°. Semicarbazon (VIIa), F. 157°, [α]₅₄₆ —16,2°. — (—)-3-
 Methyläthylalicyclohexan, Isomeres A, Kp. 186°, aus 3-Methyläthylalicyclohexan (MOUSSERON
 u. GRANGER, Bull. Soc. chim. France, Mém. [5] 13. [1946.] 642); [α]₅₄₆ —7,60° mit K₂Cr₂O₇
 in verd. Essigsäure, D.²⁵ 0,927, n_D²⁵ 1,505, [α]₅₇₉ —5,2°, [α]₅₄₆ —5,95°; bzw. (neben
 nächst. Verb. B), aus 3-Methylchlor-methylalicyclohexan [aus akt. 3-Methylmethylalicyclo-
 hexanen (MOUSSERON u. GRANGER, l. c.) mit PCl₅] über die GRIGNARD-Verb. analog

Darst. a) bei **Vb**, D.²⁵ 0,926, n_D²⁵ 1,5049, [α]₅₇₉ -5,1⁰, [α]₅₄₆ -5,8⁰. **II**, F. 131⁰, aus Methanol. *Isomeres B*, Kp. 184⁰, bei vorst. Verb.; D.²⁵ 0,923, n_D²⁵ 1,5044, [α]₅₇₉ -7,1⁰, [α]₅₄₆ -8,1⁰. **II**, F. 146⁰, aus Methanol. — (—)-3.1'-Methyläthylalicyclohexan, Kp. 196⁰, durch CrO₃-Oxydation aus 3-Methylcyclohexylmethyläthanol (vgl. MOUSSERON u. GRANGER, l. c.; [α]₅₄₆ -2,35⁰) wie vorst. Verb. (**A**), D.²⁵ 0,925, n_D²⁵ 1,4650, [α]₅₇₉ -1,15⁰, [α]₅₄₆ -1,35⁰. **II**, F. 143—144⁰. — 2-Methylal-trans-dekahydronaphthalin, *Isomeres A*, a) aus β-Decalylchlorid [aus Decalol-(2), F. 75⁰, mit PCl₅] über die GRIGNARD-Verb. analog Meth. a) bei **Vb**, gereinigt über das NaHSO₃-Addukt u. nachst. Deriv.; b) aus einem Chlorid aus demselben Decalol mit HCl, wie a), neben **B**; c) aus 2.α-Epoxy-2-methyldekahydronaphthalin durch Kochen im Vakuum mit ZnCl₂, wenig neben **B**. **II**, F. 178⁰, aus Methanol. *Isomeres B*, Gemisch mit etwas **A**: Kp.₁₅ 104⁰, bei vorst. Darst. b) u. c). **II**, F. 191—192⁰, aus Methanol. (Bull. Soc. chim. France, Mém. [5] 14. 462—65. Mai/Juni 1947. Montpellier, Fac. de Pharm., Fac. de Sci., Inst. de Chim.)

F. J. MEYER, 2120

Max Mousson und Mitarbeiter, *Untersuchungen in der alicyclischen Reihe*. 15. Mitt. *Untersuchung der Ketone*. (14. vgl. vorst. Ref.) Die Unterss. wurden mit substituierten Cyclanen mit einer Carbonylgruppe im Ring oder in der Seitenkette fortgesetzt, die wie folgt hergestellt wurden. *cis*- oder *trans*-1.2-Methyl-1-aminocyclohexan-d-campher-carbonat, F. 167—168⁰, aus dem Stereoisomerengemisch von 2-Methyl-1-aminocyclohexan (**I**) u. d-Campher-carbonsäure in sd. A.; [α]₅₄₆ +56,76⁰; [α]₅₇₉ +49,44⁰ (c = 4; W.); aus A. Prismen. *l*-I, Kp. 151⁰; D.₄²⁰ 0,8690; n_D²⁰ 1,4651; [α]₅₄₆ -30⁰; [α]₅₇₉ -26,57⁰ (c = 6; A.). *Hydrochlorid*, F. 250⁰ (A./Ae.); [α]₅₄₆ -26,4⁰ (c = 2; W.). *Benzoylderiv.*, F. 147—148⁰. — *Opt. akt. 2-Methylcyclohexanon-(I)* (**II**), Kp. 163—165⁰, durch Diazotieren des vorst. *l*-I-Campher-carbonats in der Wärme u. CrO₃-Oxydation in verd. H₂SO₄; D.₂₀²⁰ 0,928; n_D²⁰ 1,4497; [α]₅₄₆ +7,5⁰; [α]₅₇₉ +6,5⁰ (c = 4,5; A.); [α]₅₄₆ +20⁰; [α]₅₇₉ +17⁰ (c = 4,2; A./Bzl.). *Semicarbazon*, F. 191—192⁰ (CH₃OH); [α]₅₄₆ -6,3⁰ (c = 0,57; A.). — 3-Methyl-1-[α-oxyäthyl]-cyclohexan (*Isomerengemisch*), Kp.₅₅ 120⁰, durch langsames Zufügen einer GRIGNARD-Verb. aus 3-Methylcyclohexylchlorid (**IV**); Isomerengemisch aus der (*A*-[α]₅₇₉ -0,77⁰) u. *B*-Form ([α]₅₇₉ -0,45⁰) aus 3-Methylcyclohexanol u. HCl oder PCl₅ zu einer äther. Lsg. von Acetaldehyd. — 3-Methyl-1-acetylcyclohexan-*A* (**III-A**), Kp. 193⁰, durch 1½std. Erwärmen von vorst. *A*-Isomeren in Essigsäure mit K₂Cr₂O₇ in verd. H₂SO₄ bei 60⁰, Ausäthern, Dest., Reinigen über die Semicarbazone u. Eliminieren mit Oxalsäure; D.²⁵ 0,906; n_D²⁵ 1,4455; [α]₅₄₆ +8,10⁰; [α]₅₇₉ +6,74⁰. *Semicarbazon*, F. 160⁰; [α]₅₄₆ -20,5⁰ (c = 0,4; A.). **III-B**, Kp. 194—195⁰, analog aus dem vorst. *B*-Isomeren; D.²⁵ 0,902; n_D²⁵ 1,4469; [α]₅₄₆ +7,41⁰; [α]₅₇₉ +6,27⁰. *Semicarbazon*, F. 195—196⁰; [α]₅₄₆ -6,9⁰ (c = 0,4; A.). Daneben entstand bei jedem der Isomeren auch in geringer Menge das andere Isomere. — 3-Methyl-1-propionylcyclohexan-*A* (**V-A**) v. 208⁰, wie vorst. aus **IV-A** u. Propionaldehyd u. Oxydation; D.²⁵ 0,895; n_D²⁵ 1,4450; [α]₅₄₆ +9,39⁰; [α]₅₇₉ +7,89⁰. *Semicarbazon*, F. 114⁰; [α]₅₄₆ -12⁰ (c = 0,4; A.). **B**, Kp. 210⁰, aus **IV-B**; D.²⁵ 0,901; n_D²⁵ 1,4454; [α]₅₄₆ +4,95⁰; [α]₅₇₉ +4,16⁰. *Semicarbazon*, F. 136⁰; [α]₅₄₆ -18,5⁰ (c = 0,4; A.). — 3-Methyl-1-[α-oxybutyl]-cyclohexan (**VI**), Kp. 145⁰, aus **IV-B** u. Butyraldehyd; D.²⁵ 0,905; n_D²⁵ 1,4678; [α]₅₄₆ -5,55⁰; [α]₅₇₉ 0. — 3-Methyl-1-butyrylcyclohexan (*Isomerengemisch*), Kp. 218⁰, durch Oxydation vorst. verb.; D.²⁵ 0,878; n_D²⁵ 1,4538; [α]₅₄₆ +2,19⁰; [α]₅₇₉ +1,86⁰. — 3-Methyl-1-[α-oxyhexyl]-cyclohexan, Kp.₃₀ 155⁰, durch Zufügen von Pentyl-(1)-MgCl in Ae. zu 3-Methyl-1-formylcyclohexan (vorwiegend *B*-Isomeres; vgl. 14. Mitt. l. c.). — 3-Methyl-1-hexanoylcyclohexan (vorwiegend *B*-Isomeres), Kp.₂₀ 124⁰, durch Oxydation vorst. Verb. (20 g) wie oben; D.²⁵ 0,890; [α]₅₄₆ -0,54⁰; [α]₅₇₉ 0,47⁰; 15 g. — Das bei der Oxydation von 3-Methyl-1-äthylidencyclohexan mit Perbenzoesäure entstandene 3-Methyl-1.α-epoxyäthylcyclohexan ist ein *cis*/*trans*-Gemisch (bezogen auf die Lage der 3-Methyl- u. 1.α-Epoxyäthylgruppe). Beim Erhitzen des *trans*-Epoxyds mit ZnCl₂ fand Isomerisierung zu 85% **III-B** u. 15% **III-A** statt. 2-Cyclohexyl-2.1'-epoxypropionsäure wurde beim Erhitzen zu Acetylcyclohexan (*Semicarbazon*, F. 175⁰) zers., Cyclohexyl-1.α-epoxyessigsäure ausschließlich zu Formylcyclohexan (*Semicarbazon*, F. 168⁰), 2-[3'-Methylcyclohexyl-(1')]·2.1'-epoxypropionsäure zu einem Gemisch (Kp. 192⁰) aus 80% **III-B** u. 20% **III-A**, das bei der anschließenden NaOBr-Oxydation ein Gemisch aus 3-Methylcyclohexancarbonsäure-*A* u. -*B* (*Anilid* von **B**, F. 110⁰) lieferte. Demnach scheinen die vorst. Epoxy säuren überwiegend die gleiche *B*-Konfiguration wie **III-B** zu haben. Analoge Ergebnisse ergaben die langsamer verlaufenden Decarboxylierungen der höheren Epoxy säuren: 2-[3'-Methylcyclohexyl-(1')]·2.1'-epoxybuttersäure lieferte nur 40% eines **V**-Gemischs, überwiegend aus **V-B** bestehend. Ferner wurden durch Rk. von 5-Methyl-1-cyanocyclohexen-(1) u. Methyl-, Äthyl- u. Isopropyl-MgCl 3-Methyl-1-acetyl- (Kp.₁₃ 105⁰; D.₂₅²⁵ 0,995; n_D²⁵ 1,5105; [α]₅₄₆ -31,78⁰; [α]₅₇₉ -28,15⁰). *Semicarbazon*, F. 188⁰), 3-Methyl-1-propionyl- (Kp.₁₃ 113⁰; D.₂₅²⁵ 0,975; n_D²⁵ 1,4985; [α]₅₄₆

—36,41°; $[\alpha]_{579}^{25}$ —32,17°. *Semicarbazon*, F. 145°) u. *3-Methyl-1-isobutyrylcyclohexen-(1)* (Kp.₁₃ 120°; D.²⁵ 0,951; n_D²⁵ 1,4853; $[\alpha]_{546}^{25}$ —40,6°; $[\alpha]_{579}^{25}$ —35,87°. *Semicarbazon*, F. 130°) hergestellt. (Die weiteren Verss. unter Mitarbeit von Max Trinquier.) Die Cyclanone sind enolisierbar: Opt. akt. 3-Methylcyclohexanon bildete beim 50std. Kochen mit Acetanhydrid/Na-Acetat [*5-Methylcyclohexen-(1)-yl-(1)-essigsäureester* (VI); Kp. 190°; D.²⁵ 0,953; n_D²⁵ 1,4493; $[\alpha]_{546}^{25}$ +60,2°; $[\alpha]_{579}^{25}$ +53,10°; 52% (Ausbeute)]; schneller beim 10std. Erhitzen unter Verschluss auf 160°. Analog entstand der entsprechende Propionsäureester (Kp. 205°; D.²⁵ 0,948; n_D²⁵ 1,4502; $[\alpha]_{546}^{25}$ +53,1°; $[\alpha]_{579}^{25}$ +48,5°; 40%) u. Buttersäureester (Kp. 217°; D.²⁵ 0,944; n_D²⁵ 1,4495; $[\alpha]_{546}^{25}$ +49,43°; $[\alpha]_{579}^{25}$ +45,28°) der Ameisensäureester konnte nicht hergestellt werden. Die Lage der Doppelbindungen folgt einmal aus der Perbenzoesäureoxydation von rac.-VI zu [*5-Methyl-1,2-epoxycyclohexyl-(1)-essigsäureester* (Kp.₁₂ 124°; D.²⁵ 1,082; n_D²⁵ 1,4556)], aus dem durch alkal. Hydrolyse *5-Methylcyclohexanol-(2)-on-(1)* (*Oxim*, F. 131—132°) erhalten wurde, zum anderen aus der Anlagerung von HOCl mit Chlorharnstoff (8. vgl. Bull. Soc. chim. France, Mém. [5] 13. [1946.] 610) zu *5-Methyl-2-chlorcyclohexanon-(1)*, nachgewiesen durch Rk. mit CH₃MgJ zu einem Gemisch aus *1,4-Dimethylcyclohexanon-(3)* u. *3-Methyl-1-acetylcyclopentan*. Demgegenüber verlief die Enolisierung von II weniger einheitlich: Bei der Acetylierung entstand wahrscheinlich ein Gemisch aus überwiegend [*2-Methylcyclohexen-(1)-yl-(1)-essigsäureester* u. [*6-Methylcyclohexen-(1)-yl-(1)-*], da hier bei der Anlagerung von HOCl nur wenig *6-Methyl-2-chlorcyclohexanon-(1)* (Kp.₁₅ 110°) erhalten wurde, das durch Rk. nach FAVORSKI u. BOSHOWSKI [1915] zu einem Diastereoisomerengemisch von *2-Methylpentancarbonsäure (Amide)*, F. 123 u. 147°) nachgewiesen wurde. Das durch CrO₃-Oxydation von β -Dekalon erhaltene β -Dekalon ließ sich in 60%ig. Ausbeute in [*Oktahydronaphthyl-(2)-essigsäureester* (Kp.₁₅ 110—112°; D.²⁵ 1,016; n_D²⁵ 1,4825)] verwandeln. β -Tetralon zu 25% [*Dihydronaphthyl-(2)-essigsäureester*]. — Auf Grund der aus den Atomabständen berechneten Valenzwinkel (Einzelheiten s. Orig.) kann geschlossen werden, daß bei der Enolisierung von Cyclopentanonen die Ringspannung erhöht, bei den Cyclohexanonen dagegen erniedrigt wird, sich die letzteren also leichter enolisieren lassen. Die Red. der folgenden Cyclanone mit Al-Isopropylat führte zu nachst. Ergebnissen (die %-Zahlen geben die Red.-Ausbeuten an): Cyclopentanon 53% (daneben entstand ein *Cyclopentylidencyclopentanon* vom Kp.₁₅ 120—130°), Cyclohexanon 93%, Cycloheptanon 82% u. Cyclooctanon 87%. Demgegenüber ließ sich Formylcyclohexan nur zu 30% reduzieren. Nach LUND (Ber. dtsch. chem. Ges. 70. [1937.] 1520) lassen sich stark zur Enolisierung neigende Ketone nicht mit Al-Isopropylat reduzieren. Zur weiteren Bestätigung dieses Ergebnisses wurden die folgenden Ketone red. (10std. Kochen mit Al-Isopropylat; %-Zahlen geben die Red.-Ausbeuten an): Cyclopentanon-(2)-carbonsäureäthylester 3%, Cyclohexanon-(2)-carbonsäureäthylester 34%, 2-Formylcyclohexanon-(1) 7%, 2-Oxymethylencyclohexanon-(1) 2% u. N-Oxyäthylpiperidon 2%. Ferner: Acetylcyclohexan 77%, 1-Methyl-1-acetylcyclohexan 74%, Cyclohexylphenylketon 60%, Dicyclohexylketon 11%, 1,1-Hexamethylencycloheptanon-(2) 8%, Cyclopentylidencyclopentanon 25%, Cyclohexylidencyclohexanon 82%, Cyclopentylidencyclopentanon 5%. Die Verss. der letzten Gruppe lassen mit wachsender ster. Behinderung der CO-Gruppe eine Abnahme der Red. erkennen. (Die weiteren Verss. unter Mitarbeit von Georges Combes.) Die Einw. von 45 g Al-Isopropylat auf 55 g 2-Chlorcyclohexanon (VII; 36std. Kochen in Isopropanol) ergab 15 g *Cyclohexanol* (VIII; 40% hiervon *cis*- u. 60% *trans*-Isomeres) u. 25 g *2-Chlorcyclohexanol* (IX; Kp.₁₅ 85°). Analoge Red.-Verss. mit Al(OC₂H₅)₃ an VII zeigten, daß die Ausbeute an VIII mit abnehmender Konz. der Ausgangslsg. abnimmt u. die von IX zunimmt, wobei mit zunehmender Konz. u. Temp. die *trans*-Eliminierung von HCl ebenfalls zunimmt. Beim 10std. Kochen von 1,2-Epoxy-cyclohexan (X) in Ggw. von Al-Isopropylat/AlCl₃ entstanden 10% VIII u. 50% IX (davon 95% *trans*), ohne AlCl₃ entstanden 10% VIII u. *trans-2-Isopropoxycyclohexanol*, Kp.₁₅ 104—105°; D.²⁵ 0,958; n_D²⁵ 1,4514. X reagierte in der Kälte ohne Lösungsm. mit AlCl₃ zu sofort polymerisierendem *Formylcyclopentan*, in absol. äther. Lsg. entstand neben Polychlorverbb. *trans-IX*. 4-Methyl-2-chlorcyclohexanon wurde durch Al-Isopropylat in 30 Std. zu 60% red., wobei 10% *4-Methylcyclohexanol* u. *4-Methyl-2-chlorcyclohexanol* [Kp.₂₀ 103—104°; D.²⁵ 1,103; n_D²⁵ 1,473; bestehend aus 30% *cis*- (Kp.₁₅ 98°; D.²⁵ 1,095; n_D²⁵ 1,477) u. 70% *trans*-Isomeres] entstanden. Das *cis*-Isomere ergab mit NaOCH₃ *4-Methylcyclohexanon* [*Semicarbazon*, F. 203° (CH₃OH)], das *trans*-Isomere das entsprechende *Epoxid*. Schließlich wurden mit Al-Isopropylat die folgenden Chlorketone red.: Chloraceton in 15 Std. zu 83%, 2-Chlorcyclooctanon in 20 Std. zu 92%, Bromcampher in 48 Std. zu 80%; 1-Methyl-4-isopropyl-4-chlorcyclohexanon ließ sich nicht reduzieren. Das nach KÖTZ u. STEINHORST [1913.] aus Tetralon-(2) hergestellte 3-Chlor-tetralon-(2) ergab bei der Red. mit Al-Isopropylat *3-Chlor-1,2,3,4-tetrahydronaphthol-(2)*.

(Bull. Soc. chim. France, Mém. [5] 14. 598—605. Juli/Aug. 1947. Montpellier, Fac. de Sci. et de Pharm., Inst. de Chim.) LEHWALD. 2120

Max Mousseron, *Untersuchungen in der alicyclischen Reihe*. 16. Mitt. *Säuren und Ester*. (15. vgl. vorst. Ref.) Zur Unters. der Einw. von im u. am Ring befindlichen Seitenketten auf die opt. Aktivität werden eine Anzahl gesätt. u. ungesätt. Carbonsäuren u. deren Ester mit 5- u. 6gliedrigen alicycl. Ringen hergestellt. — Opt. akt. *4-Methyl-1-chlorcyclohexanon-(2)*, Kp.₄₀ 110—111°, durch 12std. Stehen von d-3-Methylcyclohexanon (d-I) in Essigsäure mit der nach der 8. Mitt. (vgl. Bull. Soc. chim. France, Mém. [5] 13. [1946.] 610) hergestellten Chlorharnstofflösung. — *3-Methylcyclopentancarbonsäure-A (II-A)*, Kp.₁₅ 116°, a) durch 2std. Kochen von vorst. Verb. mit überschüssigem NaOCH₃ in CH₃OH, Verdünnen mit W., Vakuumabdampfen des CH₃OH, Ausäthern, Verestern mit CH₃OH/H₂SO₄ (3std. Kochen), Rektifikation u. Verseifen; D.₂₅ 1,011; n_D²⁵ 1,4486; [α]₅₇₉ —41,42°; [α]₅₄₆ —47,04°; b) durch Zutropfen vorst. Verb. zu konz. alkoh. KOH, 2std. Erwärmen, W.-Dampfdest., Behandeln mit CH₃OH/H₂SO₄, Rektifikation u. Verseifen. *Methylester-A*, Kp. 168°; D.₂₅ 0,951; n_D²⁵ 1,4346; [α]₅₇₉ —39,43°; [α]₅₄₆ —44,77°. Daneben bei der Rektifikation unter a) u. b) die II-B, Kp.₁₅ 117,5°; D.₂₅ 1,010; n_D²⁵ 1,4499; [α]₅₇₉ —14,03°; [α]₅₄₆ —15,94°. *Methylester-B*, Kp. 169,5°; D.₂₅ 0,955; n_D²⁵ 1,4343; [α]₅₇₉ —5,96°; [α]₅₄₆ —6,80°. — *3-Methylcyclohexancarbonsäure-A (V-A)*, Kp.₁₅ 134°, a) durch Rk. von trans-3-Methylcyclohexanol (trans-III) mit HCl zu *3-Methyl-1-chlorcyclohexan (IV)* ([α]₅₇₉ +0,77°), Verwandeln mit Mg-Spänen in die GRIGNARD-Verb., Carbonisieren in der Kälte u. Verestern mit CH₃OH, Rektifizieren u. Verseifen des Esters; D.₂₅ 0,999; n_D²⁵ 1,4512; [α]₅₇₉ —1,62°; [α]₅₄₆ —1,84°; b) durch Rk. von trans-III mit PCl₅ zu IV u. dann wie vorst. a). *Methylester-A*, Kp. 191°; D.₂₅ 0,956; n_D²⁵ 1,4412; [α]₅₇₉ —5,29°; [α]₅₄₆ —6,0°. *V-B*, Kp.₁₅ 132°, bei vorst. a) oder b); D.₂₅ 0,998; n_D²⁵ 1,4505; [α]₅₇₉ +1,54°; [α]₅₄₆ +1,8°. *Methylester-B*, Kp. 193°; D.₂₅ 0,956; n_D²⁵ 1,4403; [α]₅₇₉ +2,21°; [α]₅₄₆ +2,48°. — *3-Methylcyclohexylessigsäure*, Kp.₂₅ 156°, a) durch mehrstd. Kochen von Na-Malonsäureäthylester u. IV (reich an A-Isomerem) in A., Verseifen mit alkoh. KOH u. Decarboxylieren der Säure durch Vakuumdest.; D.₂₅ 0,989; n_D²⁵ 1,4620; [α]₅₄₆ —11,3°; [α]₅₇₉ —10,05°; b) durch Hydrieren eines Gemisches aus 3-Methylcyclohexen-(6)-yl-(1)-essigsäureäthylester u. 3-Methylcyclohexylidenessigsäureäthylester, Isolieren der ungesätt. Verb. durch Einw. von 1%ig. KMnO₄ in der Kälte, Ausäthern, Rektifizieren u. Verseifen; [α]₅₄₆ —6,86°; [α]₅₇₉ —6,05°. *Methylester*, Kp.₂₇ 109°; D.₂₅ 0,9434; n_D²⁵ 1,4456; [α]₅₄₆ —5,21°; [α]₅₇₉ —4,64°. *Äthylester*, Kp.₂₇ 121°; D.₂₅ 0,9273; n_D²⁵ 1,4436; [α]₅₄₆ —4,96°; [α]₅₇₉ —4,42°. *n-Propylester*, Kp.₂₇ 134°; D.₂₅ 0,9125; n_D²⁵ 1,4446; [α]₅₄₆ —5,39°; [α]₅₇₉ —4,80°. *n-Butylester*, Kp.₂₇ 143°; D.₂₅ 0,9020; n_D²⁵ 1,4455; [α]₅₄₆ —5,14°; [α]₅₇₉ —4,56°. — *2-[3-Methylcyclohexyl-(1)]-propionsäure*, Kp.₂₄ 160°, durch katalyt. Hydrierung eines Gemisches aus 2-[3-Methylcyclohexen-(6)-yl-(1)]- u. 2-[3-Methylcyclohexyliden-(1)]-propionsäureäthylester über Pt u. fraktionierte Dest. u. Verseifung; D.₂₅ 0,9906; n_D²⁵ 1,4649; [α]₅₄₆ —1,95°; [α]₅₇₉ —1,69°. *Äthylester*, Kp. 229°; D.₂₅ 0,9265; n_D²⁵ 1,4465; [α]₅₄₆ —2,52°; [α]₅₇₉ —2,25°. *Methylester*, Kp. 217°; D.₂₅ 0,9409; n_D²⁵ 1,4492; [α]₅₄₆ —2,33°. *n-Propylester*, Kp. 230°; D.₂₅ 0,9206; n_D²⁵ 1,4485; [α]₅₄₆ —2,53°. — (Die folgenden Verss. unter Mitarbeit von Robert Granger u. Madeleine Cellier.) *3-Methylcyclohexen-(6)-yl-(1)-carbonsäure*, Kp.₂₀ 129°, durch langsames Zufügen von PCl₅ zu 3-Methyl-1-oxycyclohexancarbonsäure in Bzl. bei 0°, Verdünnen mit W. u. Erwärmen, Abdampfen der isolierten benzol. Schicht, Kochen der gebildeten *3-Methyl-1-chlorcyclohexancarbonsäure* mit CH₃OH/H₂SO₄, fraktionierte Dest. des *Methylesters* (Kp.₂₀ 98°; D.₂₅ 1,011; n_D²⁵ 1,4699; [α]₅₄₆ +77,62°; [α]₅₇₉ +67,20°. *Äthylester*, Kp.₂₀ 106°; D.₂₅ 1,027; n_D²⁵ 1,4681; [α]₅₄₆ +46,44°; [α]₅₇₉ +40,50°) u. Kochen mit NaOCH₃; D.₂₅ 1,0564; n_D²⁵ 1,4845; [α]₅₄₆ +65,50°; [α]₅₇₉ +57,70°. — *3-Methylcyclohexen-(6)-yl-(1)-essigsäure (VI)*, Kp.₂₆ 149°, durch Zutropfen von Bromessigsäureäthylester in Bzl. zu einer warmen Mischung von opt. akt. I u. Zn-Granulat in absol. Bzl. (nach Einsetzen der Rk. unter Kühlen), Aufnehmen in 50%ig. H₂SO₄, Vakuumdest. der benzol. Schicht u. Dehydratisieren des gebildeten *3-Methyl-1-oxycyclohexylessigsäureäthylesters (IX)*; Kp.₃₀ 143°; D.₂₅ 1,003; n_D²⁵ 1,4590; [α]₅₄₆ —4,12° durch Erhitzen mit KHSO₄ auf 160°, Rektifikation u. Verseifen; D.₂₅ 1,0204; n_D²⁵ 1,4791; [α]₅₄₆ +73,20°; [α]₅₇₉ +64,19°. *Methylester*, Kp.₂₃ 104°; D.₂₅ 0,9747; n_D²⁵ 1,4626; [α]₅₄₆ +63,65°; [α]₅₇₉ +55,73°. *Äthylester*, Kp.₅₂ 136°; D.₂₅ 0,9484; n_D²⁵ 1,4594; [α]₅₄₆ +61,98°; [α]₅₇₉ +54,27°. *n-Propylester*, Kp.₂₃ 116°; D.₂₅ 0,9418; n_D²⁵ 1,4579; [α]₅₄₆ +42,64°; [α]₅₇₉ +37,33°. — *2-[3-Methylcyclohexen-(6)-yl-(1)]-propionsäure (VII)*, Kp.₂₅ 160°, durch Kondensation von opt. akt. I u. Brompropionsäureäthylester wie vorst. zu *2-[3-Methyl-1-oxycyclohexyl-(1)]-propionsäureäthylester* (Kp.₁₇ 149°; D.₂₅ 1,016; n_D²⁵ 1,4773), Dehydratisieren u. Verseifen; D.₂₅ 1,010; n_D²⁵ 1,4785; [α]₅₄₆ +78,81°; [α]₅₇₉ +68,68°. *Methylester*, Kp.₂₅ 114°; D.₂₅ 0,9638; n_D²⁵ 1,4622; [α]₅₄₆ +69,67°; [α]₅₇₉ +60,80°. *Äthylester*, Kp.₂₅ 125°; D.₂₅ 0,9425; n_D²⁵ 1,4579; [α]₅₄₆ +63,27°; [α]₅₇₉ +55,50°. — *3-Methylcyclohexylidenessigsäure (VIII)*, durch

Kondensation von opt. akt. I mit Bromessigsäureäthylester wie vorst. zu IX, Verseifen, zur freien Säure, Dehydratisieren durch 2std. Erhitzen mit Acetanhydrid auf 150°, Vakuumabdampfen des überschüssigen Acetanhydrids, Aufnehmen in W., Ausäthern, Verestern des isolierten Gemisches mit A., fraktionierte Dest. u. Verseifen; D.²⁵ 1,020; n_D²⁵ 1,4868; [α]₅₄₆ +15,70° (unrein, da bei der Verseifung z. T. Wanderung der Doppelbindung stattfand). *Äthylester*, Kp.₄₂ 138°; D.²⁵ 0,9577; n_D²⁵ 1,4725; [α]₅₄₆ -69,95°; [α]₅₇₉ -61,40°. — 2-[3-Methylcyclohexyliden-(1)]-propionsäureäthylester, Kp.₂₄ 128°, durch Dehydratisieren der durch REFORMATZKI-Rk. hergestellten 2-[3-Methyl-1-oxycyclohexyl-(1)]-propionsäure mit Acetanhydrid bei 150°, Verestern mit A. u. fraktionierte Dest., D.²⁵ 0,9570; n_D²⁵ 1,4673; [α]₅₄₆ -12,77°; [α]₅₇₉ -10,86°. Daneben VII. Die freie Säure konnte infolge Wanderung der Doppelbindung beim Verseifen nicht hergestellt werden. (Die folgenden Verss. unter der Mitarbeit von Jean Jullien.) 1- *Epoxy-3-methylcyclohexyl-(1)-essigsäureäthylester*, Kp.₁₅ 135°, durch mehrstd. Kochen von opt. akt. I u. NaNH₂ in absol. Ae., Zutropfen von Bromessigsäureäthylester bei 0°, 4std. Kochen, Verdünnen u. fraktionierte Dest. der äther. Schicht; D.²⁵ 1,027; n_D²⁵ 1,4543; [α]₅₄₆ -32,1°; 45% (roh). — 2.1'- *Epoxy-2-[3'-methylcyclohexyl-(1')]-propionsäureäthylester*, Kp.₁₅ 145°, aus I u. Brompropionsäureäthylester wie bei vorst. Verb.; D.²⁵ 1,007; n_D²⁵ 1,4542; [α]₅₄₆ -9,9°. — 2.1'- *Epoxy-2-[3'-methylcyclohexyl-(1')]-buttersäureäthylester*, Kp.₁₅ 151—152°, analog vorst. Verb. aus I u. α-Brombuttersäureäthylester; D.²⁵ 1,004; n_D²⁵ 1,4585; [α]₅₄₆ -10,3°. — 4-Methylcyclohexanon-(2)-carbonsäure-(1), F. 115°, durch Erwärmen von opt. akt. I u. NaNH₂ in PAe. bis zur Beendigung der NH₃-Entw., Einleiten von CO₂ unter Kühlen, Ansäuern u. Ausäthern; [α]₅₈₉ +88°; [α]₅₇₉ +95°; [α]₅₄₆ +118° (c = 1,5; A.). 1- *Äthylester*, Kp.₁₅ 120—122°, durch Zutropfen von NaOAc₂H₅ in absol. A. zu opt. akt. I u. Oxalsäureäthylester bei -10°, 16std. Stehen (nachträglich in der Kälte), Zers. mit Eiswasser, Ansäuern mit 20%ig. H₂SO₄, Ausäthern, Abdampfen, 3std. Erwärmen bis 220° u. fraktionierte Dest., zufolge des RAMAN-Spektr. u. der roten FeCl₃-Rk. handelt es sich um den Enolester. Dieser vereinigt sich mit Phenylhydrazin zu 1-Phenyl-3.4-[2'-methylcyclohexyltetramethylen]-pyrazolon-(5), F. 242—243° (A.), nach der anschließenden Behandlung mit (CH₃)₂SO₄ in KOH entstand 1-Phenyl-2-methyl-3.4-[2'-methylcyclohexyltetramethylen]-pyrazolon-(5), F. 106—107°; Kp.₁₅ 240°; [α]₅₄₆ +42,4°; [α]₅₇₉ 1,13° (c = 3,5; A.). — Opt. akt. 3-Methylpimelinsäure, durch 2std. Kochen von 3-Methylcyclohexanon-(1)-carbonsäure-(4) mit überschüssigem Na-Amylat in Amylalkohol, Verdünnen mit W., Ausäthern der abgetrennten wss. Lsg., Ansäuern mit H₂SO₄ u. Ausäthern; [α]₅₇₉ +8,62° (A.), +11,25° (Bzl.); [α]₅₄₆ +8,7° (W.), +9,8° (A.), +12,75° (W.) (c = 5). *Methylester*, Kp.₂₆ 135°; D.²⁵ 1,015; n_D²⁵ 1,4317; [α]₅₇₉ +4,63°; [α]₅₄₆ +5,26°. *Äthylester*, Kp.₂₅ 152°; D.²⁵ 0,979; n_D²⁵ 1,4309; [α]₅₇₉ +3,13°; [α]₅₄₆ +3,55°. *n-Propylester*, Kp.₂₅ 167°; D.²⁵ 0,965; n_D²⁵ 1,4300; [α]₅₇₉ +2,70°; [α]₅₄₆ +3,06°. *Diamid*, F. 135—136°; [α]₅₄₆ +10,7°; [α]₅₇₉ +9,54° (c = 4; W.). *Säuredichlorid*, Kp.₁₅ 150° (unrein). — Hexahydroindancarbonsäure-(2), Kp.₂₀ 170°, durch Einleiten von Cl₂ in ein Gemisch aus trans-Dekalon-(2) (F. 92°) u. CaCO₃ in W. zu 3-Chlordekalon-(2) (F. 95°), langsames Zufügen zu NaOCH₃ in CH₃OH unter Kühlen, 2std. Erwärmen bei 50°, 2std. Kochen in W., Abdampfen u. Ansäuern; D.²⁵ 1,079; n_D²⁵ 1,4980. *Methylester*, Kp.₂₀ 133°; D.²⁵ 1,030; n_D²⁵ 1,4704. *Säurechlorid*, Kp.₂₀ 128—130°; D.²⁵ 1,03; n_D²⁵ 1,4921. *Amid*, F. 146° (W.). *Anilid*, F. 116° (PAe./Bzl.). — 2-Oxymethylhexahydroindan, Kp.₁₅ 136°, durch Red. vorst. Methylesters nach BOUVEAULD-BLANCHE; D.²⁵ 0,975; n_D²⁵ 1,4837. — 2-Formylhexahydroindan, Kp.₁₅ 127°, durch Oxydation vorst. Verb. mit CrO₃ in H₂SO₄; D.²⁵ 1,000, n_D²⁵ 1,4753. Unter der Mitarbeit von Étienne Canals u. Jeanne Cabanes wurden die RAMAN-Spektren (dazu in () die Dipolmomente) des *Methyl*-(1,63), *Äthyl*-(1,28) u. *n-Propylester* (1,22) von Cyclopentancarbonsäure, von II-d-Methylester-A u. -B u. von II-Äthylester aufgenommen; ferner des *Methyl*-(1,25) u. Äthylester (1,21) von Cyclohexancarbonsäure, von V-Methylester-A u. -B, von VI-Methyl-, Äthyl- u. -n-Propylester, von VIII-Äthylester u. von IX. Die Unterschiede u. Gesetzmäßigkeiten wurden diskutiert (vgl. Orig.). Die hier beschriebenen Cyclopentanderivv. besitzen eine größere opt. Aktivität als die entspr. Cyclohexanderivv., Methylsubstituenten vermindern die opt. Drehung, die ungesätt. Säuren sind stärker opt. akt. als die entspr. gesättigten. (Bull. Soc. chim. France, Mém. [5] 14. 605—15. Juli/Aug. 1947.)

LEHWALD. 2120

Max Mousseron und Pierre Brun, *Untersuchungen in der alicyclischen Reihe*. 17. Mitt. *Untersuchung von Säureäthern*. (16. vgl. vorst. Ref.) Zur Darst. einer Anzahl von Cycloalkyloxy-carbonsäuren werden zunächst die Cycloalkanole durch Kochen mit Na in Xylol in die Na-Cycloalkoholate übergeführt u. mit den entspr. Chlorcarbonsäuren 5 Std. bei 150° gekocht.

Versuche: Cyclopentyl-oxycarbonsäure, Kp.₁₇ 147°, aus Na-Cyclopentanolat u. Chlor-essigsäure (I); D.²⁵ 1,1148; n_D²⁵ 1,4610. Dissoziationskonstante K₂₅ (·10⁻⁴) = 2,00.

Methylester, Kp. 190°, wie vorst. mit Chlor- oder Bromessigsäuremethylester; D.₄²⁵ 1,045; n_D²⁵ 1,4430. *Säurechlorid*, Kp.₁₆ 96°; D.₄²⁵ 1,1237; n_D²⁵ 1,4598. *Anhydrid*, Kp.₂₀ 190°; D.₄²⁵ 1,100; n_D²⁵ 1,4609. *Amid*, F. 107° (Bzl.). — *2-Cyclopentyl-oxypropionsäure*, Kp.₂₅ 148°, wie vorst. mit α -Brompropionsäure (II); D.₄²⁵ 1,065; n_D²⁵ 1,4530. *Methylester*, Kp. 170°; D.₄²⁵ 0,997; n_D²⁵ 1,4402. — *1,1-Diäthoxy-2-cyclopentyl-oxyläthan*, Kp.₁₈ 110°; wie vorst. mit Chloracetaldehyddiäthylacetal; D.₄²⁵ 0,946; n_D²⁵ 1,4353. — *Cyclohexyl-oxycyessigsäure*, Kp.₂₅ 165°, aus I u. Na-Cyclohexylat (III); D.₄²⁵ 1,087; n_D²⁵ 1,4691; K = 1,9. *Säurechlorid*, Kp.₂₀ 105°; D.₄²⁵ 1,042; n_D²⁵ 1,4675. *Anhydrid*, Kp.₁₅ 203°; D.₄²⁵ 0,983; n_D²⁵ 1,4723. *Amid*, F. 94° (Bzl.). — *2-Cyclohexyl-oxypropionsäure*, Kp.₁₂ 145°, wie vorst. mit II; D.₄²⁵ 1,060; n_D²⁵ 1,4615; K = 2,3. *Methylester*, Kp. 215°; D.₄²⁵ 1,001; n_D²⁵ 1,4395. — *2-Cyclohexyl-2-methylpropionsäure*, F. 74—75°, Kp.₁₅ 170°, aus III u. 2-Chlorisobuttersäure; K = 2,25. — *1-Methyl-1-cyclohexyl-oxycyessigsäure*, F. 76°, aus I u. Na-1-Methylcyclohexanolat. — *2-Methylcyclohexyl-oxycyessigsäure*, Kp.₁₁ 152°, aus I u. 2-Methylcyclohexanol; D.₄²⁵ 1,070; n_D²⁵ 1,4644; K = 1,6. *Methylester*, Kp. 222°; D.₄²⁵ 1,013; n_D²⁵ 1,4432. — *3-Methylcyclohexyl-oxycyessigsäure*, Kp.₁₁ 154°; analog vorst. Verb.; D.₄²⁵ 1,0588; n_D²⁵ 1,4630. *Opt. akt. trans-Isomeres*, Kp.₁₅ 160°; D.₄²⁵ 1,056; n_D²⁵ 1,4620; $[\alpha]_{579} + 15,75^{\circ}$; $[\alpha]_{546} + 17,65^{\circ}$. *cis-Isomeres*, Kp.₁₅ 159°; D.₄²⁵ 1,058; n_D²⁵ 1,4636; $[\alpha]_{579} - 23,50^{\circ}$; $[\alpha]_{546} - 28,35^{\circ}$. *Methylester*, Kp. 226°; D.₄²⁵ 1,004; n_D²⁵ 1,4469. — *4-Methylcyclohexyl-oxycyessigsäure*, Kp.₂₄ 171°; F. 40°. *Methylester*, Kp. 230°; D.₄²⁵ 1,009; n_D²⁵ 1,4466. — *Cyclohexylmethyl-oxycyessigsäure*, F. 37°, Kp. 275°, aus I u. Cyclohexylmethanol; K = 1,25. — *4-Methylcyclohexylmethyl-oxycyessigsäure*, F. 32°, Kp.₁₅ 175°, aus 4-Methyl-1-oxymethylcyclohexan. — *trans-3-Methylcyclohexyl-oxymethyl-essigsäure*, Kp.₁₅ 163°; D.₄²⁵ 1,070; n_D²⁵ 1,4655; $[\alpha]_{579} - 5,30^{\circ}$; $[\alpha]_{546} - 5,94^{\circ}$. Ein Vgl. der opt. Aktivität der vorst. Säureäther mit den entspr. ohne Ätherbrücke läßt erkennen, daß die Einführung eines O-Atoms eine Erhöhung der opt. Aktivität bewirkt. — *Tetrahydronaphthyl-oxyl-(2)-essigsäure*, F. 118°, aus I u. Tetrahydronaphthol (2). — *Dekahydronaphthyl-oxycyessigsäure*, F. 93—94°, aus I u. trans-Dekahydronaphthol (F. 75°); K = 2,3. *Methylester*, Kp.₁₅ 163°; D.₄²⁵ 1,0307; n_D²⁵ 1,4748. *Säurechlorid*, Kp.₁₅ 145°; D.₄²⁵ 1,0894; n_D²⁵ 1,4892. *Amid*, F. 138—139°. — Analog den vorst. Äthersäuren wurden die folgenden Thioäthersäuren gewonnen: *Cyclopentylmercaptoessigsäure*, Kp.₂₅ 140°; D.₄²⁵ 1,1420; n_D²⁵ 1,5110. — *Cyclohexylmercaptoessigsäure*, Kp.₁₅ 100°; D.₄²⁵ 1,1487; n_D²⁵ 1,5191; K = 3,25. *Methylester*, Kp. 246°; D.₄²⁵ 1,093; n_D²⁵ 1,4943. *Äthylester*, Kp. 256°; D.₄²⁵ 1,042; n_D²⁵ 1,4899. — *Säurechlorid*, Kp.₁₅ 94°; D.₄²⁵ 1,136; n_D²⁵ 1,5159. *Amid*, F. 56—57° (Bzl.). — *1-Äthoxycyclohexen-(3)-yl-(2)-malonsäure*, F. 146 bis 147° (Ae./Bzl.), durch Zutropfen von 1-Äthoxy-2,3-dibromcyclohexan (IV) zu Na-Malonsäurediäthylester in absol. A. u. Verseifen mit alkoh. KOH. — *1-Äthoxycyclohexen-(3)-yl-(2)-essigsäure*, Kp.₂₀ 160°; D.₄²⁵ 1,065; n_D²⁵ 1,4742. *Äthylester*, Kp.₂₀ 136°; D.₄²⁵ 1,002; n_D²⁵ 1,4593. *Amid*, F. 116° (Bzl.). — *1-Äthoxycyclohexyl-essigsäure*, Kp.₂₀ 166°, durch Hydrieren vorst. Säure über RANEY-Ni; D.₄²⁵ 1,036; n_D²⁵ 1,4686. *Äthylester*, Kp.₁₅ 136°; D.₄²⁵ 0,971; n_D²⁵ 1,4461. *Amid*, F. 119° (Bzl.). — *Äthyl-[1-äthoxycyclohexen-(3)-yl-(2)]-malonsäurediäthylester*, Kp.₁ 155°, aus IV u. Na-Äthylmalonsäurediäthylester in absol. A.; D.₄²⁵ 1,040; n_D²⁵ 1,6444. Die freie Säure ist nicht kristallisierbar. — Abschließend werden die vorst. angeführten K-Werte mit denen entspr. homologer Verbb. (aus der Literatur) verglichen. (Bull. Soc. chim. France, Mém. [5] 14. 616—19. Juli/Aug. 1947.)

LEHWALD. 2120

Max Mousseron und Pierre Froger, *Untersuchungen in der alicyclischen Reihe*. 18. Mitt. *Aminuntersuchungen*. (17. vgl. vorst. Ref.) Verschied. opt. akt. alicycl. Amine werden dargestellt u. ihre Eig. miteinander verglichen. Das l. c. erhaltene opt. akt. *2-Methylaminocyclohexan* besitzt die opt. Daten: $[\alpha]_{546} - 30^{\circ}$, $[\alpha]_{579} - 26,60^{\circ}$ (c = 2,5; W.). *Benzoylderiv.*, F. 147—148°. — Beim 3std. Kochen von *3-Methylcyclohexanon* (II) u. Hydroxylaminhydrochlorid in Ggw. von ZnO in A. entsteht das *Oxim* [F. 37°; Kp.₁₁₀ 101°; D.₂₀ 1,000; $[\alpha]_{546} - 44,0^{\circ}$, $[\alpha]_{579} - 38,65^{\circ}$ (c = 7,5; A.)], das durch Red. mit Na in A. in *trans(?)*-*3-Methyl-1-aminocyclohexan* [*trans(?)*-I]; $[\alpha]_{579} - 0,83^{\circ}$; l = 0,5; Dissoziationskonstante eines H-Atoms der NH₂-Gruppe (K₂₅) = 4,1 · 10⁻⁴] übergeht. Bei der Red. des Oxims über Pt in Essigsäure entsteht nur in geringer Menge ein I-Gemisch, vorwiegend aber *Bis*-[*3-methylcyclohexyl-(1)-amin*, Kp. 265°; D.₂₅ 0,890; n_D²⁵ 1,4752; $[\alpha]_{546} - 19,5^{\circ}$, $[\alpha]_{579} - 17,6^{\circ}$]. Bei der fraktionierten Kristallisation des I-Gemisches mit d-Weinsäure wird ein schwerlös. *d-Tartrat* vom F. 183—184°, $[\alpha]_{546} + 17,7^{\circ}$, als Blättchen isoliert, aus dem bei der Zers. ein I vom Kp. 143°; D.₂₅ 0,843; n_D²⁵ 1,4496, $[\alpha]_{546} - 2,4^{\circ}$, $[\alpha]_{579} - 2,0^{\circ}$ (c = 5; A.) gewonnen wird. Aus dem I-Gemisch kann auch mit Benzoesäure in Aceton ein schwerlös. *Benzoat* vom F. 160° isoliert werden. Hieraus entsteht *cis(?)*-I mit $[\alpha]_{546} - 1,40^{\circ}$; K₂₅ 3,6 · 10⁻⁴. Aus der aceton. Mutterlauge wird durch Zers. u. Fällen mit d-Weinsäure *trans(?)*-I gewonnen. Mit Bernsteinsäure konnte aus dem I-Gemisch nur ein unreines *Succinat* von I vom F. 98°, $[\alpha]_{546} - 2,09^{\circ}$, $[\alpha]_{579} - 2,5^{\circ}$

(c = 2; A.) erhalten werden, mit Naphthalin- β -carbonsäure ein schwerlös. Salz von *cis*(?)-I vom F. 162°, $[\alpha]_{546} -3,45^0$ (c = 1,33; A.) u. ein unreines *Isomeres* vom F. 148°, $[\alpha]_{546} -2,55^0$ (c = 1,5; A.). Zur Ermittlung des Anteils an *cis*- u. *trans*-Verb. wurde opt. akt. II mit NH₄OH, NiSO₄, CH₃OH u. Zn-Staub unter gelegentlichem Rühren 50 Std. aufbewahrt. Aus der Lsg. wurden 60% I-Gemisch, bestehend aus 85% *trans*(?)- u. 15% *cis*(?)-I, erhalten. Entspr. entstand aus 2-Methylcyclohexanon in weit geringerer Ausbeute *trans*-2-Methyl-1-aminocyclohexan (K₂₅ 3,6 · 10⁻⁴), während aus Cyclohexandion-(1,2) mit NH₃, Zn/Ni vorwiegend nur eine CO-Gruppe aminiert wird; das gebildete 2-Aminocyclohexanon ist instabil u. geht unter Dimerisierung u. Oxydation in *Oktahydrophenanzin*, F. 107—108°, über. Bei der red. Aminierung von opt. akt. II mit NH₃/H₂ über RANEY-Ni (60%/20 at) entsteht ein I-Gemisch in gleicher opt. Zus. wie oben, mit NH₃, Zn/Ni entsteht kein I, sondern *Methylolcyclohexan*. Die Umwandlung von Cyancyclohexan zu *Aminomethylcyclohexan* (*Hydrochlorid*, F. 250°) gelang nur in 15%ig. Ausbeute. — 3-Methyl-1-methylaminocyclohexan, *Stereoisomerengemisch*, Kp. 145°, durch hydrierende Methylaminierung von II über Ni/Zn in Ggw. von 33%ig. Methylamin in 50 Std.; D²³ 0,868; n_D²³ 1,4530; 50% (Ausbeute). *Benzoylderiv.*, F. 170 bis 171° (A.). *Opt. akt. Isomeres*, Kp. 162°, durch fraktionierte Kristallisation der mit gasförmiger HCl in Ae. hergestellten Hydrochloride in Ae./Aceton; D²² 0,843; n_D²² 1,4502; $[\alpha]_{546} -4,65^0$, $[\alpha]_{579} -4,1^0$ (c = 5; absol. A.). *Hydrochlorid*, F. 118—119°; $[\alpha]_{546} -4,9^0$, $[\alpha]_{579} -4,35^0$ (c = 8; W.). Das 2. Isomere konnte nicht rein erhalten werden. — *Opt. akt. 3-Methyl-1-äthylaminocyclohexan*, Kp. 175°, aus II wie vorst. in Ggw. von 50%ig. wss. Äthylaminslg. (25%) u. Trennen über die Hydrochloride; D²² 0,829; n_D²² 1,4480; $[\alpha]_{546} -8,0^0$, $[\alpha]_{579} -7,1^0$ (rein); $[\alpha]_{546} -4,9^0$, $[\alpha]_{579} -4,3^0$ (c = 5; A.). *Hydrochlorid*, F. 194—195°; $[\alpha]_{546} -5,6^0$, $[\alpha]_{579} -5,0^0$ (c = 8; A.). — 3-Methyl-1-n-butylaminocyclohexan, Kp.₂₀ 125°, durch hydrierende Aminierung von II über Ni/Zn in Ggw. von n-Butylamin; stark gefärbt. *Opt. akt. Hydrochlorid*, F. 94—95°; $[\alpha]_{546} -18,8^0$, $[\alpha]_{579} -16,6^0$ (absol. A.); in wss./alkoh. Lsg. findet Hydrolyse zu II (Semicarbazon, F. 178°) u. n-Butylamin statt. — 3-Methyl-1-isoamylaminocyclohexan, Kp.₂₀ 150°; D²² 0,855; wird beim Stehen braun; $[\alpha]_{579} -10,6^0$ (rein); $[\alpha]_{546}/[\alpha]_{579} = 1,13$; $[\alpha]_{579} -7,2^0$ (c = 5; A.). — *Methylaminocyclopentan*, Kp. 124°, wie vorst. aus Cyclopentanon u. Methylamin; D²⁵ 0,840; n_D²⁵ 1,445; K₂₅ 0,7 · 10⁻³. — *trans*-1-Methyl-3-dimethylaminocyclohexan, Kp. 175°, durch 4std. Kochen von *trans*-II ($[\alpha]_{546} -2,65^0$), 40%ig. HCHO, Ameisensäure u. W.; D²⁰ 0,840; n_D²⁰ 1,4530; $[\alpha]_{579} -6,5^0$, $[\alpha]_{546} -7,35^0$. *Meiholdid*, F. 240°; $[\alpha]_{546} -3,25^0$, $[\alpha]_{579} -2,75^0$ (c = 5; A.); ergibt mit Ag₂O die *quaternäre Base*, deren Lsg. beim Einengen zu II (Oxydationsprod. 3-Methyladipinsäure, F. 92—93°) zers. wird. *cis*-*Isomeres*, Kp. 177°, aus *cis*-II ($[\alpha]_{546} +1,40^0$); D²⁵ 0,830; n_D²⁵ 1,4510; $[\alpha]_{546} -4,20^0$, $[\alpha]_{579} -3,70^0$. *Meiholdid*, F. 230° (Zers.). — 3-Methyl-1-oximinomethylcyclohexan-A, Kp.₁₄ 112°, aus 3-Methyl-1-formylcyclohexan (vgl. 14. Mitt., C. 1947. E. 1540); D²⁵ 0,938; n_D²⁵ 1,4579; $[\alpha]_{546} -21,45^0$, $[\alpha]_{579} -18,85^0$. *Isomeres-B*, Kp.₁₄ 111°, analog; D²⁵ 0,936; n_D²⁵ 1,4745; $[\alpha]_{546} -26,05^0$, $[\alpha]_{579} -23,05^0$. — 3-Methyl-1-aminomethylcyclohexan-A, Kp. 174°, durch Red. vorst. Isomeren-A mit Na/A.; D²⁵ 0,862; n_D²⁵ 1,4687; $[\alpha]_{546} -2,20^0$, $[\alpha]_{579} -1,95^0$. *Isomeres-B*, Kp. 173°; D²⁵ 0,863; n_D²⁵ 1,4684; $[\alpha]_{546} -1,85^0$, $[\alpha]_{579} -1,70^0$. — *Phenylcyclohexylketon*, F. 51°, durch CrO₃-Oxydation von Phenylcyclohexylcarbinol. *Oxim*, F. 157° — *Phenylcyclohexylcarbinamin*, Kp.₁₀ 140°, aus vorst. Oxim mit Na/A.; D²⁵ 0,993; n_D²⁵ 1,5352. *Hydrochlorid*, Dihydrat, F. > 300°. *d-Tartrat*, F. 190°; $[\alpha]_{546} +15^0$ (c = 2; A.). *Benzoylderiv.*, F. 164—165° (A.). — *Dicyclohexylcarbinamin*, Kp.₁₀ 141°, aus Dicyclohexylketon (Kp.₁₄ 148°) → *Oxim* (F. 161°) u. Red. mit Na/A.; D²⁵ 0,931; n_D²⁵ 1,4935. *Hydrochlorid*, F. 215° (Sublimation). *d-Tartrat*, F. 174—175°, $[\alpha]_{546} +12,1^0$, $[\alpha]_{579} +10,9^0$ (c = 2; A.). *Benzoylderiv.*, F. 207°. *Benzolsulfonylderiv.*, F. 128°. *p-Toluolsulfonylderiv.*, F. 138°. — 2-Chlor-1-aminocyclohexan, durch Rk. des opt. akt. 2-Aminocyclohexanols u. PCl₅ in Bzl. bei 0°; $[\alpha]_D +48,25^0$; K₂₅ 3,1 · 10⁻⁵. *Isomeres*, Kp.₁₈ 84°, aus dem dl-Gemisch → *neutrales d-Tartrat-dl-Base* [F. 165—166°; $[\alpha]_{546} +16,45^0$, $[\alpha]_{579} +14,65^0$ (c = 5; W.)], fraktionierte Kristallisation aus A. bei 90, 85 u. 80° zu *d-Tartrat-Base* (F. 169—170°; $[\alpha]_{546} -19,80^0$, $[\alpha]_{579} -17,40^0$) u. zers. mit Na₂CO₃; D²⁵ 1,082; n_D²⁵ 1,4920; $[\alpha]_{546} -56,3^0$, $[\alpha]_{579} -49,9^0$; $[\alpha]_{546} -69,0^0$, $[\alpha]_{579} -61,6^0$ (c = 1; A.); $[\alpha]_{546} -52^0$, $[\alpha]_{579} -46^0$; (c = 1; Bzl.). — 2-Chlor-1-methylaminocyclohexan, Kp.₂₀ 84°, aus 2-Methylaminocyclohexanol u. PCl₅; D²⁵ 1,051; n_D²⁵ 1,4814; K₂₅ 7,1 · 10⁻⁵. *Hydrochlorid*, F. 210 bis 211°. *Benzoylderiv.*, F. 54—55° (Bzl./Ligroin). — 1-Methyl-2-aminocyclohexen-(6), Kp. 170°, durch Zufügen eines 10%ig. Überschusses von PCl₅ bei 0° zu 1-Methyl-2-aminocyclohexanolhydrochlorid ($[\alpha]_{546} +13,8^0$; 19. vgl. nachst. Ref.), in absol. Bzl., 12std. Stehen, Gießen auf Eis, 1/2std. Kochen, Ausäthern, Alkalisieren, Ausziehen mit Chlf., 3std. Kochen des Abdampfungsrückstands mit W. (das ebenfalls gebildete 1-Chlor-1-methyl-2-aminocyclohexan wird hierbei zu II hydrolysiert, das ausgeäthert wird), Alkalisieren u. Ausziehen mit Chlf.; K₂₅ 2,4 · 10⁻⁴; D²⁵ 0,904; n_D²⁵ 1,4853; $[\alpha]_{546} -17,25^0$, $[\alpha]_{579}$

—14,95⁰. *d*-Tartrat, F. 171—172⁰; $[\alpha]_{546} + 5,50^0$. Phosphat, F. 155—157⁰. — *1*-Äthyl-2-aminocyclohexen-(6), Kp. 180⁰, analog vorst. Verb.; D₂₅⁰ 0,9056; n_D²⁵ 1,4882. Phosphat, F. 178—180⁰ (Zers.). Analog entsteht aus *1*-Aminomethylcyclohexanol mit PCl₅, *1*-Aminomethylcyclohexen. — Ferner werden folgende K₂₅-Werte ermittelt: *4*-Methyl-*1*-aminocyclohexan-*B* 3,0 · 10⁻⁴, *1*-Aminomethylcyclohexan 2,3 · 10⁻⁴, *3*-Aminocyclohexen 2,6 · 10⁻⁴, *N*-Methylaminocyclohexan 1,1 · 10⁻³, Dimethylaminocyclohexan 5,3 · 10⁻⁴ u. 2-Chlor-*1*-methyl-*1*-methylaminocyclohexan 1,9 · 10⁻⁴. Ein Vgl. der K₂₅-Werte mit denen der entspr. Cyclohexan- u. Cyclohexencarbonsäure zeigt eine gewisse Parallelität. Die der Aminocyclohexane sind im allg. größer, Doppelbindungen u. N-Substituenten erhöhen K, im Gegensatz zu den Carbonsäuren bewirken Cl-Substituenten Erniedrigung der K-Werte. Ähnlich verhalten sich die Cyclohexanole: K₂₅ für das 2-Aminoderiv. ist 4,3 · 10⁻⁵, für das 2-Methylderiv. 14,3 · 10⁻⁵. Schließlich werden nach $K_{hydr} = 1/t \cdot [2,3026/A-S] \cdot \log [S(A-x)/A(S-x)]$ (A = Ausgangsamidkonz.; S = Ausgangs-Na₂CO₃-Konz.) die Hydrolysenkonstanten folgender Amide bei 25⁰ in 60% wss. A. gemessen. [Die Werte sind auf K_{hydr} von Benzamid bezogen.] *Benzoessäure*-[2-methylcyclohexyl]-amid: *Isomeres A* 0,046, *B* 0,075. — [3-Methylcyclohexyl]-amid: *A* 0,055, *B* 0,080. *Octadecan*-[3-methylcyclohexyl]-amid: *A* 0,340, *B* 0,500. *Naphthoesäure*-[3-methylcyclohexyl]-amid: *A* 0,29, *B* 0,35. *Benzoessäure*-[4-methylcyclohexyl]-amid: *A* 0,110, *B* 0,140. — *o*-Tolylsäure-[3-methylcyclohexyl]-amid: *B* 0,100. β -Phenylpropionsäure-[3-methylcyclohexyl]-amid: *B* 0,060. *Cyclohexylessigsäure*-[3-methylcyclohexyl]-amid: *B* 0,105. *Heptansäure*-[3-methylcyclohexyl]-amid: *B* 0,125. Da die A-Reihe cis-, die B-Reihe trans-Konfiguration besitzt, erfolgt die Hydrolyse der A-Reihe auf Grund der ster. Hinderung langsamer als in der B-Reihe. (Bull. Soc. chim. France, Mém. [5] 14. 843—50. Sept./Okt. 1947.)

LEHWALD. 2120

Max Mousseron und Robert Granger, *Untersuchungen in der alicyclischen Reihe*. 19. Mitt. *Aminoalkohole*. (18. vgl. vorst. Ref.) Analog den im vorst. Ref. beschriebenen Verss. werden eine Anzahl *Aminoalkohole* dargestellt, ihre Trennung in die opt. Antipoden versucht u. ihre Dissoziationskonstanten gemessen u. verglichen. — *2*-Aminocyclopentanol-(I), Kp.₁₃ 114—116⁰, Kp. 205—206⁰, durch Istd. Erhitzen von NH₃ u. *1,2*-Epoxy-cyclopentan (II) auf 115⁰; $[\alpha]_{589} + 38,20^0$. *Hydrochlorid*, F. 192—193⁰. *Acetyl-deriv.*, Kp.₁₅ 194—195⁰. *p*-Tolylsulfonylderiv., F. 142—143⁰. *Saures d*-Tartrat, F. 69 bis 70⁰. — *2*-Methylaminocyclopentanol-(I), Kp.₁₆ 104—105⁰, durch 2std. Kochen von I u. 20% wss. Methylaminlg. u. A. auf 110⁰. *Hydrochlorid*, F. 75—76⁰. — *2*-Äthylaminocyclopentanol-(I), Kp.₁₆ 99—100⁰, aus I u. Äthylamin wie vorstehend. *Hydrochlorid*, F. 128—129⁰. — *2*-Anilinocyclopentanol-(I), Kp.₁₆ 175—176⁰, aus I u. Anilin (4 Std. bei 120—130⁰). *Hydrochlorid*, F. 146—147⁰. — *2*-Dimethylaminocyclopentanol-(I), Kp.₁₆ 89 bis 90⁰, aus I u. 33%_{ig}. Dimethylamin. *Hydrochlorid*, F. 105—106⁰. — *2*-Aminocyclohexanol-(I) (VIII), F. 66—67⁰, Kp. 213—214⁰, aus *1,2*-Epoxy-cyclohexan (II) u. NH₃ in 2 Std. bei 110—115⁰ oder aus 2-Chlorcyclohexanol u. NH₃; geht bei längerem Erhitzen in *Cyclohexadien*-(1,3) über. *Isomeres* vom F. 47⁰, Kp. 220—240⁰ (cis-trans-Gemisch?), durch Hydrieren von *o*-Aminophenol über Ni bei 180⁰/60 at. *Hydrochlorid*, F. 75⁰. Nach Auftrennen des Gemisches über die Tartrate entsteht ein opt. akt. *Isomeres* vom F. 83 bis 84⁰, $[\alpha]_{579} + 42,5^0$, $[\alpha]_{546} + 48,3^0$, $[\alpha]_{436} + 76,8^0$ (c = 3,5; W.). — *2*-Methylaminocyclohexanol (III), F. 25⁰, Kp.₁₇ 108—109⁰, aus II u. Methylamin; aus A. Nadeln. *Hydrochlorid*, F. 114—115⁰. *Mono-d-camphorat*, $[\alpha]_{589} - 15,9^0$ (c = 7; W.). *d*-Weinsäure-dl-III-Salz, F. 120—121⁰ (Aceton), $[\alpha]_{589} + 13^0$ (c = 3,5; W.). *d*-Weinsäure-d-III-Salz, F. 146—147⁰ (Aceton/A.); $[\alpha]_{589} + 43,6^0$ (c = 3,5; W.). *d*-Weinsäure-l-III-Salz, F. 137—138⁰, $[\alpha]_{589} - 18^0$ (c = 2; W.). *d*(oder l)-III, F. 23⁰, Kp.₁₇ 106—107⁰; $[\alpha]_{589} + 82,8^0$, $[\alpha]_{579} + 87,8^0$, $[\alpha]_{546} + 95,9^0$, $[\alpha]_{436} + 163,5^0$ (c = 5; W.). — *2*-Äthylaminocyclohexanol (IV), F. 35⁰, Kp. 222⁰, Kp.₁₆ 107—108⁰, aus II u. Äthylamin. *Hydrochlorid*, F. 155⁰. *d*-Weinsäure-dl-IV-Salz, F. 123—124⁰ (Aceton/A.); $[\alpha]_{589} + 13,9^0$ (c = 7; W.). *d*-Säure-l-IV-Salz, F. 146 bis 157⁰; $[\alpha]_{589} - 21,3^0$ (c = 8,5; W.); 20%_{ig} (des Gemisches). *d*-Säure-d-IV-Salz, F. 148 bis 149⁰; $[\alpha]_{589} + 52,2^0$ (c = 3,5; W.). *l*-Säure-d-IV-Salz, F. 156—157⁰; $[\alpha]_{589} + 21,2^0$ (c = 3,5; W.). *l*-Säure-l-IV-Salz, F. bis 149⁰; $[\alpha]_{589} - 51,7^0$ (c = 6; W.). *d*(oder l)-IV, F. 38⁰, Kp.₁₈ 99—100⁰; $[\alpha]_{589} - 89,2^0$, $[\alpha]_{579} - 94,7^0$, $[\alpha]_{546} - 107,3^0$, $[\alpha]_{446} - 177,2^0$ (c = 3; W.). *Hydrochlorid*, F. 150—151⁰, $[\alpha]_{589} - 69,7^0$ (c = 2; W.). — *2*-n-Propylaminocyclohexanol, F. 39⁰, Kp.₁₆ 117—118⁰, aus II u. Propylamin. *Hydrochlorid*, F. 181⁰. *d*-Weinsäure-dl-aminsalz, F. 127—128⁰; $[\alpha]_{589} + 14,1^0$ (c = 3; W.). *d*-Säure-l-aminsalz, F. 160—161⁰ (absol. A./Äthylacetat); $[\alpha]_{589} - 22,2^0$ (c = 2; W.). *d*-Säure-d-aminsalz, F. 151—152⁰; $[\alpha]_{589} + 54^0$ (c = 3,5; W.). *d*(oder l)-Amin, F. 45⁰; Nadeln; $[\alpha]_{589} + 90,4^0$, $[\alpha]_{546} + 109,2^0$ (c = 3,5; A.). — *2*-n-Butylaminocyclohexanol, F. 42⁰, Kp.₁₆ 134—135⁰, aus II u. Butylamin. *Hydrochlorid*, F. 222⁰. *d*-Weinsäure-dl-aminsalz, F. 95⁰ (absol. A.). *d*-Säure-l-aminsalz, F. 86—87⁰ (absol. A./Äthylacetat), $[\alpha]_{589} - 22,9^0$ (c = 2; W.). *d*-Säure-d-aminsalz, F. 113—114⁰; $[\alpha]_{589} + 55,2^0$ (c = 4;

W.). *d*(oder *l*)-Amin, F. 420; $[\alpha]_{589} -90,90$, $[\alpha]_{579} -96,70$, $[\alpha]_{546} -109,20$, $[\alpha]_{436} -180^0$ ($c = 2$; A.). — *2*-Cyclohexylaminohexanol, F. 89—90⁰ (Ae./Bzl.), aus II u. Cyclohexylamin. Hydrochlorid, F. 230⁰. Nitrosamin, F. 156—157⁰ (A.). *d*-Weinsäure-*dl*-aminalz, F. 101—102⁰ (Aceton). *d*-Säure-*l*-aminalz, F. 113—114⁰, aus A./Aceton Nadeln; $[\alpha]_{589} -32,1^0$, $[\alpha]_{546} -35,7^0$ ($c = 1,5$; W.). *d*-Säure-*d*-aminalz, F. 107—108⁰; $[\alpha]_{589} +50^0$, $[\alpha]_{546} +62,3^0$ ($c = 1,5$; W.). *d*(oder *l*)-Amin, F. 64—65⁰; $[\alpha]_{589} +70,2^0$, $[\alpha]_{579} +73,4^0$, $[\alpha]_{546} +83,1^0$, $[\alpha]_{436} +136^0$ ($c = 7$; A.). (Weitere $[\alpha]$ in Aceton u. Bzl. s. Original.) Hydrochlorid, F. 225⁰; $[\alpha]_{589} +62,6^0$, $[\alpha]_{579} +66,3^0$, $[\alpha]_{546} +74,9^0$ ($c = 2,5$; W.). — *1*-[Cyclohexenyl-(2')-amino]-cyclohexanol-(2)-hydrochlorid, F. 157—158⁰ (absol. A.), durch Erhitzen äquimol. Mengen von 3-Chlorocyclohexen u. VIII. — *2*-[α -Aminopyridino]-cyclohexanol, Kp.₁₅ 220⁰, aus II u. α -Aminopyridin bei 130⁰. — *2*-[α -Äthylaminopyridino]-cyclohexanol, Kp.₁₅ 235⁰, aus vorst. Verb. u. Äthyljodid. — *2*-Dimethylaminocyclohexanol, Kp. 198⁰, Kp.₁₆ 95—96⁰, durch 10std. Kochen von Dimethylamin u. II in A. bei 100⁰; D.²⁰ 0,954. Mono-*d*-camphorat, F. 177⁰; $[\alpha]_{589} +15,8^0$ ($c = 2$; W.). *d*-Bromcamphersulfonat, F. 177⁰; $[\alpha]_{589} +67,5^0$ ($c = 3,5$; W.). α -Bromphenylacetylderiv., Hydrochlorid, F. 141—142⁰ (Bzl.). *d*-Amin, Kp.₁₅ 95⁰, durch Erhitzen von *d*-III u. CH₃J im Einschlußrohr auf 120⁰; D.²⁵ 0,948; n_D^{25} 1,465; $[\alpha]_{546} +41,20$, $[\alpha]_{579} +36,5^0$ ($c = 5$; A.). — *l*-*2*-Dimethylaminocyclohexanol, Kp.₁₄ 105⁰, aus *l*-IV u. Äthyljodid wie vorst.; D.²⁵ 0,920; n_D^{25} 1,4593; $[\alpha]_{546} -87,1^0$, $[\alpha]_{579} -77,1^0$ ($c = 5$; A.). Analog wurden folgende Verbb. hergestellt: *2*-Methyläthylaminocyclohexanol, Kp.₁₅ 100⁰; D.²⁵ 0,918; n_D^{25} 1,4645. — *2*-Methyl-*n*-propylaminocyclohexanol, Kp.₁₅ 125⁰; D.²⁵ 0,915; n_D^{25} 1,4685. — *2*-Methyl-*n*-butylaminocyclohexanol, Kp.₁₅ 135⁰; D.²⁵ 0,916; n_D^{25} 1,4686. — *2*-Äthyl-*n*-propylaminocyclohexanol, Kp.₁₅ 130⁰; D.²⁵ 0,919; n_D^{25} 1,4599. — *2*-Methyläthylamino-4-methylcyclohexanol, Kp.₁₅ 115⁰; D.²⁵ 0,918; n_D^{25} 1,4645. — *2*-[Methylcyclohexylamino]-cyclohexanolhydrochlorid, F. 190—191⁰. — Ein Vgl. der $[\alpha]$ -Werte der vorst. Verbb. zeigt, daß diese bei sek. Aminen größer sind als bei prim. u. tert. u. ferner linear der Größe des N-Substituenten zunehmen. Die Verhältniszweie zwischen den einzelnen $[\alpha]$ -Werten bei verschied. Wellenlängen werden durch Substituenten wenig beeinflusst; cycl. Substituenten am N-Atom setzen die Rotation herab. *2*-Aminocycloheptanol, Kp.₁₆ 129—130⁰, F. 72—73⁰, aus 1,2-Epoxycycloheptan (V) NH₃ in A. in 5 Std. bei 120⁰. Hydrochlorid, F. 115⁰. Mono-camphorat, F. 176⁰ (Äthylacetat); $[\alpha]_{589} +16,3^0$ ($c = 3,5$; W.). *d*-Weinsäure-*dl*-aminalz, F. 179⁰; $[\alpha]_{589} +14,2^0$ ($c = 1$; W.). *d*-Säure-*l*-aminalz, F. 197—198⁰, Prismen; $[\alpha]_{589} +4,9^0$ ($c = 3$; W.); aus 85%ig. A. Prismen. *d*-Säure-*d*-aminalz, F. 153⁰; $[\alpha]_{589} +24,2^0$ ($c = 2,5$; W.); aus A. seidige Nadeln. *d*(oder *l*)-Amin, F. 89—90⁰; $[\alpha]_{589} -14,4^0$, $[\alpha]_{579} -14,8^0$, $[\alpha]_{546} -16,6^0$, $[\alpha]_{436} -27^0$ ($c = 5$; W.). Hydrochlorid, F. 121⁰. — *1*-Chlor-*2*-aminocycloheptan, Kp.₁₆ 97—98⁰, aus vorst. Verb. in Bzl. u. PCl₅. — *2*-Methylaminocycloheptanol, Kp.₁₆ 121—122⁰, aus V u. Methylamin. *d*-Weinsäure-*dl*-aminalz, F. 120⁰; $[\alpha]_{589} +13,8^0$ ($c = 2,7$; W.). *d*-Säure-*l*-aminalz, F. 156—157⁰; Prismen aus A./Aceton; $[\alpha]_{589} +3^0$ ($c = 3,6$; W.). *d*-Säure-*d*-aminalz, F. 115—116⁰ (A.); $[\alpha]_{589} +29,7^0$ ($c = 2$; W.). *d*(oder *l*)-Amin, Kp.₁₆ 118—119⁰; $[\alpha]_{589} -22,6^0$, $[\alpha]_{579} -23,1^0$, $[\alpha]_{546} -25,9^0$, $[\alpha]_{436} -42,7^0$ ($c = 4,5$; W.). — *2*-Aminocyclooctanol, F. 77—78⁰, Kp.₁₆ 132—133⁰, aus 1,2-Epoxycyclooctan, A. u. NH₃ im Autoklaven in 20—30 Std. bei 150—160⁰; aus A. Blättchen. Hydrochlorid, F. 107—108⁰. *d*-Weinsäure-*dl*-aminalz, F. 195⁰; $[\alpha]_{589} +13,9^0$ ($c = 3,3$; W.). *d*-Säure-*l*-aminalz, F. 205—206⁰; $[\alpha]_{589} +5,5^0$ ($c = 3$; W.); aus A. Nadeln. *d*-Säure-*d*-aminalz, F. 159—160⁰; $[\alpha]_{589} +22,8^0$ ($c = 2$; W.); aus A. Prismen. *d*(oder *l*)-Amin, F. 93—94⁰; $[\alpha]_{589} -12,8^0$, $[\alpha]_{579} -13^0$, $[\alpha]_{546} -14,6^0$, $[\alpha]_{436} -24,1^0$ ($c = 5,4$; W.). Hydrochlorid, F. 112⁰. — *2*-Methylaminocyclooctanol, F. 25⁰, Kp.₁₆ 123⁰, wie vorst. mit Methylamin. *d*-Weinsäure-*dl*-aminalz, F. 135—136⁰ (Aceton); $[\alpha]_{589} +13,1^0$ ($c = 3$; W.). *d*-Säure-*l*-aminalz, F. 160—161⁰ (Aceton/A.); $[\alpha]_{589} +3,6^0$ ($c = 5,7$; W.). *d*-Säure-*d*-aminalz, F. 119—120⁰; $[\alpha]_{589} +27,6^0$ ($c = 1,7$; W.). *d*(oder *l*)-Amin, Kp.₁₆ 121—122⁰; $[\alpha]_{589} -19,9^0$, $[\alpha]_{579} -20,3^0$, $[\alpha]_{546} -22,8^0$ u. $[\alpha]_{436} -37,6^0$ ($c = 3,6$; W.). — *1*-Methyl-*2*-aminocyclopentanol, F. 45⁰, Kp.₂₀ 103⁰, durch 4std. Erhitzen von NH₃ u. 1-Methyl-1,2-epoxycyclopentanol auf 120⁰. — *1*-Äthyl-*2*-aminocyclopentanol, Kp.₂₀ 110⁰, wie vorst. mit 1-Äthyl-1,2-epoxycyclopentanol auf 120⁰. — *1*-Propyl-*2*-aminocyclopentanol, Hydrochlorid, F. 162—163⁰, aus NH₃ u. 1-Propyl-1,2-epoxycyclopentanol. — *1*-Isopropyl-*2*-aminocyclopentanol, Hydrochlorid, F. 137—138⁰, aus NH₃ u. 1-Isopropyl-1,2-epoxycyclopentanol. — *1*-Methyl-*2*-aminocyclohexanol, F. 89—90⁰, Kp.₁₈ 114⁰, aus 1-Methyl-1,2-epoxycyclohexan u. NH₃. Hydrochlorid, F. 147—148⁰. *d*-Weinsäure-*dl*-aminalz, F. 136—137⁰ (A.), $[\alpha]_{546} +15,3^0$ ($c = 4,2$; W.). *d*-Säure-*d*-aminalz, F. 190—191⁰, $[\alpha]_{579} +20,4^0$, $[\alpha]_{546} +22,8^0$ ($c = 4,2$; W.). *d*(oder *l*)-Amin, F. 85—87⁰, $[\alpha]_{579} +12,12^0$, $[\alpha]_{546} +13,8^0$ ($c = 4,2$; W.). Hydrochlorid, F. 167—169⁰ (Zers.), $[\alpha]_{579} +9,83^0$, $[\alpha]_{546} +11,10^0$ ($c = 12$; W.). — *1,2*-Dimethyl-*2*-aminocyclohexanol ließ sich aus NH₃ u. 1,2-Dimethyl-1,2-epoxycyclohexan nur als Nebenprod. herstellen; nach Desaminierung mit HNO₂ entstand *1*-Methyl-*1*-acetylcyclopentan (Semicarbazon, F. 142⁰).

Als Hauptprod. entstand bei der Rk. das sek. Amin, F. 119—120°. — *1-Äthyl-2-aminocyclohexanol*, Kp.₁₈ 125°, aus NH₃ u. 1-Äthyl-1.2-epoxycyclohexan. *Hydrochlorid*, F. 135—136°. — *1-Propyl-2-aminocyclohexanolhydrochlorid*, F. 177—178°, analog. — *1-Isopropyl-2-aminocyclohexanol*, *Hydrochlorid*, F. 237—238°. — *1-Butyl-2-aminocyclohexanol*, *Hydrochlorid*, F. 196—197°. — *1-Methyl-2-dimethylaminocyclohexanol*, Kp.₁₆ 110°. *Hydrochlorid*, F. 157°. *Benzoat*, F. 181—182° (A.). — *3-Methyl-2-aminocyclopentanol*, Kp.₁₅ 90°, durch 48std. Rühren von 3-Methyl-2-bromocyclopentanol u. NH₄OH (D. 0,88). Daneben das sek. Amin. Der Strukturbeweis erfolgte durch Rk. mit PCl₅ in Bzl. bei 0° zu *3-Methyl-2-amino-1-chlorcyclopentan* u. 3std. Hydrolysieren zu *2-Methylcyclopentanon* (*Semicarbazol*, F. 173—174°). — *2-Amino-1-oxhydrinden*, F. 132°, wie vorst. aus Indenbromhydrin u. NH₃; ergibt mit PCl₅ u. anschließender Hydrolyse *Hydrindon-(2)* (*Semicarbazol*, F. 201—202°). — *3-Methyl-2-aminocyclohexanol*, Kp.₁₅ 130°, F. 74—75°, aus 3-Methyl-1.2-epoxycyclohexan u. NH₃ in 3 Std. bei 120°; entsteht in besserer Ausbeute aus NH₃ u. 3-Methylcyclohexanchlorhydrin. — *cis-3-Methylcyclohexandiol-(1,2)*, F. 81°. *trans-Isomeres*, F. 90°. — *3-Äthoxy-2-(oder 1)-aminocyclohexanol-(1 oder 2)*, F. 110°, Kp.₁₅ 148—150°, aus 1-Äthoxy-2.3-epoxycyclohexan [Kp.₁₂ 78°; D.₂₅ 1,004; n_D²⁵ 1,4493, aus 1-Äthoxycyclohexen-(2)] u. NH₃ in 6 Std. bei 120°. *Hydrochlorid*, F. 160°; ergibt bei der Desaminierung mit HNO₃ *1-Äthoxy-2-formylcyclopentan* (*Semicarbazol*, F. 204°); daneben wahrscheinlich ein sek. Amin, Kp.₁₅ 190°. *Hydrochlorid*, F. 250° (Zers.). — *4-Methyl-2-aminocyclohexanol-A (VII-A)*, F. 27°, aus 4-Methyl-1.2-epoxycyclohexan-A (VI-A) u. NH₃. *Neutrales Oxalat*, F. 225° (Zers.); (ergibt mit PCl₅ in Bzl. bei 0° *4-Methyl-2-amino-1-chlorcyclohexan*, Kp.₁₅ 66—67°, D.₂₅ 1,103. *Hydrochlorid*, F. 153—154°). *d-Weinsäure-dl-VII-A-Salz*, F. 130—131°. [α]₅₈₉ +14,8° (c = 5; W.); aus absol. A. Prismen. *d-Säure-d-VII-A-Salz*, F. 124—125°, [α]₅₈₉ +25,3° (c = 6; W.). *d-Säure-l-VII-A-Salz*, F. 154—155° (A.), [α]₅₈₉ +5,8° (c = 7,5; W.). *d(oder l)-VII*, Kp.₁₆ 110—111°, [α]₅₈₉ +16,7°, [α]₅₇₉ +17,1°, [α]₅₄₆ +19,2°, [α]₄₃₆ +31,3° (c = 3,5; W.). *Neutrales Oxalat*, F. 230° (Zers.). [α]₅₇₉ +16,3° (c = 1,2; W.). — *4-Methyl-2-methylaminocyclohexanol-(I)-A*, Kp.₁₆ 112—113°, durch 3std. Kochen von VI-A u. 33%ig. wss. Methylamin u. A.; D.₁₈ 0,982. *Hydrochlorid*, F. 115—116°. *d-Weinsäure-dl-aminsalz*, F. 153°, [α]₅₈₉ +13° (c = 2,5; W.). *d-Säure-d-aminsalz*, F. 164—165° (A./Aceton), [α]₅₈₉ +39,8° (c = 2,5; W.). *d-Säure-l-Aminsalz*, F. 159—166°, [α]₅₈₉ —15,7° (c = 3; W.). *d(oder l)-Amin-A*, Kp.₁₆ 110—111°, [α]₅₈₉ +52,5°, [α]₅₇₉ +56,2°, [α]₅₄₆ +63,8°, [α]₄₃₆ +104° (c = 4,2; W.). — *4-Methyl-2-äthylaminocyclohexanol-A*, Kp.₁₆ 114—115°, aus Äthylamin u. VI-A; D.₁₈ 0,964. *Hydrochlorid*, F. 121—122°. — *4-Methyl-2-anilincyclohexanol-A*, Kp.₁₆ 197—198°, aus Anilin u. VI-A. *Hydrochlorid*, F. 151—152°. — *4-Methyl-2-diäthylaminocyclohexanol-A*, Kp.₁₆ 120—121°, aus Diäthylamin u. VI-A. *Hydrochlorid*, F. 122—123°. Bei den vorst. Aminen aus VI-A entstand jeweils nur ein Amin. Die CH₃-Gruppe in 4-Stellung setzt die Rotation herab. — *d-VII-B*, F. 118—119°, aus unreinem VI-B u. NH₃ u. Trennen über *d-Weinsäure-d-VII-B-Salz* ([α]₅₈₉ —24°, [α]₅₄₆ —27,2° (c = 2,5; W.); daneben *d-VII-A*); Nadeln aus Bzl./Ae.; [α]₅₈₉ —49,6° (—53,9°), [α]₅₇₉ —52,1°, [α]₅₄₆ —58,4° (—62,4°), [α]₄₃₆ —94,8° [c = 8; W. (bzw. A.)]. *Hydrochlorid*, F. 215—217°, [α]₅₈₉ —65,1°, [α]₅₄₆ —77,7°, [α]₄₃₆ —126,5° (c = 1,5; W.). — *VII-A* u. *VII-B* lassen sich durch Desaminierung mit HNO₃ in *3-Methylformylcyclopentan-A* u. *-B* verwandeln. Die opt. Daten der vorst. 4-Methylderiv. zeigen, daß eine 4-Methylgruppe die Rotation erhöht. — *2.4-Dimethyl-1-aminocyclohexanol-(I)*, Kp.₂ 110°, durch 12std. Erhitzen von opt. akt. 2.4-Dimethyl-1.2-epoxycyclohexan u. NH₄OH auf 130°. *Opt. akt. Isomeres*, Kp.₁₀ 111°, über das *d-Tartrat*; [α]₅₇₉ +18,95°, [α]₅₄₆ +21,05° (c = 5; W.). — *4-Methyl-2-äthyl-1-aminocyclohexanol-(2)*, Kp.₁₅ 116°, aus NH₃ u. 4-Methyl-2-äthyl-1.2-epoxycyclohexan bei 130°. *Opt. akt. Isomeres*, Kp.₂₀ 120°, über das *d-Tartrat* [[α]₅₄₆ +30,4° (c = 2,5; W.)]; [α]₅₇₉ +15,2°, [α]₅₄₆ +17,0° (c = 5; W.). — *Opt. akt. 1.4-Dimethyl-2-aminocyclohexanol*, Kp.₁₆ 120°, aus NH₃ u. 1.4-Dimethyl-1.2-epoxycyclohexan. — Über die Rotation der vorst. 2-Aminoverb. können folgende Feststellungen getroffen werden: [α] ist am stärksten bei den 5- u. 6-Ringverb. u. nimmt bei höheren ab. N-Alkylsubstituenten erhöhen die Drehung, CH₃-Gruppen am Ring erhöhen sie nur in p-Stellung zur OH-Gruppe. — Theoret. können bei der Rk. von NH₃ mit überschüssigem Epoxycyclanen 3 Isomere entstehen: d-R-NH-R-l (inakt.), (d-R)₂NH (opt. akt.), (l-R)₂NH (opt. akt.), sowie ein Racemat der beiden letzteren. Die Unters. wurden an *Bis-[2-Oxycyclohexyl-(I)]-amin* (IX) durchgeführt: *Opt. inakt. IX*, F. 153°, a) aus II u. alkoh. NH₃; b) aus II u. d-VIII in 2 Std. bei 110°; c) aus II u. l-VIII. *Hydrochlorid*, F. 264°. *Nitrosamin*, F. 148°. *d-Weinsäure-opt. inakt. IX-Salz*, F. 103—104°, [α]₅₇₉ +10,2°, [α]₅₄₆ +12° (c = 3; W.). *d-Bromcamphersulfonat*, F. 142—143°, [α]₅₇₉ +52,8°, [α]₅₄₆ +61,9° (c = 3; W.). *rac.-IX*, F. 114°, bei vorst. Verb. unter a). *Hydrochlorid*, F. 192°. *Nitrosamin*, F. 171°. *d-Weinsäure-dl-IX-Salz*, F. 98—99°, [α]₅₇₉ +9,5°, [α]₅₄₆ +11° (c = 3,5; W.). *d-Bromcamphersulfonat*, F. 201—202°,

$[\alpha]_{579}^{20} + 53,3^{\circ}$, $[\alpha]_{546}^{20} + 62,3^{\circ}$ ($c = 3,5$; W.). *d*-IX, F. 115^o, bei vorst. Verb. unter b); Nadeln; $[\alpha]_{579}^{20} + 19,4^{\circ}$, $[\alpha]_{546}^{20} + 22,1^{\circ}$ ($c = 7$; A.). *l*-IX, F. 115^o, bei vorst. Verb. unter c); $[\alpha]_{579}^{20} - 19,2^{\circ}$, $[\alpha]_{546}^{20} - 21,8^{\circ}$ ($c = 7$; A.). — *Bis*-[2-*epoxycyclopentyl*-(1)]-*amin*: (Gemisch aus *rac. u. opt. inakt. Isomeren*), F. 45^o, aus I u. alkoh. NH₃ (2:1) in 3 Std. bei 120^o. *Opt. inakt. Isomeres*, F. 128—129^o, durch fraktionierte Rekrystallisation vorst. Gemisches aus Äthylacetat/Aceton; Prismen. *rac. Isomeres*, F. 55—56^o, aus der Mutterlauge des *inakt. Isomeren*; Lamellen aus Toluol. — 1-[2'-*Oxycyclopentyl*-(1')-*amino*]-*cyclohexanol*-(2), F. 104—105^o (A.), aus I u. VIII bei 130^o. — *Bis*-[3-*methyl-1-oxycyclopentyl*-(2)]-*amin*, sublimiert bei 250^o, aus NH₃ u. 3-Methyl-1,2-epoxycyclopentan. — *Bis*-[4-*methyl-1-oxycyclohexyl*-(2)]-*amin*-A, F. 173^o, aus VI-A u. alkoh. NH₄OH in 3 Std. bei 120^o u. fraktionierte Kristallisation aus A.; Lamellen. *Nitrosoderiv.*, F. 178—179^o. Daneben aus dem Gemisch das *Nitrosoderiv.* eines 2. *Isomeren*, F. 131—138^o. — *dl-Bis*-[2-*oxycyclohexyl*-(1)]-*methylamin*, F. 87^o, aus II u. Methylamin. Daneben das *opt. inakt. Isomere vom F. 111^o*; aus Äthylacetat Nadeln. — *Bis*-[2-*oxycyclohexyl*-(1)]-*äthylamin*, F. 114^o, wie vorst. Verb. mit Äthylamin; Blättchen. *Hydrochlorid*, F. 162^o. Daneben durch Rekrystallisation aus Äthylacetat ein *Isomeres vom F. 143^o* (Pae./Bzl.). — Ferner wird die Rk. von Epoxycyclanen mit Alkyldiaminen untersucht. *N*-[2'-*Oxycyclohexyl*-(1')]-1,2-*diaminoäthan* (X), F. 53—54^o, Kp.₁₅ 165^o, durch 3std. Erhitzen von II u. Äthylendiamin in A. u. Dest. des Filtrats. *Dihydrochlorid*, F. 265^o. *Opt. inakt. N.N'*-*Bis*-[2'-*oxycyclohexyl*-(1')]-1,2-*diaminoäthan*, F. 203—204^o, a) aus II u. Äthylendiamin (2:1) bei 140^o; aus Ae. Blättchen. *Dihydrochlorid*, F. 300^o; b) aus 2-Chlorcyclohexanol u. Äthylendiamin bei 150^o; c) aus VIII u. 1,2-Dibromäthan (2std. Kochen). *dl-Isomeres*, F. 87—88^o, bei vorst. Verb. unter a), b) oder c); aus Bzl. Prismen. *l-Isomeres*, F. 89—90^o, aus *l*-VIII u. 1,2-Dibromäthan; Prismen; $[\alpha]_{546}^{20} - 33,5^{\circ}$, $[\alpha]_{579}^{20} - 30^{\circ}$ ($c = 1,7$; A.). — *N*-Diäthyl-*N'*-[2'-*oxycyclohexyl*-(1')]-1,2-*diaminoäthan*, F. 45^o, durch 3std. Kochen von VIII u. Diäthylaminoäthylchlorid in absol. Bzl.; hygroskopisch. *Dihydrochlorid*, F. 137—138^o. — *N*-[4'-*Methyl-1'-oxycyclohexyl*-(2')]-1,2-*diaminoäthan*, Kp.₁₅ 170^o, aus VI u. Äthylendiamin. *Opt. akt. Isomeres*, Kp.₁₁ 170^o, analog aus *opt. akt. VI* u. Äthylendiamin; $[\alpha]_{446}^{20} - 0,70^{\circ}$ ($c = 5$; A.). Als Nebenprod. hierbei zwei isomere *N.N'*-*Bis*-[1'-*oxy-4'-methylcyclohexyl*-(2')]-1,2-*diaminoäthane*, F. 190—191^o (Bzl.) u. Kp.₁₅ 265^o (*Dihydrochlorid*, F. 250^o). — *N*-[2'-*Oxycyclopentyl*]-1,2-*diaminoäthan*, Kp.₁₅ 150^o, aus I u. Äthylendiamin in 3 Std. im Autoklaven. *Hydrochlorid*, F. 240^o. Daneben *N.N'*-*Bis*-[2'-*oxycyclopentyl*-(1')]-1,2-*diaminoäthan*, F. 170—171^o (Bzl./A.). — *N*-[2'-*Oxycyclopentyl*]-*N'*-[2''-*oxycyclohexyl*]-1,2-*diaminoäthan*, F. 175^o (A.), aus X u. I bei 140^o. — *N.N'*-*Bis*-[2'-*oxycyclohexyl*]-*methylendiamin*, Kp.₁₁ 240^o, durch 2std. Kochen von VIII u. Dibrommethan. — *N*-[2'-*Oxycyclohexyl*-(1')]-1,3-*diaminpropan*, Kp.₁₅ 175^o, aus II u. Trimethylendiamin in 5 Std. bei 140^o. Daneben *dl-N.N'*-*Bis*-[2'-*oxycyclohexyl*-(1')]-1,3-*diaminopropan*, Kp.₁₅ 265^o. — 2-[β-*Oxyäthylamino*]-*cyclohexanol*, F. 68^o, Kp.₁₅ 185^o, durch 8std. Erhitzen von II u. Aminoäthanol bei 120^o in 30%ig. A.; *Hydrochlorid*, F. 145^o. — *cis*-2-[β-*Chloräthylamino*]-1-*chlorcyclohexan*, Kp.₁ 95^o; D.₂₅ 1,152; n_D²⁵ 1,4961. — *Nitroso-2,3-tetramethylenpiperazin*, F. 160^o, aus vorst. Verb. u. NH₃ in 5 Std. bei 130^o. — 2,3-*Tetramethylenpiperazin*, F. 158^o, Kp.₁ 110^o, aus vorvorst. Verb. u. NaHS in 6 Std. bei 140^o. — 2-[β-*Oxyäthylamino*]-*cyclopentanol*, Kp.₁₅ 175^o, aus I u. Aminoäthanol. *Hydrochlorid*, F. 132^o; ergibt einen Cu-Komplex. — 2-[*Methyl-2'-oxycyclohexyl*-(1')-*amino*]-*äthanol*, Kp.₁₅ 168^o, aus Epoxyäthan u. III in 8 Std. bei 110^o. *Hydrochlorid*, F. 120^o. — 2-*Bis*-[β-*oxyäthyl*]-*aminocyclohexanol*-(1), Kp.₁ 195^o, aus Diäthanolamin u. II. *Hydrochlorid*, F. 122^o. — 3-[2'-*Oxycyclohexyl*-(1')-*amino*]-*propanol*-(1,2), (XI), Kp.₂ 115^o, aus Glycerin-α-monochlorhydrin u. VIII bei 140^o. — *N.N'*-*Bis*-[2'-*oxycyclohexyl*-(1')]-1,3-*diaminopropanol*-(2) (XII), Kp.₂ 140^o, aus VIII u. Glycerin-α,γ-dichlorhydrin. — Die 2-Aminocyclohexanole bilden in wss. alkoh. Lsg. mit Cu(OH)₂ blaugüne, in wss. Lsg. infolge Hydratisierung blaue Cu-Komplexe, bestehend aus 2 Moll. Amin u. 1 Atom Cu des Typs R-O-Cu-O-R mit je 2 Nebenvalenzen zu den beiden N-Atomen. Ohne Isolierung der Komplexe kann die gebundene Cu-Menge im Komplex bei den H₂O-lösl. Aminen in schwach alkal. Lsg. durch Zugabe von CuSO₄-Lsg. bis zur beginnenden Cu(OH)₂-Fällung, bei den in Alkali unlösl. Aminen in verd. H₂SO₄-Lsg. durch Titration mit CuSO₄, Entnahme von Proben u. Ermittlung der nach Alkalisieren auftretenden Blaufärbung titrimetr. best. werden. Keine Cu-Komplexe bilden 2-Aminocyclopentane mit N-Phenyl- oder N-Cyclohexylsubstituenten u. alle 2-Aminocyclopentane. Analoge Komplexe, jedoch in äquivalenter Zus. werden von den Bis-[2-oxycylanyl-(1)]-aminen gebildet, von den *dl*-Isomeren leichter als von den *opt. Inaktiven*. Sie sind leicht lösl., ihre gebundene Cu-Menge kann aber durch Titration ermittelt werden. Auch hier bilden die Amine mit einem oder zwei Cyclopentylringen keine Komplexe. Cu-Komplexe wurden ferner erhalten: Von den *N.N'*-*Bis*-[2'-oxycylanyl]-1,1-äthylendiaminen, von den 2-[β-Aminoäthylamino]-cyclohexanolen

(2:1 Komplex), von den 2-[γ -Aminopropylamino]-cyclohexanolen (2:1), von den 2-[β -Oxyäthylamino]-cyclohexanolen (1:1) (hier bilden auch die Cyclopentylringe enthaltenden Verbb. einen 1:1-Komplex), von Diäthanolaminocyclohexanolen (1:1), von XI u. von XII. Diese Komplexbldg. wird als Beweis für die trans-Struktur der 2-Aminocyclohexanole angesehen. Aus den gemessenen Konstanten (K) für die Abdissoziation eines H-Atoms aus der Aminogruppe [Einzelheiten vgl. Orig.] ist erkennbar, daß die Größenordnung von K bei den prim. Aminen untereinander etwa die gleiche ist; die von Aminocyclohexanolen sind allg. größer als die der Cyclopentanoole oder -heptanoole; die der Methylgruppen enthaltenden Aminocyclohexanoole sind untereinander etwa gleich. Die K-Werte der sek. Aminocyclohexanoole sind größer als die der prim. u. die der tert. wiederum größer als die der übrigen beiden. (Einzelheiten siehe Orig.). (Bull. Soc. chim. France, Mém. [5] 14. 850—76. Sept./Okt. 1947.) LEHWALD. 2120

Max Mousseron, Robert Granger und Jean Claret, Untersuchungen in der alicyclischen Reihe. 20. Mitt. *Amid-Untersuchungen.* (19. vgl. vorst. Ref.) Die Unters. über opt. Aktivität werden auf eine Anzahl Amide erweitert. Die nachst. Amide von opt. akt. 3-Methylcyclohexancarbonsäure-A (wahrscheinlich das *cis*-Isomere; $[\alpha]_{546}^{20} = -1,70^{\circ}$) entstanden über das Säurechlorid ($[\alpha]_{546}^{20} = -7,7^{\circ}$) durch Rk. in äther. Lsg. mit den entsprechenden Aminen bei -10° u. Rekristallisation aus PAe./Bzl. ($[\alpha]_{546}^{20} / [\alpha]_{579}^{20} = \text{konst. } 1,1^{\circ}$; soweit nicht bes. vermerkt $c = 1$ bei 20°): *Amid*, F. 145^o; $[\alpha]_{546}^{20} = -7,9^{\circ}$ (A.), $-5,8^{\circ}$ ($c = 0,5$; Bzl.). — *Methylamid*, F. 129^o; $[\alpha]_{546}^{20} = -9,6^{\circ}$ ($-6,2^{\circ}$) (all s. aus A. bzw. in () aus Bzl.). — *Athylamid*, F. 103^o; $[\alpha]_{546}^{20} = -10,5^{\circ}$ ($-6,3^{\circ}$). — *n-Propylamid*, F. 94^o; $[\alpha]_{546}^{20} = -13,2^{\circ}$ ($-6,6^{\circ}$). — *n-Butylamid*, F. 91^o; $[\alpha]_{546}^{20} = -14^{\circ}$ ($-7,5^{\circ}$). — *Cyclohexylamid*, F. 195^o; $[\alpha]_{546}^{20} = -25,4^{\circ}$ (A.), $-26,8^{\circ}$ ($c = 0,5$; Bzl.). — *Anilid*, F. 141^o; $[\alpha]_{546}^{20} = -25^{\circ}$ ($-14,7^{\circ}$). — *o-Toluidid*, F. 150^o; $[\alpha]_{546}^{20} = -24^{\circ}$ ($-12,9^{\circ}$). — *m-Toluidid*, F. 123^o; $[\alpha]_{546}^{20} = -25,8^{\circ}$ ($-11,5^{\circ}$). — *p-Toluidid*, F. 127^o; $[\alpha]_{546}^{20} = -24,4^{\circ}$ ($-13,9^{\circ}$). — *Dimethylamid*, Kp.₁₅ 148^o; D.₂₅ 0,965; n_D²⁵ 1,4716; $[\alpha]_{546}^{20} = -11,8^{\circ}$ ($-11,5^{\circ}$). — *Diäthylamid*, Kp.₁₅ 160^o; D.₂₅ 0,927; n_D²⁵ 1,4677; $[\alpha]_{546}^{20} = -17,8^{\circ}$ ($-16,1^{\circ}$). — *Amide* aus 3-Methyl-1-aminocyclohexan-A (I-A) u. nachst. Säuren, durch Rk. des Amins mit den Säurechloriden in der Kälte: *Ameisensäure*, Kp.₁₅ 141^o; mit Formanhydrid; $[\alpha]_{546}^{20} = -20,9^{\circ}$ ($-33,3^{\circ}$). — *Essigsäure*, F. 122^o; $[\alpha]_{546}^{20} = -79,1^{\circ}$ ($-79,4^{\circ}$). — *Propionsäure*, F. 108^o; $[\alpha]_{546}^{20} = -85,9^{\circ}$ ($-83,5^{\circ}$). — *Buttersäure*, F. 91^o; $[\alpha]_{546}^{20} = -81,6^{\circ}$ ($-82,3^{\circ}$). — *Valeriansäure*, F. 81^o; $[\alpha]_{546}^{20} = -78,8^{\circ}$ ($-80,8^{\circ}$). — *Hexansäure*, F. 83^o; $[\alpha]_{546}^{20} = -77,6^{\circ}$ ($-78,9^{\circ}$). — *Heptansäure*, F. 72^o; $[\alpha]_{546}^{20} = -79,2^{\circ}$ (-81°). — *Nonansäure*, F. 64^o; $[\alpha]_{546}^{20} = -80,5^{\circ}$ (-86°). — *Undecansäure*, F. 84^o; $[\alpha]_{546}^{20} = -78,1^{\circ}$ ($-83,7^{\circ}$). — *Dodecansäure*, F. 87^o; $[\alpha]_{546}^{20} = -79,1^{\circ}$ (-85°). — *Tetradecansäure*, F. 91^o; $[\alpha]_{546}^{20} = -81,4^{\circ}$ (-88°). — *Hexadecansäure*, F. 97^o; $[\alpha]_{546}^{20} = -87,1^{\circ}$ ($c = 0,5$; A.), $-94,1^{\circ}$ ($c = 0,5$; Bzl.). — *Octadecansäure*, F. 91^o; $[\alpha]_{546}^{20} = -84,9^{\circ}$ ($-93,2^{\circ}$). — *Eikosansäure*, F. 69^o; $[\alpha]_{546}^{20} = -86,3^{\circ}$ ($c = 0,5$; A.), $-92,8^{\circ}$ ($c = 0,5$; Bzl.). — *Butensäure*, F. 68^o; $[\alpha]_{546}^{20} = -31,7^{\circ}$ (A.), $-64,2^{\circ}$ ($c = 0,43$; Bzl.). — *Octadecansäure*, F. 74^o; $[\alpha]_{546}^{20} = -82,2^{\circ}$ ($-87,5^{\circ}$). — *Amide* von I-B u. nachst. Säuren: *Ameisensäure*, fl.; $[\alpha]_{546}^{20} = -4,2^{\circ}$ ($-4,8^{\circ}$). — *Essigsäure*, fl.; $[\alpha]_{546}^{20} = -4,6^{\circ}$ ($-3,7^{\circ}$). — *Undecansäure*, F. 24^o; $[\alpha]_{546}^{20} = -4,6^{\circ}$ ($-3,9^{\circ}$). — *Hexadecansäure*, F. 65^o; $[\alpha]_{546}^{20} = -16,1^{\circ}$ ($-13,3^{\circ}$). — *Octadecansäure*, F. 50^o; $[\alpha]_{546}^{20} = -12,1^{\circ}$ ($-5,3^{\circ}$). — *Diamide* aus I-A u. nachst. *Dicarbonensäuren*: *Bernsteinsäure*, F. 255^o; $[\alpha]_{546}^{20} = -250^{\circ}$ ($c = 0,33$; A.), -200° ($c = 0,13$; Bzl.). — *Adipinsäure*, F. 246^o; $[\alpha]_{546}^{20} = -220^{\circ}$ ($c = 0,33$; A.). — *Fumarinsäure*, F. 220^o; $[\alpha]_{546}^{20} = -180^{\circ}$ ($c = 0,33$; Bzl.). — *Amide* aus I-A u. nachst. *alicycl. Säuren*: *Cyclopentancarbonsäure*, F. 158^o; $[\alpha]_{546}^{20} = -86,1^{\circ}$ ($-95,3^{\circ}$). — *Cyclohexancarbonsäure*, F. 192^o; $[\alpha]_{546}^{20} = -82,5^{\circ}$ ($-95,3^{\circ}$). — *Cyclohexen-(1)-carbonsäure*, F. 111^o; $[\alpha]_{546}^{20} = -54,4^{\circ}$ ($-60,5^{\circ}$). — *Cyclohexylelessigsäure*, F. 156^o; $[\alpha]_{546}^{20} = -97,2^{\circ}$ ($-107,1^{\circ}$). — *Cyclohexylidenessigsäure*, F. 123^o; $[\alpha]_{546}^{20} = -85,5^{\circ}$ ($-89,8^{\circ}$). — *Cyclohexen-(2)-essigsäure*, F. 114^o; $[\alpha]_{546}^{20} = -82,8^{\circ}$ ($-75,4^{\circ}$). — *Amide* aus I-A u. nachst. *aromat. Säuren*: *Benzoesäure*, F. 160^o; $[\alpha]_{546}^{20} = -54,7^{\circ}$ ($-68,9^{\circ}$). — *o-Tolylsäure*, F. 162^o; $[\alpha]_{546}^{20} = -61^{\circ}$ ($-76,7^{\circ}$). — *m-Tolylsäure*, F. 145^o; $[\alpha]_{546}^{20} = -70,7^{\circ}$ ($-87,3^{\circ}$). — *p-Tolylsäure*, F. 172^o; $[\alpha]_{546}^{20} = -52,2^{\circ}$ ($-61,9^{\circ}$). — *4-Isopropylbenzoesäure*, F. 205^o; $[\alpha]_{546}^{20} = -55,9^{\circ}$ ($c = 0,17$; A.). — *Phenylelessigsäure*, F. 129^o; $[\alpha]_{546}^{20} = -85,9^{\circ}$ ($-53,6^{\circ}$). — *3-Phenylpropionsäure*, F. 106^o; $[\alpha]_{546}^{20} = -65,2^{\circ}$ (-75°). — *3-Phenylpropen-(2)-säure*, F. 114^o; $[\alpha]_{546}^{20} = -74,3^{\circ}$ ($-89,4^{\circ}$). — *3-Phenylpropin-(2)-säure*, F. 118^o; $[\alpha]_{546}^{20} = -51,6^{\circ}$ ($-60,3^{\circ}$). — *Amide* aus I u. α -Naphthoesäure: *Isomeres-A* (oder -B), F. 190^o; $[\alpha]_{546}^{20} = -71^{\circ}$ ($-74,7^{\circ}$). — *Isomeres-B* (oder -A), F. 134^o; $[\alpha]_{546}^{20} = -33,6^{\circ}$ ($-42,7^{\circ}$). — *Amide* aus I u. β -Naphthoesäure: *Isomeres-A* (oder -B), F. 173^o; $[\alpha]_{546}^{20} = -31^{\circ}$ (A.), $-53,4^{\circ}$ ($c = 0,5$; Bzl.). *Isomeres-B* (oder -A), F. 118^o; $[\alpha]_{546}^{20} = -56,1^{\circ}$ (-79°). — *Amide* aus I-A u. I-B u. *aromat. Sulfonsäuren*: *Benzolsulfonsäure*: A-Isomeres, F. 98^o; $[\alpha]_{546}^{20} = -82,7^{\circ}$ (-79°). B-Isomeres, F. 92^o; $[\alpha]_{546}^{20} = -42^{\circ}$ (A.). — *p-Toluolsulfonsäure*: A-Isomeres, F. 94^o; $[\alpha]_{546}^{20} = -101,9^{\circ}$ ($-87,6^{\circ}$). B-Isomeres, F. 68^o; $[\alpha]_{546}^{20} = -30,8^{\circ}$ (A.). — *Naphthoesäure (A/B-Gemisch)*, F. 72^o; $[\alpha]_{546}^{20} = -76,4^{\circ}$ ($-111,5^{\circ}$). — *p-Toluolsulfon-[2'-methylcyclohexyl-(1')]amid-A*, F. 110^o. *Isomeres-B*, F. 95^o. — *p-Toluolsulfonsäure-[4'-methylcyclohexyl-(1')]amid-A*, F. 113^o. *Isomeres-B*, F. 103^o. — *Amid* von opt. akt. *Camphersulfonsäure-(10)* ($[\alpha]_{546}^{20} = -102,4^{\circ}$ (A.)), durch

3std. Erwärmen von Camphersulfonylchlorid-(10) ($[\alpha]_{546} + 83,7^{\circ}$) u. dem entstehenden Amin: *Amid*, F. 132° (A.); $[\alpha]_{579} + 4,6^{\circ}$ (A.). — *Cyclohexylamid*, F. 113° (A.); $[\alpha]_{579} + 93,9^{\circ}$ (+89,5°); $[\alpha]_{546} + 109,5^{\circ}$ (+104,5°). — *2'-Methylcyclohexylamid*, F. 82° (A.); $[\alpha]_{579} + 81,7^{\circ}$ (+65,6°); $[\alpha]_{546} + 96,8^{\circ}$ (+77,2°). — *3'-Methylcyclohexylamid*, F. 53° (A.); $[\alpha]_{579} + 98,1^{\circ}$ (+82,4°); $[\alpha]_{546} + 115,1^{\circ}$ (+96,8°). — *3'-Methylcyclohexyl-A-amid*, F. 54° (A.); $[\alpha]_{579} + 55,6^{\circ}$ (+49°); $[\alpha]_{546} + 63,4^{\circ}$ (+56,2°). — *4'-Methylcyclohexylamid*, F. 45° (A.); $[\alpha]_{579} + 88,3^{\circ}$ (+85°); $[\alpha]_{546} + 109,8^{\circ}$ (+100,6°). — *Anilid*, F. 119° (A.); $[\alpha]_{579} + 83,3^{\circ}$ (+79,4°); $[\alpha]_{546} + 99,1^{\circ}$ (+96,1°). — *o-Toluidid*, F. 102° (A.); $[\alpha]_{579} + 69,6^{\circ}$ (A.); $[\alpha]_{546} + 80,5^{\circ}$ (A.). — *m-Toluidid*, F. 93° (A.); $[\alpha]_{579} + 58^{\circ}$ (A.); $[\alpha]_{546} + 67,6^{\circ}$ (A.). — *p-Toluidid*, F. 139° (Bz.); $[\alpha]_{579} + 89,9^{\circ}$ (A.); $[\alpha]_{546} + 106,9^{\circ}$ (A.). — *Benzylamid*, F. 54° (A.); $[\alpha]_{579} + 67,6^{\circ}$ (61,2°); $[\alpha]_{546} + 79,8^{\circ}$ (+68,3°). — *Amide* aus *Bornylamin* u. *nachst. Säuren*, aus dem Amin u. den entsprechenden Säurechloriden in Ae.: *Cyclohexylcarbonsäure*, F. 167°; $[\alpha]_{546} - 84,2^{\circ}$ (-21,0°). — *Cyclohexylelessigsäure*, F. 139°; $[\alpha]_{546} - 79,9^{\circ}$ (+13,8°). — *Benzoesäure*, F. 139°; $[\alpha]_{546} - 67,3^{\circ}$ (-12,9°). — *Phenylelessigsäure*, F. 142°; $[\alpha]_{546} - 75,3^{\circ}$ (+28,2°). — *Benzolsulfonsäure*, F. 124°; $[\alpha]_{546} - 58,9^{\circ}$ (+15,3°). — Von letzterem wurden $[\alpha]$ auch in 11 verschied. anderen Lösungsm. gemessen. Im Gegensatz zu Benzolsulfon-[3'-methylcyclohexyl]-amid wurde hier eine starke Abhängigkeit von $[\alpha]$ vom Lösungsm. festgestellt, auch von einigen anderen Verb. wurden $[\alpha]$ in weiteren Lösungsm. ermittelt (Einzelheiten vgl. Orig.). (Bull. Soc. chim. France, Mém. [5] 14. 868—76. Sept./Okt. 1947.)

LEHWALD. 12120

P. Buu-Hoi, R. Daudel und R. Royer, *Anwendung des Verfahrens der Molekül-Diagramme zur Untersuchung der Reaktionsfähigkeit von organischen Molekülen*. 1. Mitt. *Stilben, Triphenyläthylen und ähnliche Verbindungen*. (2. vgl. C. 1948. E. 2664.) Das Verf. der Mol.-Diagramme wird auf die Erklärung u. Voraussage von Rkk. des *Stilbens, Triphenyläthylens* u. ihrer Derivv. angewandt. (Bull. Soc. chim. France, Mém. [5] 14. 823—24. Sept./Okt. 1947. Paris, Univ., Inst. du Radium.) WESLY. 2210

Eugène Cattelain und Pierre Chabrier, *Herstellung von Anisil nach dem Verfahren von Böslér*. Die hohe Ausbeute bei der Herst. von *Anisil* (I) durch Oxydation von *Anisoin* (II) mit FEHLINGScher Lsg. nach BÖSLER (1881) u. a. konnte trotz genauer Beachtung der Vorschrift nicht bestätigt werden. Es wird ein ähnlich arbeitendes Verf. mit einer Ausbeute von 80% angegeben.

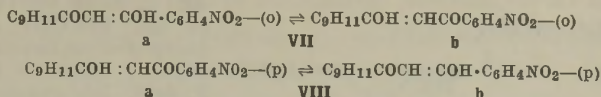
Versuche: Zu 5 g II in 50 cm³ A. bei 80° fügt man allmählich 4 cm³ 33%ig. NaOH-Lsg. u. weiteren A. von 60°; Lsg. tiefrotviolett; Zutropfen unter Rühren von 12 g CuSO₄·5H₂O in 30 cm³ W.; Cu₂O-Nd.; ausfallendes I u. II durch A.-Zusatz gelöst. Nach Zugabe der Hälfte der CuSO₄-Lsg. setzt man erneut 4 cm³ NaOH-Lsg. zu u. verfährt wie oben; Hydrolyse vermeiden. Nach Abfiltrieren von Cu₂O im Heiztrichter kristallisiert I aus der grüngelben Lsg.; Waschen mit A. u. Trocknen bei 50°. (Bull. Soc. chim. France, Mém. [5] 14. 1103. Nov./Dez. 1947. Paris, Fac. de Pharmacie.)

SCHULENBURG. 2370

R. Percy Barnes, Gladys Estelle Pinkney und William A. DaCosta, *Eine Untersuchung über die Enolisierungsrichtung von Mesitoyl-o-nitrobenzoylmethan und Mesitoyl-p-nitrobenzoylmethan*. Die β -Diketone *Mesitoyl-o-nitrobenzoylmethan* (VII) u. *Mesitoyl-p-nitrobenzoylmethan* (VIII) werden dargestellt; bei der Bldg. eines Isoxazols reagieren sie vorwiegend als *1-o-Nitrophenyl-3-mesitylpropenen-(3)-ol-(I)* (VIIa) bzw. *1-Mesityl-3-p-nitrophenylpropenen-(3)-ol-(I)* (VIIIa), u. nicht als Diketone.

Versuche: *Chalkone*: C₉H₁₁COCH:CHC₆H₄NO₂(o) (Ia), (C₉H₁₁ = *Mesityl*), C₁₈H₁₇O₃N, hellgelbe Kristalle aus CH₃OH, F. 92°. C₉H₁₁COCH:CHC₆H₄NO₂(p) (Ib), C₁₈H₁₇O₃N, hellgelbe Kristalle, F. 121°; C₉H₁₁CH:CHCOC₆H₄NO₂(o) (IIa), C₁₈H₁₇O₃N, lederfarbige Kristalle, F. 81—82°; C₉H₁₁CH:CHCOC₆H₄NO₂(p) (IIb), C₁₈H₁₇O₃N, lohfarbene Kristalle, F. 109—110°. *Dibromide* der vorst. Chalkone: C₉H₁₁COCHBrCHBrC₆H₄NO₂(o) (IIIa), C₁₈H₁₇O₃NBr₂, F. 124—125°. C₉H₁₁COCHBrCHBrC₆H₄NO₂(p) (IIIb), C₁₈H₁₇O₃NBr₂, F. 149—150°; C₉H₁₁CHBrCHBrCOC₆H₄NO₂(o) (IVa), C₁₈H₁₇O₃NBr₂, F. 130—133°; C₉H₁₁CHBrCHBrCOC₆H₄NO₂(p) (IVb), C₁₈H₁₇O₃NBr₂, F. 161°. Die Chalkone u. ihre Dibromide werden dargestellt nach KOHLER u. CHADWELL (Org. Syntheses, Coll. Vol. 1. [1941.] 78) bzw. ALLEN u. Mitarbeiter (Org. Syntheses, Coll. Vol. 1. [1941.] 205). — Ia wird besser erhalten beim Erwärmen von *o-Nitrobenzal*diacetat, Acetomesitylen u. KOH in wss. CH₃OH. — Istd. Kochen von IIIa mit KOH in CH₃OH, Ansäuern mit verd. HCl: *Methyläther des 1-o-Nitrophenyl-3-mesitylpropenen-(3)-ol-(I)* (V), C₁₉H₁₉O₃N, gelbe Kristalle aus CH₃OH, F. 92°. — 3std. Kochen von IVa wie vor: *Methyläther des 1-Mesityl-3-o-nitrophenylpropenen-(3)-ol-(I)* (VI), C₉H₁₉O₄N. Kristalle aus CH₃OH, F. 138°. — 15 Min. Kochen einer mit verd. HCl angesäuerten Lsg. von V in CH₃OH: *Enol VII*, C₁₈H₁₇O₄N, gelbe Kristalle aus A., F. 150°, Rotfärbung mit alkoh. FeCl₃, 100% enol. in alkoh. Lsg.; die gleiche Verb. wird erhalten bei 9std. Kochen von VI wie vor. Istd. Kochen von IIIb u. KOH in CH₃OH u. Ansäuern mit verd. HCl:

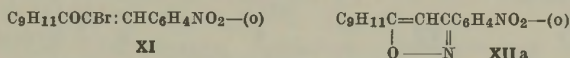
Enol VIII, C₁₈H₁₇O₃N, lohfarbene Kristalle aus CH₃OH, F. 104—105°, Farbkr. mit FeCl₃, 100% enol.; die gleiche Verb. wird erhalten bei 1std. Kochen von **IVb** wie vor. —



40std. Kochen von **VII** mit NH₂OH · HCl in wss. A.: *Isoxazol IX*, C₁₈H₁₈O₃N₂, Kristalle F. 114—115°. — 1std. Kochen von **IIa** mit NH₂OH · HCl u. KOH in wss. Butanol u. Eindampfen: *Isoxazolin X*, C₁₈H₁₈O₃N₂, gelbe Kristalle aus CH₃OH, F. 119—120°, das beim 1/2std. Erwärmen mit rotem Chromoxyd in CH₃COOH ebenfalls **IX**, cremefarbene



Kristalle, gibt. — 3std. Kochen von **IIIa** mit K-Acetat in Eisessig, Gießen in W.: *α-Brom-ο-nitrobenzalacetomesitylen (XI)*, C₁₈H₁₇O₃NBr, hellgelbe Kristalle aus CH₃OH,



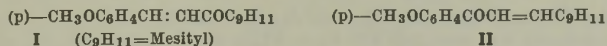
F. 124°. — 5 Min. Erwärmen von **IIIa** mit NH₂OH · HCl in wss. A. u. Zufügen von KOH: *Isoxazol XIIa*, C₁₈H₁₆O₃N₂, hellgelber Nd. aus CH₃OH, F. 124°; die gleiche Verb. wird erhalten bei 45 Min. Kochen von **XI** mit NH₂OH · HCl u. KOH in wss. Alkohol. — 3std. Kochen von **VIII** mit NH₂OH · HCl in wss. CH₃OH gibt *Isoxazol XIIb*, C₁₈H₁₆O₃N₂, Nd. aus CH₃OH, F. 141°. — 2std. Kochen von **Ib** mit NH₂OH · HCl u. KOH in wss. CH₃OH:



Isoxazolin XIII, C₁₈H₁₅O₃N₂, lohfarbene Kristalle aus CH₃OH, F. 177—178°. — 1std. Kochen einer mit verd. HCl angesäuerten Lsg. von **XIII** in CH₃OH gibt ebenfalls **XIIb**. (J. Amer. chem. Soc. 69. 3129—32. Dez. 1947. Washington, D. C., Howard Univ., Dep. of Chem.) REISNER. 2370

R. Percy Barnes und George W. Reed, *Eine Untersuchung über die Enolisierungsrichtung von p-Methoxybenzoylmesitylmethan*. Durch 2 verschied. Rk.-Folgen wird *p-Methoxybenzoylmesitylmethan (VII)* dargestellt; es liegt in methanol. Lsg. zu 100% als Enol vor. Mit NH₂OH reagiert **VII** als *1-Mesityl-3-p-methoxyphenylpropenon-(3-ol-(1) (VIIa)* u. gibt das *Isoxazol VIII*, das isomer mit dem *Isoxazol X* ist, bei dem die Stellung des N durch die Tatsache festgelegt ist, daß Isoxaline nicht durch 1,2-Addition an das Carbynyl der Chalkone gebildet werden. Es werden isomere *Äther VIa u. VIb* dargestellt, die verschied. reagieren u. wahrscheinlich geometr. Isomere sind.

Versuche: 1 1/2std. Erhitzen von *p-Methoxyacetophenon* mit Mesitylaldehyd u. NaOH in CH₃OH u. Versetzen mit W.: *2,4,6-Trimethylbenzal-p-methoxyacetophenon (II)*, C₁₉H₂₀O₂, Klumpen aus CH₃OH, F. 90°, 93% Ausbeute. — Einw. von Br₂ auf *p-Methoxybenzalacetomesitylen (I)* in CS₂: *Dibrom-p-methoxybenzalacetomesitylen (III)*, C₁₉H₂₀O₂Br₂, Nd. aus CH₃OH, F. 153,5—154,5°. — Einw. von Br₂ auf **II** in CS₂, Entfernung des

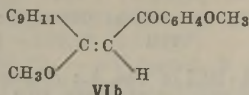
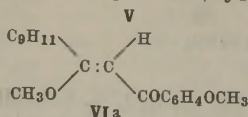
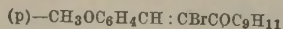


Lösungsm. u. Lösen des Nd. in CH₃OH: *Dibrom-2,4,6-trimethylbenzal-p-methoxyacetophenon (IVa)*, C₁₉H₂₀O₂Br₂, Kristalle aus CH₃OH, F. 152° u. bei weiterer Konz.: **IVb**, C₁₉H₂₀O₂Br₂, Kristalle aus CH₃OH, F. 105°. — 1/2std. Kochen von **III** mit K-Acetat in Eisessig u. Gießen in W.: *α-[Brom-p-methoxybenzyl]-acetomesitylen (V)*, C₁₉H₁₉O₂Br,

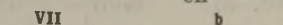
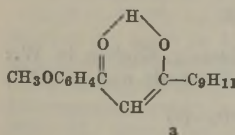


Kristalle aus CH₃OH, F. 87,5°; die gleiche Verb. entsteht beim 1std. Kochen von **III** mit KOH in CH₃OH. — 15 Min. Kochen von **IVa** bzw. **IVb** mit KOH in CH₃OH: *Methyläther VIa*, C₂₀H₂₂O₃, Nadeln aus CH₃OH, F. 91°. — 1std. Kochen von **IVa** bzw. **IVb** mit CH₃ONa in CH₃OH u. Gießen in W.: *Methyläther VIb*, C₂₀H₂₂O₃, Nadeln aus CH₃OH, F. 102°. — 1/2std. Kochen von **III** mit KOH in CH₃OH u. Ansäuern mit verd. HCl: **VII**, C₁₉H₂₀O₃, Nd. aus CH₃OH, F. 105°; die gleiche Verb. wurde auch erhalten bei

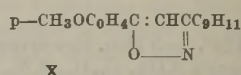
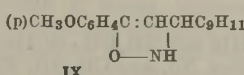
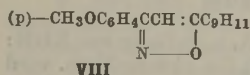
gleicher Behandlung von **IVa** bzw. **IVb** bzw. **V**, sowie beim Kochen von **VIa** bzw. **VIb** mit konz. HCl in CH₃OH, wobei **VIb** leichter als **VIa** hydrolysiert. — Einw. von NH₂OH · HCl u. KOH auf **IVa** bzw. **IVb**



in wss. CH₃OH: *3-p-Methoxyphenyl-5-mesitylisoxazol* (**VIII**), C₁₉H₁₉O₂N, Kristalle aus CH₃OH, F. 149°. Die gleiche Verb. wird erhalten bei 1/2std. Kochen von **V** wie vorst., beim 2std. Kochen von **VII** wie vorst., jedoch mit konz. HCl, bei Einw. von NH₂OH · HCl u. überschüssigem KOH auf **VII** u. beim 1 1/2std. Kochen von **VIa** wie vorstehend. — **III** sowie **VIb** lassen sich dagegen nicht zu **VIII** umsetzen. — Istd. Kochen von **II** mit NH₂OH · HCl u. KOH in wss. CH₃OH: *3-Mesityl-5-p-methoxyphenylisoxazolin* (**IX**), C₁₉H₂₁O₂N, Nd. aus CH₃OH, F. 131,5—132°. — Gibt jedoch kein Isoxazolin. — Einw. von rotem CrO₃ auf **IX** in CH₃COOH u. Gießen in W.: *3-Mesityl-5-p-methoxy-*



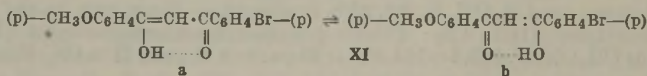
VII



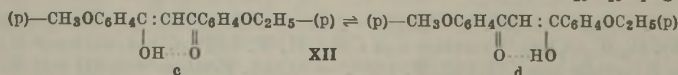
phenylisoxazol (**X**), C₁₉H₁₉O₂N, Kristalle aus CH₃OH, F. 141,5° bis 142,5°. (J. Amer. chem. Soc. 69. 3132—35. Dez. 1947.) REISNER. 2370

R. Percy Barnes, Thomas C. Goodwin jr. und Thomas W. Cotten jr., *Eine Untersuchung über die Enolisierungsrichtung von p-Methoxy-p'-bromdibenzoylmethan und p-Methoxy-p'-äthoxydibenzoylmethan*. Es werden zwei β-Diketone dargestellt, die in CH₃OH zu 100% als Enol vorliegen u. die beide eine Mischung von je 2 Isoxazolen geben, deren jedes ein Deriv. der beiden möglichen Enolformen ist.

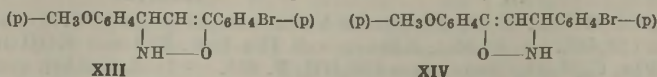
Versuche: Folgende *Chalkone* werden durch CLAISEN-SCHMIDT-Kondensation dargestellt: (p)-CH₃OC₆H₄CH:CHCOC₆H₄Br-(p) (**I**), C₁₆H₁₃O₂Br, hellgelbe Kristalle, F. 142—143°; (p)-CH₃OC₆H₄COCH:CHC₆H₄Br-(p) (**II**), C₁₆H₁₃O₂Br, hellgelbe Kristalle, F. 152—153°; (p)-CH₃OC₆H₄CH:CHCOC₆H₄OC₂H₅-(p) (**V**), C₁₈H₁₅O₃, hellgelbe Kristalle, F. 113°; (p)-CH₃OC₆H₄COCH:CHC₆H₄OC₂H₅-(p) (**VI**), C₁₈H₁₅O₃, gelbe Kristalle, F. 109°. — Darst. folgender *Dibromide* aus den entsprechenden *Chalkonen* mit Br₂: (p)-CH₃O-C₆H₄CHBr-CHBrCOC₆H₄Br-(p) (**III**), C₁₆H₁₃O₂Br₂, F. 158—159°; (p)-CH₃OC₆H₄CO-CHBrCHBrC₆H₄Br-(p) (**IV**), C₁₆H₁₃O₂Br₂, F. 164—166°; (p)-CH₃OC₆H₄CHBrCHBrCO-C₆H₄OC₂H₅-(p) (**VII**), C₁₈H₁₅O₃Br₂, F. 100°; (p)-CH₃OC₆H₄COCHBrCHBrC₆H₄OC₂H₅-(p) (**VIII**), C₁₈H₁₅O₃Br₂, F. 124°. — 2std. Kochen von **VII** bzw. **VIII** in Eisessig mit K-Acetat u. Gießen in W.: α-Bromchalkone: (p)-CH₃OC₆H₄CH: CBrCOC₆H₄OC₂H₅-(p) (**IX**), bzw. (p)-CH₃OC₆H₄COCHBr: CHC₆H₄OC₂H₅-(p) (**X**), beide C₁₈H₁₇O₃Br, braunes Öl. — 2std. Kochen von **III** bzw. **IV** mit KOH in CH₃OH u. Ansäuern mit verd. HCl: *Enol XI*,



C₁₆H₁₃O₃Br, gelbe Kristalle aus CH₃OH oder A., F. 150°, Rotfärbung mit alkoh. FeCl₃. — Gleiche Behandlung wie vor mit **VII** bzw. **VIII**: *Enol XII*, C₁₈H₁₅O₄, gelbe Nadeln

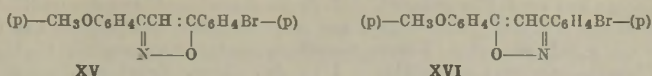


aus CH₃OH, F. 96—96,5°; Rotfärbung mit alkoh. FeCl₃. — 2std. Kochen von **I** mit NH₂OH · HCl u. KOH in n-C₃H₇OH: *Isoxazolin XIII*, C₁₆H₁₄O₂NBr, Blättchen aus CH₃OH, F. 170—171°. — Behandlung von **II** wie vor, jedoch in CH₃OH: *Isoxazolin*



XIV, C₁₆H₁₄O₂NBr, Blättchen, F. 148—149°. — 1/2std. Erwärmen von **XIII** mit CrO₃ in CH₃COOH u. Gießen in W.: *Isoxazol XV*, C₁₆H₁₂O₂NBr, Nd. aus CH₃OH oder A., F. 193—194°; die gleiche Verb. wird bei 5 Min. Kochen von **III** mit NH₂OH · HCl

in wss. A. u. Versetzen mit KOH erhalten. — Bei gleicher Behandlung von XIV bzw. IV entsteht: *Isoxazol* XVI. C₁₅H₁₂O₂NBr, Kristalle aus A., F. 197—198°. — 3 $\frac{1}{4}$ std. Kochen von XI mit NH₂OH·HCl in wss. CH₃OH: Mischung von XV u. XVI, C₁₆H₁₂O₂-



NBr, Kristalle aus CH₃OH, Misch-F. 194—195,5°. — 2std. Kochen von V bzw. VI mit NH₂OH·HCl u. KOH in A.: 3-*Anisyl-5-phenetylisoxazolin* (XVII), C₁₂H₁₉O₃N, Plättchen aus A., F. 125,5°, bzw. 3-*Phenetyl-5-anisylisoxazolin* (XVIII), C₁₈H₁₉O₃N, Flocken aus A., F. 136,5°. — 45 Min. Erhitzen von XVII mit CrO₃ in Eisessig u. Gießen in W.: 3-*Anisyl-5-phenetylisoxazol* (XIX), C₁₈H₁₇O₃N, Nadeln aus Essigester u. A. oder CH₃OH, F. 138,5—139,5°, die gleiche Verb. wird beim Kochen von VII bzw. IX mit NH₂OH·HCl u. KOH in A. erhalten. — Entsprechend entsteht aus XVIII bzw. VIII oder X: 3-*Phenetyl-5-anisylisoxazol* (XX), Nadeln aus Essigester u. A. oder CH₃OH, F. 125,5—126°. — 1std. Kochen von XII mit NH₂OH·HCl in wss. A.: Mischung von XIX u. XX, C₁₈H₁₇O₃N, Nadeln aus A., Misch-F. 131,6°. (J. Amer. chem. Soc. 69. 3135—38. Dez. 1947.) REISNER. 2370

Bidyut Kamal Bhattacharyya, *Synthetische Untersuchungen an Dicyclohexan-derivaten*. I. Mitt. Für die geplante Synth. von Cyclopentanoperhydrophenanthren werden substituierte Dicyclohexane dargestellt. 2-Carbäthoxycyclohexyl-1-cyanessigsäureester wird mit 4-Chlorbutanon zu 2-Cyan-2-[2'-carbäthoxycyclohexyl]-acetylbuttersäureäthylester kondensiert; die nachfolgende Kondensation mit Cyanessigsäureester liefert 1-[2'-Carbäthoxycyclohexyl]-4-methyl-5-cyanpenta-(4)-dicarbonsäure-(1.5)-äthylester, der nach Addition von HCN, Hydrolyse u. Veresterung in 1-[2'-Carbäthoxycyclohexyl]-4-methyl-4-carbäthoxypenta-1.5-dicarbonsäurediäthylester (I) übergeführt wird. Die DIECKMANN-Kondensation von I, nachfolgende Methylierung, REFORMATSKI-Rk. mit Bromessigester, W.-Abspaltung u. Hydrierung führt schließlich zu 2-Carbäthoxy-3.4-dimethyl-4-carbäthoxydicyclohexyl-2-essigsäureäthylester.

Versuche: 2-Cyan-2-[2'-carbäthoxycyclohexyl]-4-acetylbuttersäureäthylester (II), C₁₉H₂₇O₅N, Kp.₅ 215°, aus 40 g 2-Carbäthoxycyclohexylcyanessigsäureäthylester (III), 4-Chlorbutanon-(2) u. Zn-Staub in Bzl., zuerst bei 20°, dann 30 Std. bei 80°; 20 g (Ausbeute). *Semicarbazon*, C₁₉H₃₀O₅N₄, F. 115° (A.); die Kondensation von III mit 4-Diäthylaminobutanon-(2) nach der Meth. von DU FEU u. Mitarbeitern (C. 1937. II. 590) gibt eine schlechtere Ausbeute. — 6-[2'-Carbäthoxycyclohexyl]-cyclohexan-dion-(1.3), C₁₅H₂₂O₄, Kp.₅ 140—150°, durch Verseifung von II mit H₂SO₄: Eisessig: W. = 5:7:7, mit nachfolgender Veresterung. — 2-[2'-Carbäthoxycyclohexyl]-4-acetyl-buttersäureäthylester, C₁₇H₂₈O₅, Kp.₂ 148—155°, durch Verseifung von I mit konz. HCl u. nachfolgender Veresterung. Das *Semicarbazon* u. das Oxim sind flüssig. — 1-[2'-Carbäthoxycyclohexyl]-4-methyl-5-cyanpenta-(4)-dicarbonsäure-(1.5)-äthylester, C₂₂H₃₃O₆N, Kp._{1.5} 201—205°, aus 50 g vorst. Verb., Cyanessigsäureäthylester, Eisessig, NH₄-Acetat u. Bzl. 12 Std. Rückfluß; 34 g. — 1-[2'-Carbäthoxycyclohexyl]-4-methyl-4-carbäthoxypenta-1.5-dicarbonsäurediäthylester, C₂₄H₄₀O₈, Kp.₃ 205—210°, 34 g vorst. Verb. werden in A. u. W. mit KCN u. HCl versetzt u. nach 20 Min. hydrolysiert mit konz. HCl u. Äthanol verestert; 33 g. — 2-[2'-Carbäthoxycyclohexyl]-5.6-dimethyl-5.6-dicarbäthoxycyclohexanon, C₂₃H₃₆O₇, Kp._{4.5} 200—210°, 20 g vorst. Verb. werden mit 2 g Na-Staub in 50 cm³ Bzl. u. 1 cm³ A. 3 $\frac{1}{2}$ Std. erhitzt; zers. u. mit CH₃J methyliert; 10 g. — 2-[2'-Carbäthoxycyclohexyl]-5.6-dimethyl-5-carbäthoxycyclohexanon, C₂₀H₃₀O₅, Kp._{3.5} 185°, durch Verseifung von 10 g vorst. Verb. mit HCl u. nachfolgender Veresterung; 5,5 g. — 2-[2'-Carbäthoxycyclohexyl]-3.4-dimethyl-4-carbäthoxycyclohexen-(6)-yl-2-essigsäureäthylester, C₂₄H₃₈O₆, Kp._{3.5} 200—205°, aus 5,5 g vorst. Verb., 10 g Zn-Pulver u. 6 cm³ Bromessigester in Bzl. 2 Std. 80°, man zers., nimmt in Ae. auf, gibt 3 cm³ Pyridin zu, tropft 2 cm³ Thionylchlorid ein u. läßt 12 Std. stehen; 1,7 g. — 2'-Carbäthoxy-3.4-dimethyl-4-carbäthoxydicyclohexyl-2-essigsäureäthylester, Kp._{4.5} 205°, durch Hydrierung vorst. Verb. mit PtO₂. (J. Indian chem. Soc. 24. 416—20. Okt. 1947. Calcutta, Univ., Palit Labor. of Chem., Sir P. C. Ray Res. Fellow's Labor.) WOLLWEBER. 2400

Buu-Hoi, Jean Leocq und Nguyen-Hoan, *Über neue Triarylacrylonitrile*. (Vgl. C. 1948. II. 48.) Zwecks Unters. der Beziehung zwischen Konst. u. östrogenen Wrkg. wurde eine Anzahl Triarylacrylonitrile dargestellt.

Versuche: α -p-Bromphenyl- β - β -diphenylacrylonitril, C₂₁H₁₄NBr, F. 152—153° (Prismen aus Eisessig), aus p-Bromphenylacetonitril + NaNH₂ in Ae. + Benzophenon

in Ae. (1 Std. Erhitzen auf dem W.-Bad). — α -*p*-Bromphenyl- β - β -dianisylacrylonitril, C₂₃H₁₈O₂NBr, F. 175—176° (aus Eisessig), analog vorst. Verb.; durch 3std. Erhitzen mit Amylalkohol. NaOH + wenig W. erhält man das entsprechende Amid, F. 223—225° (gelbliche Nadeln aus verd. Essigsäure). — 3-Brom-4-methoxybenzophenon (I), C₁₄H₁₁O₂Br, F. 93° (Nadeln aus A.), Kp.₁₂ 220—225°, aus o-Bromanisol + C₆H₅COCl in CS₂, in Ggw. von AlCl₃. — α - β -Diphenyl- β -[3-brom-4-methoxyphenyl]-acrylonitril, C₂₂H₁₆ONBr, F. 135°, aus Phenylacetoneitril + NaNH₂ + I in Ae. (3std. Erhitzen). — β -Phenyl- α -*p*-tolyl- β -[3-brom-4-methoxyphenyl]-acrylonitril, C₂₃H₁₈ONBr, F. 159° (schwach gelbliche Prismen aus Eisessig), aus *p*-Tolylacetoneitril (II) + NaNH₂ + I. — α - β -Diphenyl- β -[3-chlor-4-methoxyphenyl]-acrylonitril, C₂₂H₁₆ONCl, F. 160° (Prismen aus Eisessig), analog mit 3-Chlor-4-methoxybenzophenon (F. 99°, Kp.₁₂ 215—220°). — 3-Chlor-4-äthoxybenzophenon (III), C₁₅H₁₃O₂Cl, F. 96° (Prismen aus A.), aus C₆H₅COCl + o-Chlorphenetol + AlCl₃ in CS₂. — α - β -Diphenyl- β -[3-chlor-4-äthoxyphenyl]-acrylonitril, C₂₃H₁₈ONCl, F. 158°, aus Phenylacetoneitril + III. — β -Phenyl- α -*p*-tolyl- β -[3-chlor-4-äthoxyphenyl]-acrylonitril, C₂₄H₂₀ONCl, F. 173° (Prismen aus Eisessig). — α -Phenyl- β - β -4,4'-diäthoxydiphenylacrylonitril, C₂₅H₂₂O₂N, F. 130—131° (schwach gelbe Nadeln aus Eisessig), aus Phenylacetoneitril + 4,4'-Diäthoxybenzophenon. — β -Phenyl- α -*p*-tolyl- β -3,4-dimethoxyphenylacrylonitril, C₂₄H₂₂O₂N, F. 165—166° (schwach gelbe Prismen aus Eisessig), aus Benzoylveratrol + II. — β -Phenyl- α -*p*-tolyl- β -2,4-dimethoxyphenylacrylonitril, C₂₄H₂₂O₂N, F. 200—202° (cis-Verb. aus Eisessig), aus 2,4-Dimethoxybenzophenon + II. — β -Phenyl- α -*p*-tolyl- β -*p*-anisylacrylonitril, C₂₃H₁₉ON, F. 113—115° (Eisessig), aus II + Benzoylanisol. — α - β -Diphenyl- β -1-naphthylacrylonitril (cis), F. 176—178°, aus Benzophenon + 1-Benzoylnaphthalin (IV); geht bei der Destillation teilweise in die *trans*-Form über. — β -Phenyl- α -*p*-anisyl- β -1-naphthylacrylonitril (cis), C₂₆H₁₉ON, F. 166—167° (Nadeln aus Eisessig), aus IV + *p*-Methoxyphenylacetoneitril; geht beim Destillieren im Vakuum in die *trans*-Form über. — β - β -Diphenyl- α -2-naphthylacrylonitril, C₂₅H₁₇N, F. 164—165° (Nadeln aus Eisessig), aus β -Naphthylacetoneitril + Benzophenon. — β - β -Diphenyl- α -1-naphthylacrylonitril, C₂₅H₁₇N, F. 170—172° (Prismen aus Eisessig), aus α -Naphthylacetoneitril (V) + Benzophenon. — β -Phenyl- β -*p*-tolyl- α -naphthylacrylonitril, C₂₆H₁₉N, F. 126—127° (Nadeln aus Eisessig), aus V + 4-Methylbenzophenon. (Bull. Soc. chim. France, Mém. [5] 14. 816—20. Sept./Okt. 1947. Paris, École Polytechn., Labor. de Chim. organ.) K. F. MÜLLER. 2410

G. M. Kelkar, N. L. Phalnikar und B. V. Bhide, Spaltung von α , γ -Diphenylglutaconsäure. α , γ -Diphenylglutaconsäure (I) ist durch fraktionierte Kristallisation ihrer Strychninsalze in ihre opt. Antipoden gespalten worden. Die *d*-Form konnte nicht rein erhalten werden. Racemisierung erfolgt nicht beim Erhitzen mit HCl oder NaOH, sondern durch Erhitzen über den F. auf 235°. I zeigt zwei definierte FF., 180° u. 233°. Es ist wahrscheinlich, daß I als *trans*-Säure vorliegt. Vers., sie in die *cis*-Form überzuführen, mißlingen.

Versuche: I wurde nach PHALNIKAR u. NARGUND (vgl. C. 1939. II. 633) dargestellt. *d*-I u. *l*-I (vgl. McCOMBS u. Mitarbeiter, J. chem. Soc. [London] 1931. 547) aus I in Ae. u. Lsg. von Strychnin (II) in CHCl₃, nach 1/2 Std. Filtration, Salz mit Mischung von CHCl₃ u. Ae. waschen, Zers. durch nNH₄OH, Extraktion von II mit CHCl₃, Ammonsalzlsg. ansäuern mit nHCl, krist. Säure in Ae. aufnehmen, nach Reinigung in 1% abs. alkoh. Lsg., $[\alpha]_D^{25}$ —350°, F. 187—190° u. 233—235°. Das Filtrat des Strychninsalzes wurde einer gleichen Behandlung unterzogen, es wurde aber nur eine Drehung von $[\alpha]_D^{25}$ +120° erzielt. — Racemisierungsvers.: A. *l*-I in nNaOH 4 Std. zum Sd. erhitzt, $[\alpha]_D^{25}$ —345°. — B. *l*-I in nHCl 4 Std. zum Sd. erhitzt, $[\alpha]_D^{25}$ —350°. — C. 0,125 g *d*-I u. 0,04285 g *l*-I in A. gelöst, nach 1/2 Std. opt. inaktiv. — *l*-I geschmolzen u. 15 Min. bei 235° gehalten, opt. inakt., ebenso bei *d*-I. — Vers. zur Überführung von *trans*-I in *cis*-I: Anhydrid von I, F. 118—119°, u. Casein nach Mischen mit Casein (vgl. FEIST, [1924]) mit n/10 NaOH erhitzen, 3 Tage bei Raumtemp., bis Lsg. leicht sauer wurde, Fällung mit AgNO₃, Filtration des Ag-Salzes, Einleiten von H₂S in Ae.-Suspension, Ag₂S abfiltrieren, Isolierung von I, keine Veränderung des F. (J. Indian chem. Soc. 24. 297—300. Aug. 1947. Poona, Sir Parshurambhau Coll., Maharaja Pratapsinh Chem. Labor.) BORCHARDT. 2420

Buu-Hoi und René Royer, Synthese und Eigenschaften von 3,3-Dimethyl-1-indanon. Die FRIEDEL-CRAFTS-Rk. zwischen β , β -Dimethylacrylsäurechlorid (I) u. arom. KW-stoffen ergab nicht die erwarteten α , β -ungesätt. Ketone, sondern führte zu 3,3-Dimethyl-1-indanon, z. B. mit Toluol zu 3,3,5-Trimethyl-1-indanon (II) oder mit *m*-Xylol zu 3,3,5,7-Tetramethyl-1-indanon (III). Der Beweis, daß 3,3-Dimethylindanon-deriv. vorlagen, wurde dadurch geführt, daß die Rk. von III mit Phenylhydrazin zu einem Indolderiv. führte, u. daß die Rk. von II u. III mit C₆H₅MgBr (über einen unbeständigen tert. Alkohol) 3,3,5-Trimethyl-1-phenylinden bzw. 3,3,5,7-Tetramethyl-

1-phenylindein ergab. Auch die FRIEDEL-CRAFTS-Rk. von Anisol mit I ergab ein Indanonderiv., 3,3-Dimethyl-5-methoxy-1-indanon, dessen Umsetzung mit C_6H_5HgBr zu 3,3-Dimethyl-1-phenyl-5-methoxyinden führte.

Versuche: 3,3-Dimethyl-1-indanon, Kp.₁₃ 130—132°, durch Zugabe von 1½ Molen $AlCl_3$ zu einer Lsg. von 1 Mol I in der 6—7fachen Gew.-Menge Benzol bei $<10^0$ u. kurzes Erhitzen auf dem W.-Bad. Semicarbazon, F. 205°. — 3,3,5-Trimethyl-1-indanon (II), $C_{12}H_{14}O$, Kp.₁₂ 143—144°, $n_{D}^{18,8}$ 1,555. — 3,3,5,7-Tetramethylindanon (III), $C_{13}H_{16}O$, Kp.₃₅ 168—170°, n_{D}^{19} 1,5495, aus 1 Mol I + 2 Molen m-Xylol. — 3,3-Dimethyl-5-äthyl-1-indanon, $C_{13}H_{16}O$, Kp.₃₀ ca. 170°. — 3,3-Dimethyl-5-tert.-butyl-1-indanon, $C_{15}H_{20}O$, Kp.₁₄ 180—182°. — 3',3',5',7'-Tetramethylindeno-[1',2'-2,3]-indol, $C_{19}H_{19}N$, F. 129° (Nadeln aus A.), aus III u. Phenylhydrazin + $ZnCl_2$ nach E. FISCHER. — 3,3,5-Trimethyl-1-phenylinden, $C_{18}H_{18}$, schwach gelbes Öl, Kp.₁₁ 203—204°, $n_{D}^{16,8}$ 1,5736, durch GRIGNARD-Rk. von II. — 3,3,5,7-Tetramethyl-1-phenylinden, $C_{19}H_{20}$, gelbes Öl, Kp.₁₀ 206—207°, n_{D}^{17} 1,5695. — 3,3-Dimethyl-5-methoxy-1-indanon, $C_{12}H_{14}O_2$, F. 27°, Kp.₁₆ 175—176°, aus 1 Mol I + 3 Molen Anisol in Ggw. von $AlCl_3$ in CS_2 . — 3,3-Dimethyl-1-phenyl-5-methoxyinden, $C_{18}H_{18}O$, Kp.₁₀ 222—223°, $n_{D}^{16,1}$ 1,5871, durch GRIGNARD-Rk. vorst. Verbindung. (Bull. Soc. chim. France, Mém. [5] 14. 812—16. Sept./Okt. 1947. Paris, École Polytechn., Labor. de Chim. organ.) K. F. MÜLLER. 2650

J. Colonge und J. Chambion, Untersuchungen zur Darstellung der Benzocyclanone. 1. Mitt. Die Indanone. Bei der Umsetzung von Alkenen mit den Chloriden der Säuren $C_6H_5(CH_2)_nCOOH$ ($n = 0; 1$ oder 2) werden Gemische von Monöthylenketonen (I) erhalten, $C_6H_5(CH_2)_nCOCH=C-CH-$ u. $C_6H_5(CH_2)_nCOCH=C=C-$, die durch $AlCl_3$

zu Benzocyclanonen (II) ($n = 0: \alpha$ -Indanone (IIa), $n = 1: \beta$ -Tetralone, $n = 2: \gamma$ -Suberone) cyclisiert werden. Die Ringschließung verläuft wahrscheinlich über β -Chlorketone, die in n. FRIEDEL-CRAFTSScher Rk. I geben. Die Cyclisierung zu IIa tritt manchmal bereits bei der Darst. von I ein. Liegt die Doppelbindung von I in einem Kern, dann erfolgt keine Cyclisierung oder diese nur sehr schwer.

Versuche: Kondensation von Benzoylchlorid mit Isobutylen: Gemisch von Isopropylidenacetophenon u. 3,3-Dimethylindanon-(I) (III), Kp.₁₇ 133—134°, in 71 g gekühltes Benzoylchlorid nach Zugabe einer Ampulle mit 7,5 g $SnCl_4$ 53 g trockenes Isobutylen geben, nach Zertrümmern der Ampulle 10 Min. noch kühlen, 10 Std. bei Raumtemp. stehenlassen, organ. Phase abtrennen, zusammen mit Wasch-Ae. nach Waschen dest. ($60^0; 50$ mm), zum Rückstand entsprechend dem Cl-Geh. einen kleinen Überschuß Dimethylanilin geben, 40 Min. auf ca. 180^0 erhitzen, nach Waschen fraktionieren; D.₄ 0,989—1; (Ausbeute) 11—17%. III-Semicarbazon, F. 204^0 (A.), aus vorst. Gemisch; 25—30%. — III, Kp.₂₂ 138—141°, 13 g vorst. Gemisch tropfenweise zu 12,5 g $AlCl_3$ in 50 cm³ CS_2 geben, 2 Std. auf W.-Bad erhitzen, auf Eis-HCl geben; D.₂₀ 1,004; 60^0 . — Kondensation von Benzoylchlorid mit Trimethyläthylen: 2,3-Dimethyl-4-phenyl-2-butenon-(I), $C_{12}H_{14}O$, Kp.₁₉ 134—135°, aus 94 g Benzoylchlorid, 94 g Trimethyläthylen u. 10 g $SnCl_4$; D._{20,5} 0,986, $n_{D}^{20,5}$ 1,5348; 47,5%. — 2,3,3-Trimethylindanon-[1], $C_{12}H_{14}O$, Kp.₁₈ 136,5°, aus 64 g vorst. Ketons mit 57 g $AlCl_3$ in CS_2 , 4 Std. auf dem W.-Bad, Reinigung über das Semicarbazon, D.₂₃ 1,018, n_{D}^{23} 1,5372; 84%. Semicarbazon, $C_{13}H_{17}ON_3$, F. 220^0 . Durch Oxydation des Indanons mit alkal. $KMnO_4$ u. anschließend mit $CrO_3-H_2SO_4$ Dimethylhomophthalsäure. — 2,3,3-Trimethylindanol-(I), $C_{12}H_{16}O$, Kp.₁₈ 136—137°, durch Red. des Ketons mit Na-A.; viscoso Fl., D.₂₃ 1,015, n_{D}^{23} 1,5330; 70%. — Tetrahydrobenzophenon, $C_{13}H_{14}O$, Kp.₁₀ 156—158°, F. 34^0 , aus 141 g Benzoylchlorid, 164 g Cyclohexen u. 12 g $SnCl_4$, Reinigung über das Semicarbazon; 23%. Semicarbazon, F. 210^0 . Oxim A, $C_{13}H_{15}ON$, F. 169—170°; Oxim B, $C_{13}H_{15}ON$, F. 109—110°; durch fraktionierte Kristallisation des Rohoxims aus 50%ig. Alkohol. (Bull. Soc. chim. France, Mém. [5] 14. 999—1002. Nov./Dez. 1947. Lyon, Fac. des Sci. et École de Chim. Ind.) K. MAIER. 2700

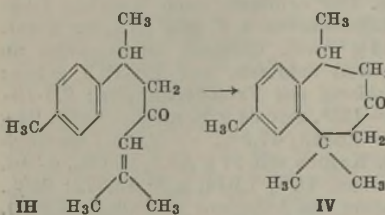
J. Colonge und J. Chambion, Untersuchungen zur Darstellung der Benzocyclanone. 2. Mitt. Die β -Tetralone. (1. vgl. vorst. Ref.) Die schwer zugänglichen β -Tetralone (I) können durch Cyclisieren (mit $AlCl_3$ in der Hitze) der durch Kondensation von Phenylacetylchlorid (II) mit Äthylenkohlenwasserstoffen erhältlichen ungesätt. Ketone dargestellt werden. I u. deren Derivv. sind relativ unbeständige Verbv., die sich an der Luft u. beim Stehen verändern. I wurden katalyt. leicht zu β -Tetralolen hydriert, die bei der Dehydratisierung mit H_3PO_4 2 leicht oxydable Dihydronaphthalinisolomere geben. Letztere gehen bei der katalyt. Hydrierung jeweils in ein einheitliches Tetralin über.

Versuche: Kondensation von II mit Isobutylen: α - u. β -Äthylenketon, $C_6H_5CH_2CO \cdot CH=CH(CH_3)_2$ u. $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_2C(CH_3)_3=CH_2$, Kp.₁₅ 140—146°; (Ausbeute) 34%. — 4-Methyl-1-phenyl-3-pentenon-(2), $C_{12}H_{14}O$, Kp.₁₄ 137,5—138°, durch Hydrolyse des

umkrist. Semicarbazons aus vorst. Gemisch; honigähnlicher Geruch, $D_{17.5}^{20}$ 0,998, $n_D^{27.5}$ 1,5393. Semicarbazon, $C_{13}H_{17}ON_3$, F. 148° (60%ig. CH_3OH). — 1.1-Dimethyltetralon-(3), $C_{12}H_{14}O$, Kp.₁₆ 149—150°, durch Cyclisieren vorst. Ketongemisches; $D_{23.4}^{23}$ 1,050, n_D^{23} 1,5412; 78%. — 1.1-Dimethyltetralol-(3), $C_{12}H_{16}O$, F. 70° (PAe.); 34,8 g vorst. Ketons in wss. A. mit 10 g RANEY-Ni bei 60° hydrieren; 34,1 g. — 1.1-Dimethyl-1.2- u. -1.4-dihydronaphthalin, $C_{12}H_{14}$, Kp.₁₅ 106—107°, 25,1 g vorst. Alkohols u. 16 cm^3 85%ig. H_3PO_4 4 Std. kochen; $D_{18.5}^{18.5}$ 0,964, $n_D^{18.5}$ 1,5542; 14,8 g. — 1.1-Dimethyl-1.2.3.4-tetrahydronaphthalin, $C_{12}H_{16}$, Kp._{17.5} 110°, 15 g vorst. Gemisches in wss. A. mit 7 g RANEY-Ni bei 29° hydrieren; D_{25}^{25} 0,945, n_D^{25} 1,5267; 8 g. — 2.2-Dimethyl-3.4-benzo-1.2-dihydroacridin-10-carbonsäure, $C_{20}H_{17}O_2N$, F. 271° (Zers.), 3 g Isatin, 4,5 g KOH, 4,5 g W., 3,5 g Tetralon u. 5 cm^3 A., $7,5$ Std. kochen, in 50 cm^3 W. aufnehmen, Filtrat mit 50%ig. Essigsäure ansäuern; fast farblose Kristalle; 2,4 g. — Kondensation von II mit Trimethyläthylen: α - u. β -Äthylenketon, $C_6H_5(CH_2)_2CO \cdot C(CH_3)=C(CH_3)_2$ u. $C_6H_5 \cdot CH_2COCH(CH_3) \cdot C(CH_3)=CH_2$, Kp.₁₉ 152—155°; 65%. — 3.4-Dimethyl-1-phenyl-4-pentenon-(2), $C_{13}H_{16}O$, Kp.₁₁ 144—145°, durch Hydrolyse des Semicarbazons aus vorst. Gemisch; D_{14}^{14} 0,994, n_D^{14} 1,5314. Semicarbazon, $C_{14}H_{19}ON_3$, F. 186° (A.); 32%. — 1.1.2-Trimethyltetralon-(3), $C_{13}H_{16}O$, Kp.₁₆ 152°, viscoso Fl., $D_{15.5}^{15.5}$ 1,046, $n_D^{15.5}$ 1,5420. Semicarbazon, $C_{17}H_{19}ON_3$, F. 147° (PAe.-Chlf.). — 1.1.2-Trimethyltetralol, $C_{13}H_{18}O$, Kp.₁₇ 171° , durch katalyt. Hydrierung vorst. Verb. in wss.-äthanol. Lsg. bei 60° mit RANEY-Ni; stark viscoso Fl.; 87%. — 1.1.2-Trimethyl-1.2- u. 1.4-Dihydronaphthalin, $C_{13}H_{16}$, Kp.₁₇ 127° , 28,2 g vorst. Alkohols mit $16,2\text{ cm}^3$ 85%ig. H_3PO_4 5 Std. kochen; $D_{17.5}^{17.5}$ 0,961, $n_D^{17.5}$ 1,5482; 19,7 g. — 1.1.2-Trimethyl-1.2.3.4-tetrahydronaphthalin, $C_{13}H_{18}$, Kp.₁₆ $125,5^\circ$, durch Hydrierung vorst. Gemisches mit 7 g RANEY-Ni bei 45° ; D_{26}^{26} 0,941, n_D^{26} 1,5243; 78%. — 2-[1.1-Dimethylpropanon-(2)-yl]-benzoesäure, $C_{15}H_{14}O_3$, F. $156,5^\circ$, 3,5 g vorst. Verb. in Eisessig 1,5 Std. kochen, portionsweise 27,9 g CrO_3 in je 55 cm^3 W. + Eisessig zugeben, andest., mit W. verd., ausäthern; Krist. (PAe.-Chlf.). — 1.2.2-Trimethyl-3.4-benzo-1.2-dihydroacridin-10-carbonsäure, $C_{21}H_{19}O_3N$, F. 257° (A.); 7,5%. — Kondensation von II mit Cyclohexen: Phenylacetylcyclohexen, F. 45° (PAe.), 103 g II u. 109 g Cyclohexen mit 8 g $SnCl_4$ versetzen, kühlen, Chlorcyclohexan abdest.; 36%. Semicarbazon, F. 172° . (Bull. Soc. chim. France, Mém. [5] 14. 1002—1005. Nov./Dez. 1947.)

K. MAIER. 2700

J. Colonge und J. Chambion, Untersuchungen zur Darstellung der Benzocyclanone. 3. Mitt. Die Benzosuberone. (2. vgl. vorst. Ref.) Die durch Kondensation von β -Arylpropionsäurechloriden mit Alkenen erhältlichen Äthylenketone cyclisieren sich beim Erhitzen mit $AlCl_3$ zu Benzosuberonen oder Benzocycloheptanonem (I) (Ausführung wie in vorst. Mitt.). I geben bei der Hydrierung in Ggw. von RANEY-Ni Benzosuberole oder Benzocycloheptanole, die bei Dehydratisierung mit H_3PO_4 ein Gemisch der beiden möglichen Benzocycloheptene (II) liefern. Bei der katalyt. Hydrierung von II entstehen Benzocycloheptane. Das Sesquiterpenketon Ar-Turmeron (III) wurde synthetisiert u. zu Cycloar-turmeron (IV) cyclisiert.



Versuche: Kondensation von Phenylpropionsäurechlorid mit Isobutylen. Gemisch der α - u. β -Äthylenketone, $C_6H_5(CH_2)_2COCH=C(CH_3)_2$ u. $C_6H_5(CH_2)_2COCH_2C(CH_3)=CH_2$, Kp._{15.5} 150—160°; (Ausbeute) 43%. Semicarbazon des β -Deriv., F. 110 — 111° (60%ig. CH_3OH); 42%. Regeneriertes Keton, Kp.₁₂ 149—150°, n_D^{16} 1,5311, D_{16}^{16} 0,9835. — 6.7-Benzo-1.1-dimethylcycloheptanon-(3) (V), $C_{13}H_{16}O$, Kp.₂₄ 166—168°, 62,3 g Keton-gemisch u. 76 g $AlCl_3$ in 275 cm^3 CS_2 90 Min. kochen; viscoso Fl., $D_{28.4}^{28.4}$ 1,051, n_D^{28} 1,5456; 37 g. Semicarbazon, $C_{14}H_{19}ON_3$, F. 215 — 216° ; 93%; durch Hydrolyse reines Keton. Oxim, $C_{13}H_{17}ON$, F. 110° (50%ig. A.). Durch alkal. $KMnO_4$ -Oxydation von V Dimethylhomophthalsäure. — 6.7-Benzo-1.1-dimethylcycloheptanol-(3), $C_{13}H_{18}O$, Kp.₁₈ 169—170°, durch katalyt. Hydrierung von V mit RANEY-Ni, sehr viscoso Fl.; 82%. Phenylurethan, $C_{20}H_{23}O_2N$, F. 127° (80%ig. A.). — 6.7-Benzo-1.1-dimethylcyclohepten-(2) u. -(3), $C_{13}H_{16}$, Kp._{18.5} 121—122°, durch 5std. Kochen von 21 g vorst. Alkohols mit 15 cm^3 85%ig. H_3PO_4 ; leichtoxydabel, $D_{21.4}^{21.4}$ 0,950, n_D^{21} 1,5485; 16 g; durch $KMnO_4$ -Oxydation Dimethylhomophthalsäure; 30%. — 6.7-Benzo-1.1-dimethylcycloheptan, $C_{13}H_{18}$, Kp.₁₈ 115—116°, durch katalyt. Hydrierung vorst. Gemisches mit RANEY-Ni; D_{29}^{29} 0,928, n_D^{29} 1,5182. — Kondensation von Phenylpropionsäurechlorid mit Trimethyläthylen. Gemisch der α - u. β -Äthylenketone $C_6H_5(CH_2)_2COC(CH_3)=C(CH_3)_2$ u. $C_6H_5(CH_2)_2COCH(CH_3)C(CH_3)=CH_2$, Kp.₁₂ 147—150° u. 150—154°; 60%. Semicarbazon des α -Deriv., F. $166,5^\circ$ (A.); 50%. — 4.5-Dimethyl-1-phenyl-4-hezenon-(3), $C_{14}H_{18}O$, Kp.₁₂

150—152°, D₄¹⁴ 0,980, n_D¹⁴ 1,5273. Semicarbazon (VI), C₁₅H₂₁ON₃, F. 166,5° (80%ig. CH₃OH). — Carbamylpyrazolinisomeres (VII?) von VI, C₁₅H₂₁ON₃, F. 127° (50%ig. A.). durch Kochen von VI mit

20%ig. Oxalsäurelösung. —

6.7-Benzo-1.1.2-trimethylcycloheptanon-(3) (VIII), C₁₄H₁₉O,

Kp.₁₅ 158—160°, 65,4 g Ke-

tongemisch u. 80 g AlCl₃ in

250 cm³ CS₂ 1 Std. kochen, über Semicarbazon reinigen; D.₄²¹ 1,049, n_D²¹ 1,5469; 35 g.

Semicarbazon, C₁₅H₂₁ON₃, F. 201° (CH₃OH); 96%. Oxim, C₁₄H₁₉ON, F. 105° (50%ig. A.).

Durch KMnO₄- u. anschließende Chromschwefelsäureextraktion von VIII Dimethyl-

homophthalsäure; 32,5%; durch Oxydation mit begrenzter CrO₃-Menge 2-[1.1-Dimethyl-

propanon-(2)-yl]-benzoesäure. — 6.7-Benzo-1.1.2-trimethylcycloheptanol-(3), C₁₄H₂₀O, F. 88°

(75%ig. CH₃OH), durch katalyt. Hydrierung von VIII mit RANEY-Ni; Nadeln. —

6.7-Benzo-1.1.2-trimethylcyclohepten-(2) u. -(3), C₁₄H₁₈, Kp._{17,5} 132°; 82,5 g vorst. Alkohols

mit 50 cm³ 85%ig. H₃PO₄ 3,5 Std. kochen; D.₂₀⁵ 0,967, n_D^{20,5} 1,5513; 64 g. — 6.7-

Benzo-1.1.2-trimethylcycloheptan, C₁₄H₂₀, Kp._{14,5} 128°, durch katalyt. Hydrierung vorst.

Gemisches mit RANEY-Ni in wss.-alkoh. Lsg. bei 45°; D.₁₉⁰ 0,957, n_D¹⁹ 1,5331. — Kon-

densation von β-[p-Toluyll]-butyrylchlorid mit Isobutylen: β-[p-Toluyll]-β-oxybuttersäure-

äthylester, Kp.₁₃ 148—155° (ein Gemisch mit ungesätt. Ester), aus p-Methylacet-

phenon u. Chloressigsäureäthylester in Ggw. von Mg in Ae.-Benzol. — β-[p-Toluyll]-

crotonsäureäthylester u. β-[p-Toluyll]-β-methylenpropionsäureäthylester, Kp.₁₂ 154—159°

durch Erhitzen vorst. rohen Estergemisches in Ggw. von Spuren J₂; 59%. — β-[p-

Toluyll]-crotonsäure (IX) (trans-Form), F. 134° (55%ig. CH₃OH), 560 g vorst. Ester-

gemisch mit 458 g 30%ig. NaOH in 2,2 Liter A. 3 Std. kochen, neutralisieren, fraktioniert

ansäuern; 396 g. — β-[p-Toluyll]-β-methylenpropionsäure, F. 110°, aus vorst. Filtrat

durch Ansäuern (kongosauer); gelbliche Blättchen (PAe.); 44 g; Konst. ergibt sich

aus der katalyt. Hydrierung zu β-[p-Toluyll]-buttersäure, Nachw. einer endständigen

CH₂-Gruppe durch Ozonolyse, alkal. Isomerisierung zu IX. — Ar-turmeron (racem.)

(III), C₁₅H₂₀O, Kp.₁₀ 159—160°, durch Kondensation von 38 g Isobutylen mit 65,5 g

β-[p-Toluyll]-butyrylchlorid in Ggw. von 6 g SnCl₂; rosen- u. geraniumähnlicher Geruch,

D.₁₂⁴ 0,968, n 1,5240; 44%; mit NH₂OH Verb., F. 112°. — 1.1.5.3'-Tetramethyl-6.7-

benzocycloheptanon-(3) [Cycloar-turmeron, (IV)], C₁₅H₂₀O, Kp.₁₁ 167°, F. 32,5°, 43,2 g

III, 140 cm³ CS₂ u. 40 g AlCl₃ 3 Std. kochen; D.₁₈⁴ 1,023; 22 g. Reinigung über das

Semicarbazon, C₁₅H₂₃ON₃, F. 222°, Nadeln. Oxim, C₁₅H₂₁ON, F. 108° (PAe.). — Cycloar-

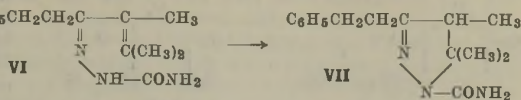
turmerol, C₁₅H₂₂O, Kp.₁₃ 172—174°, durch katalyt. Hydrierung von IV mit RANEY-Ni;

viscose Flüssigkeit. Phenylurethan, C₂₂H₂₇O₂N, F. 119° (A.). — 1.1.5.3-Tetramethyl-

6.7-benzocyclohepten-(2) u. (3), Kp.₁₂ 139—140°, durch Erhitzen vorst. Alkohols mit

85%ig. H₃PO₄; D._{15,5}⁴ 0,954, n_D^{15,5} 1,5380; durch Dehydrierung mit S einen KW-stoff

(Cadalin?). Pikrat, F. 115°. (Bull. Soc. chim. France, Mém. [5] 14. 1006—101. Nov./



K. MAIER. 2700

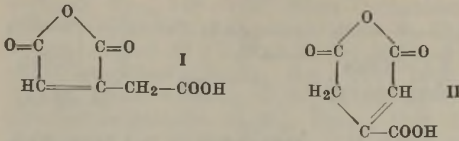
Paolo Galimberti, Die Reaktion von Hexamethylentetramin auf Naphthole, Thionaphthole und Thioxylenole. Bei der Unt. der Rk. von β-Naphthol u. Hexamethylentetramin (I) in alkoh. Lsg. wird symm. Di-[β-naphthoxymethyl]-amin isoliert, das bei alkal. Hydrolyse das bekannte 1.1'-Methylen-2.2'-dinaphthol gibt. Dann wird die Rk. von α-Thionaphthol u. I untersucht, die zu symm. Di-[α-naphthylthiomethyl]-amin führt. β-Thionaphthol gibt mit I in essigsaurer Lsg. 2.2'-Dimercapto-1-naphthyliden-1'-naphthylmethylamin, während es in alkoh. Lsg. symm. Di-[β-Naphthylthiomethyl]-amin bildet. Endlich gibt Thio-p-xylenol mit I in essigsaurer alkoh. Lsg. Tri-[xylylthiomethylen]-amin.

Versuche: symm. Di-[β-naphthoxymethyl]-amin (II), C₂₂H₁₉O₂N, F. 168°, weiße Nadeln aus Äthylacetat. Hydrochlorid, C₂₂H₂₀O₂NCl. Acetylverb., C₂₄H₂₁O₃N, F. 164° (Chlf.), aus II u. Essigsäureanhydrid bei 80°. Benzoylverb., C₂₉H₂₃O₃N, F. 180° (Aceton), aus II u. Benzoylchlorid in alkal. Lösung. — 1.1'-Methylen-2.2'-dinaphthol, C₂₁H₁₆O₂, aus II mit KOH in der Wärme. — symm. Di-[α-naphthylthiomethyl]-amin, C₂₂H₁₉NS₂, F. 35—40°, aus α-Thionaphthol (III) u. I in A. u. Eisessig in der Wärme. Das ölige Rohprod. wird mehrmals mit Bzl., schließlich mit Essigester gereinigt. — 2.2'-Dimercapto-1-naphthyliden-1'-naphthylmethylamin, C₂₂H₁₇NS₂, aus β-III u. I mit Eisessig in der Wärme. — symm. Di-[β-naphthylthiomethyl]-amin, C₂₂H₁₉NS₂, F. 25—30°, aus β-III u. I in alkoh. Lösung. — Tri-[xylylthiomethylen]-amin, C₂₇H₃₅NS₃, F. 62° (A.-Ae.), aus Thio-p-xylenol gelöst in A. u. I in Essigsäure bei 70—80°. (Gazz. chim. ital. 77. 375—81. Sept. 1947. Milano, Carlo Erba S. A.)

STEB. 2700

Jesse Werner und Paul Nawiasky, Addukt von Anthracen mit cis-Aconitsäureanhydrid. Durch frühere Unt. an den cis- u. trans-Formen des Aconitsäureanhydrids wurde

festgestellt, daß das cis-Anhydrid gegenüber der trans-Form chinoide Eigg. besitzt (vgl. MALACHOWSKI u. Mitarbeiter, Ber. dtsh. chem. Ges. 61. [1928.] 2525 u. SCHÖNBERG u. ISMAIL, C. 1941, II. 737). Die Struktur der cis-Form zeigt I, die der trans-Form II. Vff. stellten das



cis-Form wesentlich schwerer als die trans-Form zu erhalten. Da jedoch letztere beim Kochen oder Schmelzen in Lsg. oberhalb ihres F. langsam in die cis-Form übergeht, wurden die dienophilen Reaktivitäten der nicht chinoiden trans- u. der chinoiden cis-Form beim Kochen der trans-Form mit Anthracen in Xylol am Rückfluß bestimmt. Das erhaltene Kondensationsprod. erwies sich als das der cis-Isomeren. Beide Formen des Aconitsäureanhydrids besitzen die dienophilen C=C-C=O-Gruppen. Die dienophilen Reaktivitäten beider sind sehr unterschiedlich, die chinoide Natur der cis-Form vergrößert offenbar ihre dienophilen Eigenschaften.

Versuche: cis- oder trans-Aconitsäureanhydrid (Darst. vgl. MALACHOWSKI, l. c., F. 72—73° u. 135—136°) u. Anthracen mit Xylol mischen, die Mischung des cis-Isomeren $\frac{1}{2}$ Std. am Rückfluß anheizen, die des trans-Isomeren 1 Std. u. 4 Std. am Rückfluß kochen, beide Mischungen über Nacht auskristallisieren lassen, Filtrieren, mit Xylol waschen u. im Dampfbad trocknen: Addukt $C_{20}H_{14}O_5$, Kristalle (aus Äthylacetat), F. 262—263°, 63% (Ausbeute) von der cis-Form, 60% von der trans-Form. (J. Amer. chem. Soc. 68. 151. Jan. 1946. Grasselli, N. J., Gen. Aniline & Film Corp.)

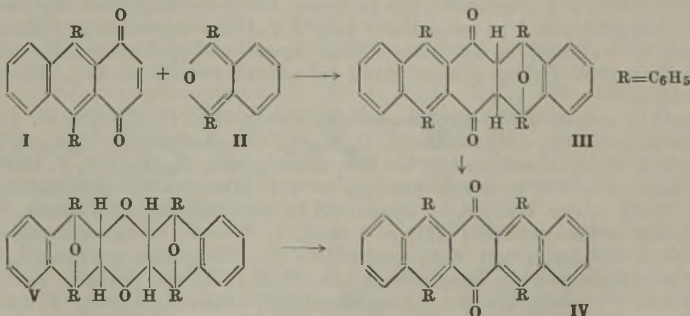
M. FRANK. 2800

Charles Dufraise, Léon Velluz und Léon Velluz, 9.10-Diphenyl-1.4-anthrachinon (meso-Diphenyl- α -anthrachinon). I entsteht durch W.-Abspaltung aus II. Seine Konst. kann nicht ohne weiteres mit der von III gleichgesetzt werden, aus dem II durch Phenylierung entstanden ist, da bei der Chelatbildg. des Wasserstoffs mit Zwischenprod. gerechnet werden muß, die bei der Phenylierung Tautomere mit den Phenylgruppen in 1.4- bzw. 4.9-Stellung u. entsprechende Ausbildg. der beiden Carbonylgruppen in 9.10- bzw. 1.10-Stellung liefern würden. Das Auftreten kleiner Mengen o-Dibenzoylbenzol bei der Chromsäureoxydation von I schließt aber diese Formulierungen aus.

Versuche: 1.4.9.10-Tetroxy-9.10-diphenyl-9.10-dihydroanthracen (II), $C_{26}H_{20}O_4 \cdot \frac{1}{2}C_6H_5$, aus Chinizarin (III) durch Phenylieren, Kristalle mit $\frac{1}{2}$ Mol. Bzl.; liefert durch W.-Abspaltung bei 100° oder in Eisessig 9.10-Diphenyl-1.4-anthrachinon (I), $C_{26}H_{16}O_4$, gelbe Prismen, F. 220°, lichtbeständig. (Bull. Soc. chim. France, Mém. [5] 14. 1037—38. Nov./Dez. 1947. Paris, Coll. de France, Labor. de Chim. organ.)

SCHULENBURG. 2800

André Étienne und René Heymès, Einige Reaktionen des 9.10-Diphenyl-1.4-anthrachinons (meso-Diphenyl- α -anthrachinons). (Vgl. vorst. Ref.) I kann als Deriv. des α -Naphthochinons mit entsprechenden Eigg. aufgefaßt werden. Die aktivierte 2-3-Doppelbindung begünstigt eine Diensynth., die z. B. mit II zu III u. durch W.-Abspaltung zu IV führt, das ident. ist mit dem dehydratisierten Additionsprod. V von



Benzochinon u. 2 Moll. II. Dadurch wird die Konst. von I, die durch die Chelatbildg. des Wasserstoffs bei dem als Ausgangsstoff dienendem Chinizarin unsicher sein kann, wie oben festgelegt. — Aus I u. C_6H_5Li entsteht VI, für das im Hinblick auf spätere Rkk. die Enolform anzunehmen ist; die tautomere Ketoform wird durch die Indifferenz

gegen Ketonreagenzien ausgeschlossen, andererseits mißlingt die Hydrierung der 1,2-Doppelbindung. Ein starkes Argument für die Enolform ist die leichte Überführbarkeit von VI in VII. Die Anthracenstruktur von VII u. von VIII wird durch das UV-Absorptionsspekt. u. die Photooxydation bewiesen, die zwar nicht zu definierten Photooxyden, sondern vorwiegend zu Harzen führt. — Die Entstehung von VI erklärt sich leicht durch Übertragung der Rk. von Halogen-MgR-Verbb. mit α,β -ungesätt. Ketonen auf C_6H_5Li (vgl. KOHLER, [1908]). I, als α,β -ungesätt. Diketon betrachtet, geht mit der einen $-CO-CH=CH-$ Gruppe u. 1 Mol. C_6H_5Li eine 1,4-, mit der andern CO-Gruppe eine 1,2-Addition ein.

Versuche: (alle FF. auf Maquenneblock bestimmt): *9.10-Diphenyl-1.4.9.10-tetroxy-9.10-dihydroanthracen*, $C_{26}H_{20}O_4$, aus Chinizarin u. $BrMgC_6H_5$ durch Kochen in Xylollsg., Kristalle mit $\frac{1}{2}C_6H_6$, F. 218°; (Ausbeute) 41–44%. — Durch Erhitzen über 150° oder mit konz. Säuren entsteht *9.10-Diphenyl-1.4-anthrachinon* (I), $C_{26}H_{16}O_2$, gelbe Rhomben aus A., F. 220°; 89%. — *Additionsprod.* $C_{46}H_{30}O_3$ (III), aus I u. *1.3-Diphenylisobenzofuran* (II) [von ALLEN u. GATES, C. 1945. I. 1363, als 5.7.12.14-Tetraphenyl-5.7.12.14-dioxido-5.5a.6a.7.12.12a.13a.14-oktahydro-pentacenchinon-(6.13) bezeichnet], in Chlf., klargele Kristalle aus Bzl. mit $\frac{1}{2}C_6H_6$, F. 225–226° (benzolfrei); langsam erhitzt: Zers. bei 210°, wenig lösl. in A., Ae. u. Aceton. Gesamtausbeute 97%. — *symm.-meso-Tetraphenylpentacenchinon* (IV), $C_{46}H_{28}O_2$, aus III durch W.-Abspaltung mit einer Mischung aus Eisessig, HBr, Acetanhydrid; durchsichtige gelbe Nadelchen aus Pyridin, F. 395–396°, sublimierbar im Hochvakuum ab 300°; 70%. IV ist ident. mit dem dehydratisierten Additionsprod. V aus Benzochinon u. 2 Moll. II (ALLEN u. GATES, l. c.). Bei der Herst. von V verbessert Zusatz von Chlf. Ausbeute (97%) u. Rk.-Dauer (15 Min.); Kristalle aus Essigester, F. 210–211° (nach ALLEN u. GATES, F. 197–198°), bei langsamem Erhitzen Zers. ab 160°. — *3.4.9.10-Tetraphenyl-1.4-dioxy-3.4-dihydroanthracen* (VI), $C_{38}H_{28}O_2$, durch Eintragen von festem I in äther. Lsg. von C_6H_5Li bei -10° ; 70–80%. Kristalle aus Bzl. mit $\frac{1}{2}C_6H_6$, F. 200°, nach Verlust des Bzl. in vacuo bei 120–140° lange Nadeln aus A., F. 293°; Br in CCl_4 liefert Dibromverbb. unbestimmter Konst. ($C_{38}H_{28}O_2Br_2$ bei angenommener Addition, $C_{38}H_{26}O_2Br_2$ bei Substitution), Kristalle aus Bzl., F. 289–290°. Mit $BrMgC_6H_5$ u. I entstehen keine definierten Produkte. — Durch W.-Abspaltung aus VI mit H_2SO_4 -Essigsäuremischung entsteht *3.4.9.10-Tetraphenyl-1-oxyanthracen* (VII), $C_{38}H_{26}O$, aus Essigsäure oder -ester blaßgelbe Fäden, F. 219° (ohne Lösungsm.), schwer lösl. in Ae. u. Aceton mit Fluoreszenz; 98%; Alkaliverb.; Entfärbung der CS_2 -Lsg. im Licht unter Harzbdg.; Absorptionsspekt. wie Anthracen. — *3.4.9.10-Tetraphenyl-1-methoxyanthracen* (VIII), $C_{39}H_{28}O$, aus VII mit Methylsulfat, schwach gefärbte Nadeln aus Essigester, F. 217° mit schwächerer Fluoreszenz u. langsamerer Photooxydation; 75%; Absorptionsspekt. wie VII. Die am Tageslicht entfärbte CS_2 -Lsg. enthält zu 20–25% einen farblosen Körper, F. 233–235°, der, $>280^\circ$ erhitzt, VIII zurückbildet; kein Photooxyd-Gepräge; bis jetzt nicht identifiziert. (Bull. Soc. chim. France, Mém. [5] 14. 1038–42. Nov./Dez. 1947. Paris, Coll. de France, Labor. de Chim. organ.)

SCHULENBURG. 2800

Everette L. May und Erich Mosettig, *Untersuchungen in der Anthracenreihe*. 2. Mitt. *Alkylketone, die von 1.2.3.4-Tetrahydro-9.10-anthrachinon abgeleitet sind*. (I. vgl. C. 1946. II. 1057.) *6-Butyryl-1.2.3.4-tetrahydro-9.10-anthrachinon* (I) sowie die entsprechende *6-Heptanoyl*- (II) u. *6-Heptyl-Verb.* (III) wurden dargestellt. Im Gegensatz zum *5-Acetyl-1.2.3.4-tetrahydro-9.10-anthrachinon* sind I, II u. III ohne Wrkg. gegen Malaria.

Versuche: *6-Heptanoyl-1.2.3.4-tetrahydroanthracen* (IV), $C_{21}H_{26}O$, aus Heptanoylchlorid u. $AlCl_3$ in Nitrobenzol mit Tetrahydroanthracen bei 0°, Kp., 212–217°, aus Methanol F. 72–73°. *Semicarbazon*, $C_{22}H_{26}ON_3$, Blättchen aus A., F. 197–198°. — *6-Heptanoyl-1.2.3.4-tetrahydro-9.10-anthrachinon* (II), $C_{21}H_{24}O_3$, aus der vorst. Verb. in Essigsäure mit CrO_3 in wss. Essigsäure, gelbe Stäbchen aus A., F. 65,5–66,5°. — *6-Heptyl-1.2.3.4-tetrahydro-9.10-anthrachinon* (III), $C_{21}H_{26}O_2$, auch CLEMMENSEN-Red. von II in A., aus A. F. 63–64°, — *6-[1-Oxyheptyl]-1.2.3.4-tetrahydroanthracen*, $C_{23}H_{28}O$, aus IV durch Red. mit Al-Isopropylat; aus Methanol, F. 75,5–77°. — *6-Butyryl-1.2.3.4-tetrahydroanthracen* (V), $C_{15}H_{20}O$, analog IV mit Butyrylchlorid, Prismen aus Methanol, F. 70–71°. *Semicarbazon*, $C_{19}H_{23}ON_3$, aus Methanol, F. 223–226° (Zers.). — *6-Butyryl-1.2.3.4-tetrahydro-9.10-anthrachinon* (I), $C_{18}H_{18}O_3$, analog II, gelbe Blättchen aus Methanol, F. 88–89°. — Die Konst. von IV u. V wurde durch ihre Oxydation mit Hypobromit zu *1.2.3.4-Tetrahydro-6-anthrosäure* (F. 254–257°) bewiesen. (J. Amer. chem. Soc. 69. 3036–37. Dez. 1947. Bethesda, Md., Nat. Inst. of Health.)

KRESZE. 2800

K. J. Karrman, *Reten, ein skandinavischer Kohlenwasserstoff*. Reten (I) findet sich im Kiehteer in Mengen von 15–20%. Überblick über die Chemie des I: Chlorierung,

Sulfonierung, Oxyderivv., Amino-I, I-Oxysulfonsäure, Oxyaldehyde des I, Nitrierung, Oxydation, Hydrierung u. Dehydrierung, Rkk. an der Isopropylgruppe, I aus Kienpech. (IVA 18. 79—88. 1947.) R. K. MÜLLER. 2850

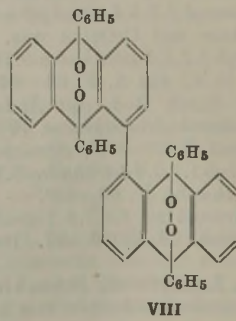
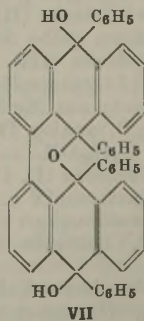
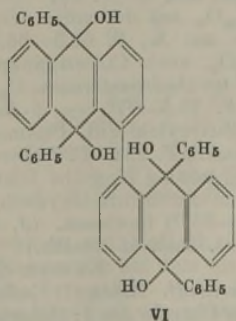
K. J. Karman und Perttu V. Laakso, *Retenuntersuchungen*. 10. Mitt. *Oxydation von Reten mit Wasserstoffsperoxyd*. (V. vgl. C. 1948. E. 1968; 11. vgl. C. 1948. E. 3033.) Reten wurde in CH₃COOH durch H₂O₂ unter Zwischenbildg. des Chinons u. Anhydrids (II) zu *Retendiphensäure* [3-Methyl-4'-isopropylidiphensäure-(2,2')] (I) mit ca. 70% Ausbeute oxydiert. In A. oder Dioxan trat Oxydation nur in Ggw. von etwas SeO₂ ein, das in CH₃COOH nicht wirkte. An Derivv. von I wurden hergestellt: *Dimethylester, n-Propylester, N-Phenyl-, N-[α-Naphthyl]- u. N-Methylamid*. Die Oxydation von Phenanthren führte glatt zu *Diphensäure* (III).

Versuche: 70 cm³ 30%ig. H₂O₂ wurden in die sd. Lsg. von 25 g Reten in 100 cm³ CH₃COOH eingetropf u. 12 Std. gekocht: Dunkelwerden (Chinonbildg.), zum Schluß Aufhellung; 30,8 g Eindampfrückstand in 2 Teile geteilt: a) mit verd. NaOH gekocht: 1,2 g neutrales Prod. u. 14,1 g rohe *Retendiphensäure* (I); b) mit NaHCO₃-Lsg. gekocht: 4,4 g neutrales Prod. [teils *Retendiphensäureanhydrid* (II)] u. 10,9 g I; die Analysen von I zeigten (vermutlich durch Ggw. anhydrischer Tricarbonsäuren) zu hohe Äquivalent-Gewichte u. zu viel O durch Ggw. von Tricarbonsäuren (durch Oxydation von Seitenketten). — II, C₁₈H₁₆O₃, F. 111—112° (CH₃COOH), durch 2std. Kochen von 40 g roher I in Acetanhydrid u. Eindampfen; aus Ae., 22 g; gab nach Kochen mit NaOH I, F. 187—189°. — 5 g Reten wurden in 80 cm³ A. oder Dioxan mit 20 cm³ 30%ig. H₂O₂ 20 Std. gekocht, das Reten nach Erkalten abfiltriert u. die Fl. verdampft; Rückstand mit wss. NaHCO₃ (Rückstand A) u. dann mit verd. NaOH ausgezogen; es wurden (auch in Ggw. von H₂SO₄) nur einige % I erhalten; aber in Ggw. von etwas SeO₂ in A. 35% (A) u. 90 I, in Dioxan 10 A u. 85 I. *Dimethylester*, C₂₀H₂₂O₄, Kp₁ 230—250°, a) aus 10 g I in CH₃OH durch Sättigen mit HCl bei 0°, Stehen über Nacht u. 3std. Kochen; Ausziehen der Ätherlsg. des Eindampfrückstandes mit NaHCO₃-Lsg., Fällen mit HCl u. Ausäthern; 2,3 g *Monoester* u. 7,2 g *Diester*, hellgelbes viscoses Öl; b) aus 5 g I u. 7 g PCl₅ (Wasserbad) u. 3std. Rk. mit CH₃OH; Ätherlsg. des Eindampfrückstandes mit wss. NaHCO₃ ausgeschüttelt; 3,4 g *n-Propylester*, C₂₁H₂₄O₄, durch kurzes Kochen von II mit *n-Propanol* u. Eindampfen; zäh, wurde nicht krist. erhalten. *N-Phenylamid*, C₂₄H₂₃O₃N, F. 251—252° (A.), durch Erhitzen gleicher Teile II u. Anilin u. Ausziehen mit verd. HCl. *N-[α-Naphthyl]-amid*, C₂₈H₂₅O₃N, F. 125—127°, aus α-Naphthylamin u. II. *N-Methylamid*, C₁₉H₂₁O₃N, F. 165—166° (A.), aus II, CH₃NH₂·HCl u. überschüssigem NaOH. — *Diphensäure* (III), C₁₄H₁₀O₄, durch 3std. Kochen von 5 g Phenanthren in CH₃COOH mit 30%ig. H₂O₂: 1,4 g neutrales Prod. u. 3,7 g III, F. 227—228°. (Acta chem. scand. 1. 449—57. 1947. Lund, Schweden, Univ., Abt. f. org. Chem.) LEHMSTEDT. 2850

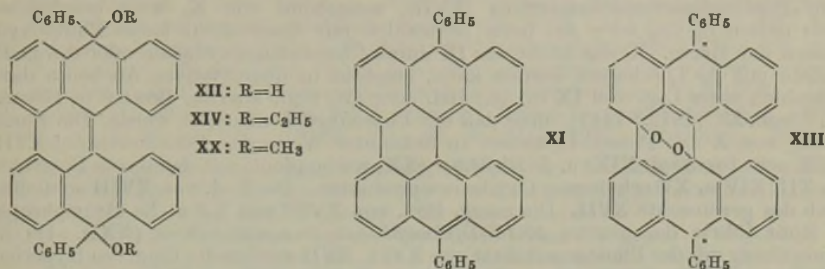
Erling Fredriksen und Erling Juhl Nielsen, *Die Nitrierung von Reten*. Reten läßt sich unter milden Bedingungen zum 9-Nitroreten nitrieren.

Versuche: 9-Nitroreten, C₁₈H₁₇NO₂, F. 123,5—125° korr. (PAe.), gelbe Kristalle aus 20 g Reten u. 75 cm³ 65%ig. HNO₃ in 200 cm³ *n*-Buttersäure bei —6°, Al₂O₃-Chromatographie u. Molekulardestillation. (Acta chem. scand. 1. 448. 1947. Kopenhagen, Lovens kemiske Fabrik.) WALTER SIMON. 2850

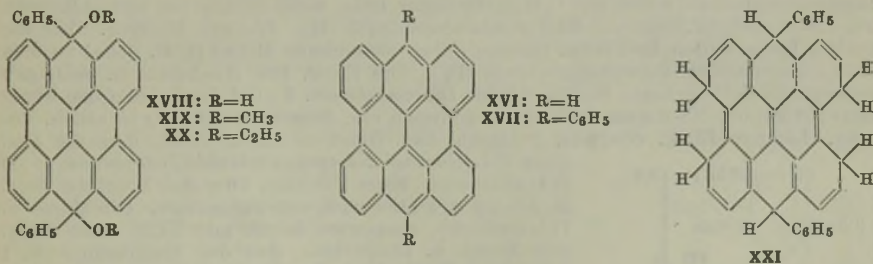
Georges Sauvage, *α-Dianthryle und polycyclische Kohlenwasserstoffderivate*. 9.10.9'.10'-Tetraphenyldianthryl-(1.1') (I), 10.10'-Diphenylmesobenzodiantthren (II), *Mesonaphthodiantthren* (III) u. 10.10'-Diphenylmesonaphthodiantthren (IV) werden dargestellt u. ihr photochem. Verh. untersucht (vgl. auch DUFRAISSE u. Mitarbeiter, Bull. Soc. chim. France, Mem. 5. [1938.] 600 u. C. 1940. II. 47). — Zur Gewinnung des I dient Dianthra-



chinonyl-(1.1') (V), das mit Phenyl-Li zu dem entsprechenden *Tetrachinol* (VI) phenyliert wurde; VI ergab bei der Red. das gewünschte I. Die n. Red. von VI mit KJ in Essigsäure blieb jedoch zunächst bei einem Ätheroxyd als Zwischenstufe stehen, dem die Konst. VII zugeschrieben werden kann u. das erst bei 200° im Rohr durchred. wurde. Die Lsgg. von I zeigen eine intensiv grüne Fluoreszenz, die nach kurzer Sonnenbestrahlung (3 Min.) verschwunden ist. Das entstandene Photooxyd (VIII) dissoziiert bei 190° unter Abgabe von 2 Moll. O₂. Die Bldg. eines Monophotooxyds konnte nicht beobachtet werden.



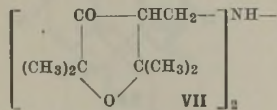
Versuche: *Dianthrachinonyl*-(1.1') (V), C₂₈H₁₄O₄, F. 435—435,5°, nach ULLMANN u. MINAJEW (Ber. dtsh. chem. Ges. 45. [1912.] 987), gelbe Kristalle; 77% (Ausbeute). — *Bis*-[9.10-diphenyl-9.10-dioxy-9.10-dihydroanthryl-(I)] (VI), C₅₂H₃₈O₄, F. 309—310°, aus V mit Phenyl-Li bei Zimmertemp. (4 Std.), aus Xylol mit 1 Mol Kristallxylol (F. 225°); 30%. — *Anhydrobis*-[9.10-diphenyl-9.10-dioxy-9.10-dihydroanthryl-(I)] (VII), C₅₂H₃₆O₃, F. 514—515° (best. nach DUFRAISSE u. MATHIEU, C. 1947. 1371) in sd. Eisessig, aus Pyridin Prismen; 80%. — 9.10.9'.10'-*Tetraphenyldianthryl*-(1.1') (I), C₅₂H₃₄, F. 405—406°, aus VII mit KJ u. Na-Hypophosphit im Rohr bei 200° unter Ausschluß von Luftfeuchtigkeit u. Licht (2 Std.), aus Tetralin u. nach der Vakuumsublimation Prismen; 70%. Banden bei 4110, 3890, 3690, 3500, 2780 u. 2340 Å (vgl. Orig.). — *Photooxyd von I* (VIII), C₅₂H₃₄O₄, aus I in CS₂ im Sonnenlicht (3 Min.) u. Eindampfen im Vakuum; 70%. — Während Mesobenzodanthren aus *Helianthron*, *Mesobenzodanthron* (IX) nicht erhalten werden konnte, da es gegen Luftsauerstoff außerordentlich empfindlich ist u. IX sehr zu Ringschlüssen unter Bldg. von *Mesonaphthodanthron* (X) neigt (vgl. z. B. BROCKMANN u. Mitarbeiter, C. 1943. I. 1168), konnte *Mesodiphenylhelianthron* (XI) durch Phenylieren von IX in bekannter Weise dargestellt werden. Das als Zwischenstufe zunächst entstehende *Dianthrachinol* XII bildet mit Lösungsmm. außerordentlich stabile Mol.-Verbb. (CS₂, Bzl., Dioxan), die z. T. bei >200° beständig sind. XI, das durch eine gut ausgeprägte Bande bei 5800 Å charakterisiert ist, ist sehr photosensibel u. kann nur bei gedämpftem Licht oder unter künstlicher Beleuchtung gehandhabt werden. Seine violette Lsg. in CS₂ wird schnell hellgelb u. enthält dann ein gut kristal-



lisierendes Monophotooxyd (XIII); die Spaltung bei 180° liefert 90% O₂ zurück (zur Diskussion über die Formel von XIII vgl. Orig.). *Helianthron* (IX), C₂₈H₁₄O₂, F. 296°, nach SCHELL u. MANSFELD (Ber. dtsh. chem. Ges. 43. [1910.] 1734), aus Xylol im Dunkeln, blaue prismat. Nadeln; 87%. — 10.10'-*Diphenylmesobenzodanthrachinol* (XII), C₄₀H₂₆O₂, F. 292—293°, aus IX mit Phenyl-Li in absol. Ae. (1,5 Std.) im Dunkeln, aus Dioxan gelbe Prismen mit 2,5 Moll. Dioxan, die bei 145—155°/11 mm das Dioxan abgeben; 50%. Aus Bzl. gelbe Nadeln (F. 231°) mit 0,6 Mol. Bzl., aus CS₂ gelbe Prismen (F. 236°, Zers.) mit 0,5 Mol. CS₂. Das Kristalllösungsm. (z. B. CS₂) kann im Gleichgewicht gegen Dioxan oder Bzl. ausgetauscht werden. — *Äthyläther* (XIV), C₄₄H₃₄O₂, F. 245°,

(aus Ae.), aus XII in sd. A. mit H₂SO₄; 80%. — *Methyläther* (XV), C₄₂H₃₀O₂, F. 288°, analog. — *10.10'-Diphenylmesobenzodianthren*, *Mesodiphenylhelianthren* (XI), C₄₀H₂₄, F. 371°, aus XII oder XIV mit KJ u. Na-Hypophosphit in sd. Essigsäure (5 Min.) unter Ausschluß von Tageslicht, violette Prismen; 95%. λ_{\max} 7100 Å ($\epsilon = 14150$), 6900 (19000), 6500 (26100), 5800 (97850) u. 5475 (63150). — *Photooxyd* (XIII), C₄₀H₂₄O₂, aus XI in CS₂ im Sonnenlicht (1 Min.) u. Einengen im Vakuum im Dunkeln gelbe (!) prismat. Stäbchen; 85%. Gibt bei 180° 65–80% seines O₂ ab. — Noch starrer als XI ist das Mol. von *Mesonaphthodianthren* (XVI) gebaut. Seine Darst. u. die von *10.10'-Diphenylmesonaphthodianthren* (XVII), ausgehend von X, wird beschrieben. Beide liefern in CS₂ oder Ae. beim Bestrahlen mit Sonnenlicht keine Photooxyde, sondern nur Harze. X, das leicht aus IX durch Chromsäureoxydation oder durch Behandeln mit AlCl₃ erhalten werden kann, entsteht in quantitativer Ausbeute durch Bestrahlen einer Lsg. von IX in Ae., Bzl. oder CS₂ (vgl. MEYER, BONDY u. ECKERT, Mh. Chem. 33, [1912.] 1447), ohne daß ein Photooxyd beobachtet wurde. Die Phenylierung von X mit Phenyl-Li liefert in bekannter Weise das Dianthrachinol XVIII; XVIII, sein *Dimethyl*-(XIX) u. *Diäthyläther* (XX) waren ident. mit den durch Bestrahlen von XII, XIV u. XV erhaltenen Oxydationsprodukten. Die Red. von XVIII schließlich ergab das gewünschte XVII. Die energ. Red. von XVIII mit KJ u. Na-Hypophosphit im Rohr führte dagegen zu *10.10'-Diphenylhexahydromesodianthren* (XXI). Im Zusammenhang mit der Photosensibilität von XVI u. XVII werden die Eigg. des Hypericins diskutiert. *Mesonaphthodiantron* (X), C₂₈H₁₂O₂, F. 600–602°, aus IX in Bzl. im Sonnenlicht bis zum Verschwinden der grünen Fluoreszenz, rote Nadeln; 97%. Konnte nicht krist. u. sublimiert werden. — *Mesonaphthodianthren* (XVI), C₂₈H₁₄, aus X mit Zn-Staub, NaCl u. ZnCl₂ im Rohr bei 200° (15 Min.) u. 290° (30 Min.), nach der Sublimation bei 360°/0,001 mm dunkelblaue Würfel; 80%. λ_{\max} 6850 Å ($\epsilon = 69230$), 6250 (35000) u. 5800 (20485). — *10.10'-Diphenylmesonaphthodianthrachinol* (XVIII), C₄₀H₂₄O₂, F. 392°, aus X mit Phenyl-Li in Ae. u. Zers. mit Eis u. Säure, gelbe prismat. Nadeln; 30%, neben 40% an unverändertem X. *Äthyläther* (XX), C₄₄H₃₂O₂, F. 444–446° (Zers.), aus XVIII in sd. Essigester (+ wenig Essigsäure) Nadeln; 80%. *Methyläther* (XIX), F. 429–431° (Zers.), analog mit Essigsäuremethylester (+ wenig H₂SO₄) Nadeln; 70%. — *10.10'-Diphenylmesodianthren* (XVII), C₄₀H₂₂, F. 430°, aus XVIII mit KJ u. Na-Hypophosphit in sd. Essigsäure, nach der Vakuumsublimation bei 360° dunkelblaue prismat. Nadeln; 80%. λ_{\max} 6900 Å ($\epsilon = 102910$) u. 6300 Å ($\epsilon = 56224$) in Bzl.; λ_{\max} 7050 Å ($\epsilon = 150900$) u. 6400 Å ($\epsilon = 64500$) in CS₂. — *10.10'-Diphenylhexahydromesonaphthodianthren* (XXI), C₄₀H₂₈, F. 377–379°, aus XVIII mit KJ u. Na-Hypophosphit in Essigsäure im Rohr bei 200° (6 Std.), gelbe Prismen verunreinigt mit XVII; 50%. (Ann. Chimie [12] 2. 844–73. Nov./Dez. 1947.) GOLD. 2950

H. Richet, R. Dulou und G. Dupont, *Über Halogenderivate von Tetramethyltetrahydroketofuran*. Die Einw. von Chlor auf Tetramethyltetrahydroketofuran (A) verläuft teilweise ähnlich der von Vff. untersuchten Einw. von Brom; es bildet sich hierbei das 2.2.5.5-Tetramethyl-3-keto-4-chlorotetrahydrofuran (I); eine Dichlorverb. konnte nicht erfaßt werden. Die Verb. gibt kein Oxim u. nur schwierig ein p-Nitrophenylhydrazon; dagegen reagiert sie leicht mit C₂H₅MgBr unter Bldg. eines chlorierten tert. Alkohols, des 2.5-Dimethyl-2.5-epoxy-3-äthyl-4-chlorhexanols-(3) (II). Weitere Unters. über die ähnlich hergestellten Br-Verbb. führten durch verseifende Mittel (z. B. Soda) zu dem 2.2.5.5-Tetramethyldiketotetrahydrofuran (IV). Die Einw. von Na-Acetat u. SeO₂ gab keine genau definierbaren Stoffe. In der Dibromketoverb. V sind die Bromatome wenig aktiv; Alkalien, Na-Acetat wirken nur schwach ein, besser erfolgt dies in alkoh. Lösung. Längere Einw. von wss. Pottasche-Lsg. führt zu einem Prod., dem die Zus.

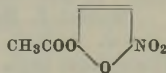


einer 2.4-Dimethyl-2.4-epoxypentanol-(3)-carbonsäure-(3) (VI) zukommt. Beim Erhitzen über den F. erfolgt Zers. in Aceton u. α -Dimethylbrenztraubensäure. Die Mono- u. Dibromverb. reagierten leicht mit KCN unter Bldg. von Mono- u. Dinitrilen. Aus der Monobromverb. I entsteht z. B. die Verb. I (mit CN statt Cl). Die katalyt. Hydrierung (+ Ni) der Nitrile, z. B. des 2.5-Dimethyl-2.5-epoxy-4-cyanhexanon-(2) gab eine 4-Aminomethylverb., aus der durch Zn + HCl ein sek. Amin, das Bis-[2.5-dimethyl-2.5-epoxyhexanon-(3)-yl-(4)-methyl]-amin (VII) entsteht. Äthylnitrit führt zur Bldg. eines Monooxims, das in Soda leicht lösl. ist u. durch heiße H₂SO₄ 2.2.5.5-Tetramethyl-3.4-diketotetrahydrofuran gibt.

Versuche: 2.2.5.5-Tetramethyl-3-keto-4-chlorotetrahydrofuran (I), C₈H₁₃OCl, aus A u. Chlor unter Kühlung; Kp. 184,5°; n_D¹⁸ 1,447; D. 1⁸ 1,0923. — 2.5-Dimethyl-2.5-epoxy-3-äthyl-4-chlorhexanol-(3) (II), C₁₀H₁₉OCl; aus I u. C₂H₅MgBr; F. 103–105°; (Ausbeute) 70%. — 2.2.5.5-Tetramethyl-3.4-diketotetrahydrofuran (IV), C₈H₁₂O₃; aus der Dibromverb.

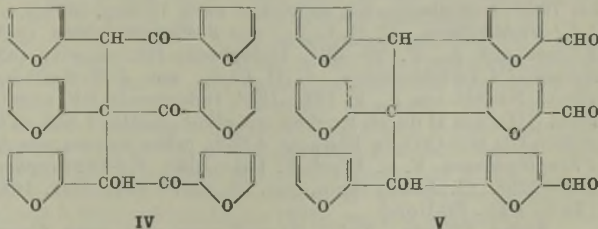
V mit Soda- oder Pottaschelsg.; nach Ansäuern mit H₂SO₄ wird ausgeäthert; Kp. 78°. — *Dimethylbrenztraubensäure* entsteht mit 60% Ausbeute durch Pyrolyse von *2,4-Dimethyl-2,4-epoxy-pentanol-(3)-carbonsäure-(3)* (VI), C₉H₁₄O₄; F. 123—124°; VI wurde durch Kochen von V erhalten. — *2,5-Dimethyl-2,5-epoxy-4-cyanhexanon-(2)*, C₉H₁₃O₂N₂; aus Br-I mit KCN; Kp.₁₈ 90°, n_D¹³ 1,4451, D.¹³ 1,1271; 95—98%; *Oxim*, F. 110° (Zers.). — *2,5-Dimethyl-2,5-epoxy-4-aminomethylhexanon-(3)*, C₉H₁₇ON; aus vorst. Nitril durch katalyt. Red. (+ Ni); F. 80°. — *Oxim*, F. 175°; *Phenylsemicarbazon*, F. >240°. — *Bis-[2,5-Dimethyl-2,5-epoxyhexanon-(3)-yl-(4)-methyl]-amin* (VII), C₁₈H₃₁O₄N; aus vorst. Verb. mit Zn in HCl, F. 135°; 60%. — *2,2,5,5-Tetramethyl-4,4-dicyan-3-keto-tetrahydrofuran*, C₉H₁₂O₂N₂; aus der Dibromketoverb. mit wss. KCN-Lsg., F. 134°. — *2,5-Dimethyl-2,5-epoxy-3-cyanhexanol-(3)*, C₉H₁₅O₂N, aus der entsprechenden 3-Ketoverb. mit HCN, F. 77°; 90%. Durch konz. H₂SO₄ geht die Cyangruppe in die CONH₂-Gruppe über, F. 103°. — *2,2,5,5-Tetramethyl-3-keto-4-cyan-tetrahydrofuran*, C₉H₁₃O₂N. Die 4-Monobromverb. wird in A. mit KCN gekocht; Ausbeute quantitativ; Kp.₁₈ 90° (Bull. Soc. chim. France, Mém. [5] 14. 693—99. Juli/Aug. 1947.) ROTEMANN. 3061

Niels Clauson-Kaas und Jørgen Fakstorp, *Struktur von Marquis' Nitroacetin*. Für MARQUIS' *Nitroacetin*, die bei der Nitrierung von Furan in Essigsäureanhydrid entstehende Additionsverb., sind verschied. Strukturformeln vorgeschlagen worden. Vff. weisen bei der Hydrolyse dieser Verb. Maleinaldehyd nach u. schreiben ihr daher die nebenst. Struktur zu, die auch von FREURE u. JOHNSON (J. Amer. chem. Soc. 53. [1931.] 1142, 1147) für die 1,4-Addition bei der α -Nitrierung der Furane angegeben worden ist.



Versuche (FF. korr.): *Maleinaldehydtetraacetal*, Kp.₁₆ 132—133°, aus Acetylen nach WOHL u. MYLO (Ber. dtsh. chem. Ges. 45. [1912.] 322. 1746). Zur Darst. der Hydrzone wurde das Acetal mit 0,01nH₂SO₄ u. A. gekocht, die erkalte Lsg. mit dem in Essigsäure gelösten Hydrazin versetzt, Ausbeuten um 80%. — *Bis-phenylhydrazon*, C₁₆H₁₆N₄, F. 171° (KOFLER-Block), 180° (Rohr), Rohprod. in sd. Aceton lösen, gleiche Menge Bzl. zufügen u. abdampfen, gelbe Platten; 70% (Ausbeute, bezogen auf Rohprod.). — *Bis-methylphenylhydrazon*, C₁₈H₂₀N₄, F. 173°, aus Aceton-A. wie zuvor, gelbe Platten; 50%. — *Bis-diphenylhydrazon*, C₂₆H₂₄N₄, F. 177° (K.), 180°, aus Aceton-A., gelbe Platten; 80%. — *Nitroacetin*, nach MARQUIS (Ann. chim. phys. 4. [1905.] 196), gelbes Öl. — *Bis-phenylhydrazon*, C₁₆H₁₆N₄, F. 170° (K.), 184°, methanol. Lsg. von Nitroacetin wird mit W. u. Essigsäure verd. u. mit dem Hydrazin einige Min. gekocht, mit W. verd. u. nochmals kurz gekocht; 32% Rohprod. (bezogen auf Furan); umkrist. wie oben aus Aceton-Bzl., gelbe Platten; 61%. — *Bis-methylphenylhydrazon*, C₁₈H₂₀N₄, F. 176°, wie zuvor; 37% Rohprod.; umkrist. aus Aceton-A., gelbe Platten; 78%. — *Bis-diphenylhydrazon*, C₂₆H₂₄N₄, F. 173—177° (K.), 179°; 28% Rohprod.; umkrist. aus Aceton-A., gelbe Platten; 75%. (Acta chem. scand. 1. 210—15. 1947. Kopenhagen, Univ., Chem. Labor.) FROHLOFF. 3061

Giuseppe Illari, *Furfurolschwarz*. Vf. untersucht die Konst. von nicht S-haltigem *Furfurolschwarz* (I), dessen Eigg. dem Pyrrolschwarz ähnlich sind, um den Aufbau dieser Farbstoffe u. des natürlichen Melanins aufzuklären. Drei auf verschied. Weise aus Furfurrol (II) hergestellte I-Farbstoffe zeigen dieselbe prozentuale Zus. mit der einfachen Formel C₃H₂O u. dasselbe chem. Verhalten. Bei Zers. in der Wärme läßt sich der Furankern mit der Fichtenspankr. nachweisen; FEHLINGSche Lsg. wird red. u. beweist eine freie Aldehydgruppe. In saurer u. alkal. KMnO₄-Lsg. werden die Farbstoffe vollständig oxydiert; in neutraler Lsg. wird Bernsteinsäureanhydrid erhalten. Mit Br-W. werden gelblich gefärbte, wasserlös. bromierte Substanzen unbekannter Zus. erhalten. Zur weiteren Aufklärung der Konst. von I wird ein schwarzer Farbstoff aus Furoin (III) an Stelle von II hergestellt, der sich ganz ähnlich wie die anderen verhält. Daraus schließt Vf., daß die Farbstoffe wahrscheinlich ähnliche Konst. haben. Aus 3 Moll. III spalten sich 2 Moll. W. ab zu *1,2,3-Tri-furyl-1,2,3-trifuroylpropanol-(1)* (IV). Die Stärke u. Konz. der Säure bei der Herst. schließen die Bldg. von Oxyden u. Acetalen aus. Durch Polymerisation von IV ent-



steht der Farbstoff. Ganz analog kondensiert sich II nach anfänglicher Aldolkondensation u. anschließender Wasserabspaltung zu IV, das zu I polymerisiert.

Versuche: *Furfurolschwarz* (I) (C₃H₂O)_n aus Furfurol (II) u. HCl (D. 1,19) nach 1/2 Std. auf dem W.-Bad Nd., der mit W. gewaschen, getrocknet u. im Soxleth nacheinander mit Ae., A., Chlf., CCl₄, Bzl. u. Ligroin extrahiert wird. Schwarzes, feines Pulver ohne F., unlösl. in organ. Lösungsm., Mineralsäuren u. Basen. — I aus II u. 50%ig. HJ. Amorphes, schwarzes Pulver. Darst. u. Eig. wie vorstehend. — I aus II u. HCl (D. 1,06) (D. 1,06) wie vorstehend. — *Schwarzer Farbstoff* (C₃H₂O)_n aus Furoin u. HCl (D. 1,06). Herst. u. Eig. wie I. (Gazz. chim. ital. 77. 389—98. Sept. 1947. Camerino, Univ., Ist. Chim. Gen.)

STIEB. 3061

Niels Clauson-Kaas, *Die Einwirkung von Brom auf Furane. Eine neue Synthese von 2,5-Diacetoxy-2,5-dihydrofuran*. Vf. liefert ein weiteres Beispiel für die Tatsache, daß der Furankern Rkk. primär unter 1,4-Addition eingeht. So wird Br₂ in Eisessig bei 10° zum instabilen 2,5-Dibrom-2,5-dihydrofuran addiert, das sich mit molaren Mengen wasserfreien K-Acetat in einem Arbeitsgang zum 2,5-Diacetoxy-2,5-dihydrofuran, C₈H₁₀O₅, umsetzt, Kp.₉ 129—132°; Ausbeute 70%; Identifizierung durch Hydrolyse zum Malaldehyd. Frühere Versuchsergebnisse über die Einw. von Br₂ auf Furanverbb. werden unter dem Gesichtspunkt der 1,4-Addition diskutiert. (Acta chem. scand. 1. 379—81. 1947. Kopenhagen, Univ.)

KLEEBERG. 3061

Robert L. Metcalf und Francis A. Gunther, *Mechanismus der insekticiden Wirksamkeit*. 1. Mitt. *Dithienyltrichloräthane*. Da der Ersatz des Phenylrestes durch den Thienylrest (vgl. DUNN u. DITTMER, C. 1946. II. 1151) in manchen Gruppen biolog. akt. Verbb. von Interesse ist, wurden einige Verbb. aus der Gruppe des DDT mit verschiedenartig substituierten Thienylresten statt der Phenylreste dargestellt u. auf ihre insekticide Wirksamkeit an *Heliothrips haemorrhoidalis* (BOUCHÉ) u. *Drosophila melanogaster* MEIG. geprüft. Einzelne Substanzen wurden außerdem an *Blatella germanica* (L.) u. *Tribolium confusum* DUV. geprüft. Es zeigte sich, daß die Deriv. des Trichloräthans (I, R = H), in denen R = 5-ClC₄H₂S-, 5-BrC₄H₂S-, C₄H₂S-2-, 5-CH₂-C₄H₂S- u. 4-CH₂C₄H₂S- ist, keine insekticide Wirksamkeit entfalten, obwohl sie mit n. KOH im gleichen Maße HCl abspalten wie die Phenylanalogen. Daraus geht hervor, daß bei diesen die HCl-Abspaltung nicht die Ursache der Wrkg. sein kann. Die Konst. wurde durch die Indophenin-Rk. gesichert; bei der Muttersubstanz 2,2-Bis-[thienyl-(2)]-1,1,1-trichloräthan (II) ferner durch HCl-Abspaltung zum entsprechenden Äthylen-deriv. u. anschließende Oxydation zum bekannten 2,2'-Dithienylketon (III).

Versuche: (Ausbeuten in Klammern). Testmethoden: Filterpapier wird mit der Aceton-Lsg. der Prüfsubstanz getränkt, getrocknet u. mit 25 *Drosophila* in ein Gefäß eingebracht. Die Anzahl der toten Fliegen wird nach 24 Std. gezählt. — Orangen werden 1 Sek. in die Aceton-Lsg. getaucht, getrocknet u. mit 25 *Heliothrips* besetzt. — Best. der HCl-Abspaltung: 2 Millimol der Substanz in 100 cm³ 95%ig. A. + 5 cm³ alkoh. n. KOH, 16 Std., 27°, gegen Phenolphthalein zurücktitrieren. — 2-Chlorthiophen (IV), nach THÖL u. EBERHARD [1893] dargestellt, Kp. 126—130°, n_D³⁰ 1,543, n_D³⁰ 1,550 (40%). — 2-Chlormercuri-5-chlorthiophen, Kristalle aus A., F. 219,5—220,5°. — IV nicht nach BLICKE u. BURCKHALTER (C. 1943. I. 1155), statt dessen 2,2'-Dichlordithienyl, derbe Prismen, F. u. Misch-F. 109—110°. — 2,2-Bis-[2-Chlorthienyl]-1,1,1-trichloräthan, C₁₀H₅Cl₃S₂, aus IV u. Chloral in Bzl.-Eisessig mit konz. H₂SO₄-Eisessig, 6 Std., 0°, kleine Rhomben aus A., F. 65—66°, Indophenin-Rk. negativ (32%). — 2,2-Bis-[2-Bromthienyl]-1,1,1-trichloräthan C₁₀H₅Br₂Cl₃S₂, analog vorst. aus 2-Bromthiophen, Nadeln aus A., F. 94,0—94,7°, Indophenin-Rk. negativ (57%). — 2,2-Bis-[thienyl-(2)]-1,1,1-trichloräthan, (II), C₁₀H₇Cl₃S₂, analog vorst., Platten aus A., F. 78,4 bis 79,2°, Indophenin-Rk. rotviolett nach 15 Min. (58%). — 2,2-Bis-[2-Methylthienyl]-1,1,1-trichloräthan, C₁₂H₁₁Cl₃S₂, aus 2-Methylthiophen (n_D^{24,5} 1,5172) analog vorst., Körner aus A., F. 70—71°, Indophenin-Rk. negativ (43%). — 2,2-Bis-[3-Methylthienyl]-1,1,1-trichloräthan, C₁₂H₁₁Cl₃S₂, aus 3-Methylthiophen (n_D^{4,5} 1,5181) analog vorst., Nadeln aus A., F. 124—125°, Indophenin-Rk. negativ (30%). — 2,2'-Dithienylketon (III), aus II durch Kochen mit alkoh. KOH, 1 Std. u. Oxydation des entstandenen gelben Öls mit CrO₃ in Eisessig, 4 Std., gelbe Körner aus A., F. u. Misch-F. 87—87,5°. Phenylhydrazon, F. u. Misch-F. 134—135°. 2,4-Dinitrophenylhydrazon, F. u. Misch-F. 222—223°. (J. Amer. chem. Soc. 69. 2579—81. Nov. 1947. Riverside, Calif., Univ., Citrus Exp. Station.)

OFFE. 3071

André Étienne, *Tri-[α-thienyl]-arsin und seine Umwandlungsprodukte*. α-Chlormercurithiophen (I; F. 181°) wird durch Mercurierung von Thiophen mit HgCl₂ nach FINZI [1915.] gebildet. Beim 3std. Erwärmen von I u. AsCl₃, Extraktion mit Bzl. u. Dest. unter N₂ entstehen 43% [α-Thienyl]-arsindichlorid (II; C₄H₃Cl₂SA₃, Kp.₄ 106 bis

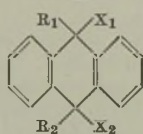
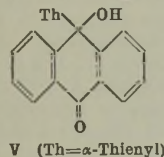
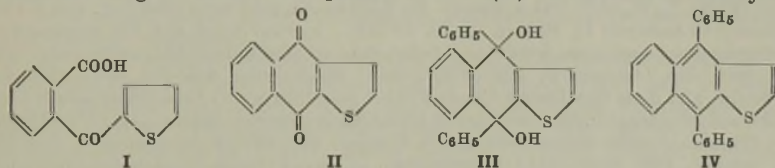
110°). Beim Zutropfen von AsCl_3 zu α -Thienyl-MgBr in Ae. unter Kühlen, $\frac{1}{2}$ std. Kochen u. Zers. mit NH_4Cl werden 65% *Tri*-[α -thienyl]-arsin (III; $\text{C}_{12}\text{H}_9\text{S}_3\text{As}$, F. 25–26°, Kp.₄ 195–198°; Nadeln nach mehrmonatigem Stehen) gebildet. Die Umwandlung von III mit AsCl_3 in II u. *Di*-[α -thienyl]-arsinchlorid (IV; $\text{C}_9\text{H}_6\text{ClS}_2\text{As}$, Kp.₁₅ 185–195°) ist von der Rk.-Temp., -Dauer u. von der verwendeten Menge AsCl_3 abhängig: Beim $\frac{1}{2}$ std. Zutropfen von 12 g AsCl_3 zu 20 g auf 150° erhitztes III, 6std. Erwärmen bei dieser Temp. u. Vakuumdest. unter N_2 werden 10,1 g II u. 8,4 g IV erhalten; bei 200° entsteht in schlechter Ausbeute nur IV. Wird III u. 30%ig. H_2O_2 erwärmt, so werden 75% *Tri*-[α -thienyl]-arsinsäure ($\text{C}_{12}\text{H}_9\text{OS}_3\text{As}$, F. 160°; Prismen aus Äthylacetat) gebildet. Dieses wird bei 10 Min. Kochen in 6nNaOH in *Thiophen* u. *Di*-[α -thienyl]-arsinsäure ($\text{C}_9\text{H}_6\text{O}_2\text{S}_2\text{As}$, F. 170° [MAQUENNE-Block]; 100% [Ausbeute]) gespalten, das beim Erhitzen über den F. zum *Anhydrid* [($\text{C}_4\text{H}_3\text{S}_2\text{AsO}$)₂, F. 315–316°, dehydratisiert wird. (Mém. Serv. chim. État 33. 405–08. 1947. Annexe du Bouchet, Labor. Central des Serv. Chim. de l'État.)

LEHWALD. 3071

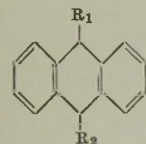
Corwin Hansch, *Reinigung von Thionaphthen*. Das nach FRIEDLÄNDER (Ber. dtsch. chem. Ges. 41. [1908.] 231) erhaltene nicht scharf schm. *Thionaphthen* läßt sich durch 4std. Kochen am Rückfluß mit 10% S in verd. NaOH u. anschließende W.-Dampfdest. reinigen; F. 32°. (J. Amer. chem. Soc. 69. 2908. Nov. 1947. Claremont, Calif., Pomona Coll.)

E. BECKER. 3071

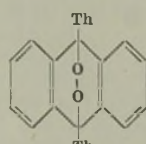
André Étienne, *4,9-Diphenylthiophanthren und meso- α -Thienylanthracenderivate*. *Photoxydationsuntersuchungen*. Nach früheren Unterss. des Vf. (C. 1944. II. 421) wird der aromat. Charakter des Anthracens sehr wenig geändert, wenn ein lateraler Ring durch einen Pyridinring, wie z. B. beim α - u. β -Azanthracen, ersetzt wird u. wie dies durch die UV-Spektren u. die photochem. Eigg. festgestellt werden konnte; dieses Verh. konnte auch durch Photooxydationsverss. beim meso-Diphenylanthron beobachtet werden. Um nun festzustellen, ob diese Eigg. sich auch beim Ersatz des lateralen Benzolkerns durch einen Thiophenkern vorfinden, wurde eine Anzahl *Diphenylisothiophanthrene* hergestellt. Hierzu diente das 4,9-Diphenylthiophanthren (IV), das man auch als ein 1'-4'-*Diphenylnaphtho*-[2'.3':2.3]-*thiophen* bezeichnen kann. Hierzu wurde *o*-Thienylbenzoesäure (I) aus Phthalsäureanhydrid u. α -Thienyl-MgJ (XIII) hergestellt u. dann durch Ringschluß in 4,9-Diphenylthiophanthron (II) verwandelt. Die Phenylierung



- VI $\text{R}_1=\text{R}_2=\text{Th}$
 $\text{X}_1=\text{X}_2=\text{OH}$
 VII $\text{R}_1=\text{Th}$
 $\text{R}_2=\text{C}_6\text{H}_5$, $\text{X}_1=\text{X}_2=\text{OH}$
 VIII $\text{R}_1=\text{Th}$, $\text{R}_2=\text{C}_6\text{H}_5$, $\text{X}_1=\text{OH}$
 $\text{X}_2=\text{OCH}_3$
 IX $\text{R}_1=\text{Th}$, $\text{R}_2=\text{C}_6\text{H}_5$, $\text{X}_1=\text{X}_2=\text{OCH}_3$



- X $\text{R}_1=\text{R}_2=\text{Th}$
 XI $\text{R}_1=\text{Th}$, $\text{R}_2=\text{C}_6\text{H}_5$



XII

von II mit Brombenzol-Mg lieferte 4,9-Diphenyl-4,9-dioxy-4,9-dihydrothiophanthren (III) u. IV durch Red. desselben. IV gab im Gegensatz zum meso-Diphenylanthracen u. α - u. β -Azanthracen nach längerer Bestrahlung in CS_2 kein Photooxyd. Hieraus kann man auf einen abgeschwächten aromat. Charakter des Thiophens

schließen. Zur genaueren Charakterisierung des aromat. Charakters wurden zwei meso- α -Thienylderiv. des Anthracens dargestellt: Das α -*Dithienyl-9,10-anthracen* (X) u. das α -*Thienyl-9-phenyl-10-anthracen* (XI). X entstand aus Anthrachinon mit XIII u. Red. des entstandenen 9,10-Dithienyl-9,10-dioxy-9,10-dihydroanthracens (VI). XI konnte auch aus 9-Thienyl-10-phenyl-9,10-dioxy-9,10-dihydroanthracen (VII), welches aus Anthron durch Phenylierung entstand, durch Red. gewonnen werden; ebenso auch aus 9-Phenyl-9-methoxy-10-anthron u. XIII, wobei cis- u. trans-Isomere entstehen; durch Red. geben letztere XI u. durch Methanol u. HCl eine Dimethoxyverb., das 9- α -Thienyl-10-phenyl-9,10-dimethoxy-9,10-dihydroanthracen (IX). Die Bestrahlung von X in CS_2 führte zu

einem farblosen, sehr unstabilen Prod., das man als „Photooxyd“ ansehen kann. Dagegen gab XI unter denselben Bedingungen ein stabiles, gut kristallisiertes Photooxyd (XII), das beim Erhitzen auf 150° 98% O unter Rückbildg. von IX abspaltet. Während die von WILLENART (C. 1938. II. 1403 u. C. 1939. II. 2229) untersuchten Photooxyde von meso-substituierten Anthracenderiv. nur 12–48% O abgeben, geben die hier untersuchten fast 100% O ab, so daß man den Charakter der Thiophene mit dem arom. Charakter des Benzols vergleichen kann; er ist aber doch abgeschwächt, wie dies an der Unbeständigkeit der Photooxyde von Dithienylanthracen u. dem Nichtvorhandensein einer Photooxydation von IV sich gezeigt hat.

Versuche: *o*-Thienyl- α -benzoesäure (I). Für das nach STEINKOPF (C. 1919. I. 150) dargestellte Prod. wurde ein verbessertes Verf. angegeben: 7 g Phthalsäureanhydrid (suspendiert in 60 cm³ Bzl.) werden tropfenweise mit einer Lsg. von 10 g Jodthiophen u. 1,25 g Mg in 35 cm³ Ae. versetzt u. 2 Std. auf 100° erwärmt u. dann mit Eis u. HCl zerlegt; nach Abdampfen des Lösungsm. erhielt man 9,6 g; aus Bzl. oder Toluol Kristalle vom F. 146°; 80% (Ausbeute). — 4,9-Thiophanthrenchinon (II); Darst. vgl. STEINKOPF (l. c.); vorst. Verb. wird mit P₂O₅ behandelt; F. 229°; 65%. — 4,9-Diphenyl-4,9-dioxy-4,9-dihydrothiophanthren (III), C₂₄H₂₀O₂S, aus II (gelöst in Bzl.) u. C₆H₅MgBr in Ae. u. Zerlegung durch Eis + HCl nach 2std. Erhitzen; zur Entfernung von noch vorhandenem Chinon wird etwas Na-Hydrosulfit zugesetzt; aus Aceton prismat. Nadeln, F. 236°; 45%. — 4,9-Diphenylthiophanthren (IV), C₂₄H₁₆S. Durch kurzes Kochen von III in Eisessig unter Zusatz von KJ u. Hypophosphit; aus Aceton oder Essigäther u. Sublimation im Hochvakuum hellbraune Rauten, F. 216°. Die Photooxydation in CS₂ verändert das Prod. kaum. — 9- α -Thienyl-9-oxy-10-anthron (V), C₁₈H₁₂O₂S, aus Anthrachinon in Bzl. u. XIII durch 10std. Schütteln; aus Bzl. Nadeln, F. 190°; 46%. — 9,10- α -Dithienyl-9,10-dioxy-9,10-dihydroanthracen (VI), C₂₂H₁₆O₂S₂; a) aus Anthrachinon u. XIII in Ae. u. Bzl.; Oktaeder, F. 218°; 93%; wenig lösl. in Bzl. u. Ae., leichter in Aceton; b) aus XIII in Ae. u. Thienyloxyanthron in Bzl.; nach kurzem Erhitzen wird durch Eis u. HCl zerlegt; Oktaeder, F. 218°. — 9,10- α -Dithienylanthracen (X), C₂₂H₁₄S₂, aus VI, KJ u. Na-Hypophosphit in Eisessig durch Kochen, aus Essigäther braune Rauten, F. 244°. Wird durch Photooxydation mit Sonnenlicht in CS₂ zu farblosen Kristallen. — 9- α -Thienyl-10-phenyl-9-oxy-10-methoxy-9,10-dihydroanthracen (VIII), C₂₅H₂₀O₂S; (cis u. trans). Zu XIII in Ae. gibt man eine Lsg. von 9-Phenyl-9-methoxy-10-anthron in Bzl. u. kocht 10 Min., hierauf wird auf Eis gegossen; nach Entfernung des Lösungsm. wird der Rückstand mit siedendem Bzl. extrahiert; hieraus erhält man das Isomere, F. 192–193°; nach Entfernung des Bzl. wird mit Aceton ausgekocht, aus dem das Isomere vom F. 212° erhalten wird; Gesamtausbeute 79%. — 9- α -Thienyl-10-phenyl-9,10-dimethoxy-9,10-dihydroanthracen (IX), C₂₆H₂₂O₂S. Die vorst. cis- u. trans-Isomeren lassen sich durch Kochen mit HCl in Methanol in eine einzige Verb. vom F. 282° (aus Bzl.) überführen. — 9- α -Thienyl-10-phenyl-9,10-dioxy-9,10-dihydroanthracen (VII), C₂₄H₁₈O₂S, aus VI in Bzl. in C₆H₅MgBr (in Ae. gelöst), durch 1/2std. Kochen, aus Aceton, F. 212°; 70%; im Hochvakuum sublimierbar. — 9- α -Thienyl-10-phenylanthracen (XI), C₂₂H₁₆S, durch Red. obiger Isomeren (F. 192 u. 212°) in Eisessig mit Hypophosphit u. etwas KJ; hellbraune prismat. Nadeln, F. 209°; auch durch Red. von VII u. IX erhält man die Verb. mit 80% Ausbeute. — Photooxyd von 9-Thienyl-10-phenylanthracen (XII), C₂₄H₁₆O₂S. XI wird, gelöst in CS₂, 3–4 Std. der Sonne ausgesetzt; nach Entfernung des Lösungsm. im Vakuum erhält man ein Prod. vom F. 211–215°; 69%. Das Prod. zersetzt sich im Hochvakuum u. sublimiert gegen 145°; bei 150° tritt vollständige Zers. ein. — Die Absorptionsspektren sind tabellar. u. in 2 Bildern wiedergegeben. (Bull. Soc. chim. France, Mém. [5] 14. 634–39. Juli/Aug. 1947. Paris, Coll. de France, Labor. de Chimie organ.) ROTHMANN. 3071

A. P. Terentjew und M. A. Schachina, Die Sulfurierung von Pyrrol. Bei der Einw. von Pyridinsulfotrioxyd (I, C₅H₅N·SO₃) auf Pyrrol erhalten Vff. α -Pyrrolsulfonsäure, die als Ba-Salz isoliert wird. Die α -Substitution wurde durch CrO₃-Oxydation des Ba-Salzes bewiesen, wobei Maleinimid erhalten wurde. Die Einw. von Br₂-Wasser auf eine Lsg. des Ba-Salzes führte zur Bldg. von Dibrommaleinimid, beim Kochen der wss. Lsg. des Ba-Salzes mit Na-Amalgam entsteht eine im Geruch an Äthanolamin erinnernde Verb., vermutlich 4-Aminobutanol-(1). Die freie α -Pyrrolsulfonsäure ist stark hygroskop. u. zers. sich an der Luft schnell. — α -Pyrrolsulfonsäure, Ba-Salz, aus 1 g Pyrrol u. 6,6 g I in 5 ml Dichloräthan durch 10std. Erhitzen im Rohr auf dem Wasserbad u. Behandeln des Reaktionsprod. mit Ba(OH)₂; 3 g (Ausbeute). Oxydation mit CrO₃ liefert Maleinimid, F. 92–93°, Behandlung mit Br₂-Wasser Dibrommaleinimid, F. 224–225°. Aus dem Ba-Salz wurden das Na-Salz u. das Ag-Salz erhalten. (Доклады Академии Наук СССР [Ber. Akad. Wiss. UdSSR] [N. S.] 55. 231–33. 21/1. 1947. Moskau, Lomonossow-Univ.) FROELICH. 3081

Herbert E. Carter und Harriet E. Neville, *Oxydation von Oxyprolin durch Perjodat*. Vff. untersuchen die Einw. von Perjodat auf Oxyprolin u. stellen eine langsame, aber durchgreifende Oxydation unter Verbrauch von etwa 4 Molen Perjodat in 48 Std. fest. Unter den Bedingungen der *Serin*-Best. nach NICOLET u. SHINN (vgl. C. 1942. II. 2511) werden 0,6 Mol Formaldehyd in 1 Std. (0,84 Mol in 24 Std.) gebildet, was bei Oxyprolin enthaltenden Gemischen berücksichtigt werden muß. — Eine Störung der *Threonin*-Best. durch Bldg. von Acetaldehyd sowie der Best. der *Gesamt-Oxyamino-säuren* durch Bldg. von NH₃ wurde nicht beobachtet. (J. biol. Chemistry **170**. 301—04. Sept. 1947. Urbana, Univ. of Illinois, Noyes Labor. of Chem., Div. of Biochem.)

G. ANDERS. 3081

John W. Baker, *Anmerkung zu „Synthesen in der Indolreihe. 2. Mitt.“* (Vgl. C. 1947. 1192.) Vff. weist darauf hin, daß die Rk. von CO₂R·[CH₂]_n·COCl (n = 0 oder 1) mit Indolyl-IgJ bereits von ODDO u. ALBANESE (Gazz. chim. ital. **57**. [1927.] 827) beschrieben ist, die auch *β*-Keto-*β*-3-indolylpropionsäureäthylester, F. 121°, darstellten. (J. chem. Soc. [London] **1947**. 558. April. Leeds, Univ.)

REISNER. 3081

Carlo Alberti, *Umwandlung von *β*-acylsubstituierten Indolen. 3. Mitt. Umwandlung von Indolylmethylketonen in Indolhomologe.* (2. vgl. C. 1940. I. 209.) In der vorigen Mitt. wurde schon darauf hingewiesen, daß sich die Hydrzone von *β*-Indolketonen durch Öffnung des Pyrrrolringes des Indols in die Isomeren der Hydrazone, u. zwar in die 4-[*o*-Aminophenyl]-pyrazole (I) umwandeln. Diese Rk. vollzieht sich durch Einw. von Alkoholaten u. von Hydrazinhydrat (III) auf die Hydrazone, Ketazine u. auch auf die Acylindole (II) selbst. Bei letzteren verläuft die Umwandlung am günstigsten bei einem Überschuß von mindestens 8 Molen III u. 150—160° im Bombenrohr. Die gebildeten I sind stärker bas. als II u. deren Hydrazone. Sie bilden Dihydrochloride u. Dipikrate. Ihr F. ist tiefer u. ihre Löslichkeit in W. u. organ. Lösungsm. größer. Sie zeigen im Gegensatz zu den Hydrazonen keine reduzierenden Eig. gegenüber FEHLINGSCHER Lsg. u. ammoniakal. AgNO₃. Sie werden von verd. Mineralsäuren in der Wärme nicht hydrolysiert. Sie geben keine Indolrk., wohl aber die Rk. von KNORR auf Pyrazole. Von den 3 N-Atomen ist 1 N prim., 1 N sek. u. 1 N tertiär. Oxydationsverss. ergaben keine faßbaren Prodd.; Syntheseverss. führten bisher zu keinem Ergebnis. Die Bldg. von I, die noch weiter z. B. mit der Verbrennungswärme diskutiert wird, wird als erstes Beispiel für die Öffnung des Indolringes zur direkten Umwandlung in Pyrazolderivv. angesehen.

Versuche: *β*-Acetylindolhydraton (IV), C₁₀H₁₁N₃, bei 100° Erweichung, F. 260—270° unter Schwarzfärbung, aus *β*-Acetylindol (II) u. Hydrazinhydrat (III) im Mol-Verhältnis 1:4, in alkoh. Lsg., 2 Std. kochen auf dem W.-Bad; red. FEHLINGSCHER Lsg. u. ammoniakal. AgNO₃; Verbrennungswärme 7,978 cal/g. — *Ketazin* von II: 1. Durch Kondensation von IV mit II (1:1), in alkoh. Lsg., F. 278—280°; aus A. schwefelgelbe Kristalle, Misch.-F. 278—280°. 2. Durch Oxydation von IV mit J₂ in alkoh. Lsg.; aus Methylalkohol Kristalle wie vorstehend. 3. Durch Oxydation von IV mit HgO in Bzl., F. 276—278°, Misch.-F. 276—278°. — *Bas. Prod. aus II*, C₁₀H₁₁N₃. 1. Aus IV u. III (1:8) in absol. A. im Rohr bei 150—160° (3 Std.). Prismen vom F. 120—121°, Misch.-F. 120—121°. 2. Aus dem Ketazin von II u. III (1:8) wie vorst., quantitative Umwandlung. F. 121—122°, Misch.-F. 120—121°. 3.) Aus II u. III (1:8), 5 Std. kochen auf dem W.-Bad, aus A. schwefelgelbe Kristalle vom F. 280—282° (Ketazin), Misch.-F. 278—280°. Es handelt sich wahrscheinlich um eine Mischung vom Hydraton u. Ketazin von II. 4. Aus II u. III in absol. A. im Rohr bei 150—160° (5 Std.). Aus W. F. 124—125°, Misch.-F. 121—122°. Verbrennungswärme 7,475 cal/g. *Dihydrochlorid*, C₁₀H₁₁N₃·2HCl, leicht rosa gefärbte Kristalle vom F. 250—252°. *Sulfat*, C₁₀H₁₁N₃·H₂SO₄, F. 266—268°. *Dipikrat*, C₁₀H₁₁N₃·2C₆H₃O₇N₃, dunkelgelbe Kristalle vom F. 191—192° (Bzl.). *Azoverb. mit *β*-Naphthol*, C₂₀H₁₆ON₄, durch Diazotieren u. Kuppeln mit *β*-Naphthol, rote Kristalle mit grünem Schimmer vom F. 232—233° aus A., Aceton oder Methylalkohol, lösl. in konz. H₂SO₄ u. konz. HNO₃ mit violetter Farbe, die bei Verdünnung mit W. gelb-orange wird. — *Bas. Prod. von *β*-Acetyl-*α*-methylindol*, C₁₁H₁₃N₃, F. 162—163° (Bzl.-Bzn.), aus dem Ketazin des *β*-Acetyl-*α*-methylindols u. III (1:8) im Rohr bei 150—160° (3 Std.) oder aus *β*-Acetyl-*α*-methylindol u. III (1:8) in alkoh. Lsg. oder im Rohr bei 150—160°. *Dihydrochlorid*, C₁₁H₁₃N₃·HCl, F. 269—271° (A.). *Dipikrat*, C₁₁H₁₃N₃·2C₆H₃O₇N₃, hellgelbe Kristalle, F. 182—183° (Bzl.). *Azoverb. mit *β*-Naphthol*, C₂₁H₁₈ON₄, F. 249—250°, blutrote Kristalle (A.-Aceton), löst sich in konz. H₂SO₄ u. konz. HNO₃ mit intensiv violetter Farbe. — *Bas. Prod. aus *β*-Indolyläthylketon (*β*-Propionylindol)*, C₁₁H₁₃N₃, F. 112—113°, Herst. wie vorst., nadelförmige Kristalle aus A.-Äther. *Azoverb. ziegelrot. Dihydrochlorid*, C₁₁H₁₃N₃·2HCl, F. 240—242°. *Pikrat*, F. 188—190°, gelbe Nadeln. — *Bas. Prod. aus *β*-[*α*-Methylindol]-äthylketon (*β*-Propionyl-*α*-methylindol)*, C₁₂H₁₅N₃, F. 110°, aus W. Schuppen. *Azoverb.* leuchtend rot.

Dihydrochlorid, $C_{12}H_{15}N_3 \cdot 2HCl$, F. 228—230° (A.-Ae.). *Pikrat*, F. 158—159°, gelbrote Nadeln. — *Bas. Prod.* aus β -Indolylbenzoylketon (β -Benzoylindol), $C_{15}H_{13}N_3$, F. 144° (A.). *Azoverb.* leuchtend rot. *Dihydrochlorid*, $C_{15}H_{13}N_3 \cdot 2HCl$, F. 230—232° (A.). *Pikrat*, F. 204—205°, aus Bzl.-A. gelbe Nadeln. — Bei der Einw. von III auf 1.3-Dibenzoylindol entsteht ein mit dem vorst. ident. Produkt. *Misch-F.* 144°. In der Mutterlauge befindet sich Benzoesäure, F. 121°. — *Bas. Prod.* aus β -[α -Methylindol]-benzoylketon (β -Benzoyl- α -methylindol), $C_{16}H_{15}N_3$, F. 178—180°, aus Ae. Schuppen. *Azoverb.* karminrot. *Dihydrochlorid*, $C_{16}H_{15}N_3 \cdot 2HCl$, F. 235° (A.). *Pikrat*, F. 212—213°, aus Bzl.-A. gelbe Nadeln. (*Gazz. chim. ital.* 77. 398—415. Sept. 1947. Pavia, Univ., Ist. Chim. farm.) STIEB. 3081

A. Jindra, *Kondensation von o-Tolidin mit Isatin*. Vf. kondensierte o-Tolidin (I) mit Isatin (II) entweder in der Schmelze, oder in Essigsäure analog nach WANAG (Ber. dtsh. chem. Ges. 75. [1942.] 712. 725) u. gewann in beiden Fällen das *Bis*-[β -Isatyliden]-o-tolidin, das durch Formylieren u. Acetylieren die entsprechenden *N-Acyl*deriv. liefert.

Versuche: *Bis*-[β -Isatyliden]-o-tolidin, $C_{30}H_{22}O_2N_4$, a) aus I u. II durch 1std. Erhitzen auf 125°, Pulverisieren der abgekühlten Schmelze, Auskochen mit Methanol, Absaugen u. Nachwaschen mit Methanol; b) aus I u. II durch 3std. Kochen in Eisessig, Abkühlen, Absaugen u. Nachwaschen mit heißer Essigsäure, dann mit kochendem A.; rotes, bis 330° nicht schmelzendes Pulver. *Formyl*deriv., $C_{32}H_{22}O_4N_4$, F. 257°, aus A. graues Pulver. *Acetyl*deriv., $C_{34}H_{26}O_4N_4$, rotgelbes, bis 290° nicht schmelzendes Pulver. (*Chem. Listy Vědu Průmysl* 41. 207—10. Sept. 1947. Praha, Karlova univ., Ust. pro chem. farmaceut.) K. HEJNO/Prag. 3081

Sisir Kumar Guha und Jnanendra Nath Chatterjee, *Indigoide Küpenfarbstoffe aus der Isatin-Reihe*. 6. Mitt. 3-Indol-2'-[7'-chlor]-thionaphthenindigo. (5. vgl. J. Indian chem. Soc. 23. [1946.] 214.) Bei der Kondensation von 7-Chlor-3-oxythionaphthen mit Isatin oder dessen Substitutionsprodd. entstehen 3-Indol-2'-[7'-chlor]-thionaphthenindigo bzw. dessen Substitutionsprodukte. Diese Verb. sind heller als ähnliche Verb. u. die entsprechenden 5'-Chlorderivate. In analoger Weise wurde 7.7'-Dichlorthioindigo hergestellt.

Versuche: 3-Indol-2'-[7'-chlor]-thionaphthenindigo, $C_{16}H_9O_2NClS$, aus Isatin u. 7-Chlor-3-oxythionaphthen (I) in Eisessig unter Rückfluß in Ggw. von HCl. Rote Nadeln aus Bzl.; 81% (Ausbeute). — Analog wurden hergestellt: 3-[5-Chlor]-indol-2'-[7'-chlor]-thionaphthenindigo, $C_{16}H_7O_2NCl_2S$, aus I u. 5-Chlorisatin. Rote Nadeln aus Nitrobenzol; 81,3%. — 3-[5-Brom]-indol-2'-[7'-chlor]-thionaphthenindigo, $C_{16}H_7O_2NClBrS$, aus I u. 5-Bromisatin. Rote Nadeln aus Nitrobenzol; 92,8%. — 3-[5.7-Dibrom]-indol-2'-[7'-chlor]-thionaphthenindigo, $C_{16}H_5O_2NClBr_2S$, aus I u. 5.7-Dibromisatin. Rote Kristalle aus Pyridin; 87,3%. — 3-[5-Brom-7-nitro]-indol-2'-[7'-chlor]-thionaphthenindigo, $C_{16}H_5O_4N_2ClBrS$, aus I u. 5-Brom-7-nitroisatin. Violettrote Kristalle aus Nitrobenzol; 86,1%. — 3-[5.7-Dinitro]-indol-2'-[7'-chlor]-thionaphthenindigo, $C_{16}H_5O_6N_3ClS$, aus I u. 5.7-Dinitroisatin. Violettrote Nadeln aus Nitrobenzol; 86,6%. — 7.7'-Dichlorthioindigo, $C_{16}H_6O_2Cl_2S_2$, F. 320° (Nitrobzl.), aus I u. K-Ferricyanid in 10%ig. NaOH auf dem W.-Bad. Violettrote Nadeln; 79,8%. (*J. Indian chem. Soc.* 24. 473—76. Dez. 1947. Patna, Sci. Coll., Chem. Labor.) WALTER SIMON. 3081

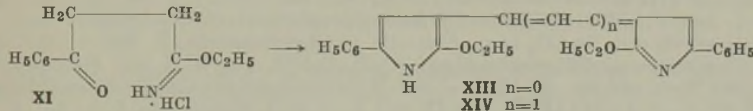
W. W. Feofilaktov, *Einwirkung aromatischer Diazoverbindungen auf Verbindungen vom Typ der Alkylacetessigsäureester als Methode zur Gewinnung von Arylhydrazonen von α -Ketosäuren, α -Aminosäuren und Indolderivaten*. 10. Mitt. *Einwirkung von Cyclopentanocarbonsäure-(2)-ester auf Diazobenzol und α -Diazonaphthalin*. (9. vgl. Журнал Общей Химии [J. allg. Chem.] 14. (75.) [1943.] 457.) Bei der Kupplung von Cyclopentanocarbonsäure-(2)-äthylester (I) mit Diazobenzol wird neben dem in hoher Ausbeute erhaltenen n. Kupplungsprod., dem *Phenylhydrazone des α -Ketoädipinsäuremonoäthylesters* (II) in alkoh. Lsg. infolge Alkoholyse in geringer Menge auch das *Phenylhydrazone des Diesters* erhalten. Wegen der Nichtübereinstimmung mit dem von GAULT [1912.] beschriebenen Diester hinsichtlich F., Kristallform u. Farbe wird auf die Möglichkeit des Vorliegens von 2 isomeren Formen geschlossen. II liefert bei 17std. Erhitzen mit alkoh. H_2SO_4 unter Rückfluß β -[2-Carbäthoxyindoly(3)]-propionsäureäthylester.

Versuche: *Phenylhydrazone* von α -Ketoädipinsäuremonoäthylester (II), F. 117—118°, durch gleichzeitiges Zutropfen einer abgekühlten Lsg. von 5,2 g I in 35 ml 0,77 g Na enthaltendem absol. A. einer aus 4,3 g Anilinhydrochlorid hergestellten Diazoniumchloridlg. zu einer Lsg. von 6,6 g Na-Acetat in 12 ml W.; durchsichtige, hellgelbe Kristalle; 96,1% (Ausbeute). — 1-Naphthylhydrazone von α -Ketoädipinsäuremonoäthylester (III), F. 129—130°; durch Zusammenbringen einer aus 1,43 g α -Naphthylamin erhaltenen α -Naphthylidiazoniumchloridlg., einer Lsg. von 1,56 g II in 10 cm³ A. u. der ent-

sprechenden Menge Na-Acetatlg.; hellgelbe, kleine Kristalle; 93,9%. — 1-Naphthylhydrazon von α -Ketoadipinsäure, F. 166—167°; durch 8std. Kochen von 1,8 g III mit 1,8 g KOH in A.; kleine, blaßgelbe Kristalle; 91,5%. — β -[2-Carbäthoxy- α -naphthindolyl-(3)]-propionsäureäthylester (IV), F. 139—140°; durch 16std. Kochen von 4 g III mit 80 ml einer alkoh. Lsg. von H₂SO₄ (90 ml A. u. 6 ml konz. H₂SO₄); kleine, glänzende, schwach bräunliche Kristalle, mäßig lösl. in kaltem A., stärker in warmem; durch W. vollständig aus der alkoh. Lsg. ausfällbar. — β -[2-Carboxy- α -naphthindolyl-(3)]-propionsäure (V), F. 214—215° (Zers.); durch leichtes Erwärmen von 1,1 g IV mit 4 ml 10%ig. alkoh. NaOH; glänzende, plattenförmige, farblose, bisweilen als feinfaserige M. auftretende Kristalle aus wss. A. oder 50%ig. CH₃COOH. — Daraus bei $\frac{1}{2}$ std. Erhitzen auf 220—230° im Ölbad β -[α -Naphthindolyl-(3)]-propionsäure (VI), F. 194—195°; Platten. Die Kristalle von V u. VI färben sich beim Liegen allmählich grünlichblau. Die aus der sich schnell blau färbenden Lsg. in 50%ig. CH₃COOH auscheidenden Kristalle sind hellblau bis dunkelblau gefärbt. (Журнал Общей Химии [J. allg. Chem.] 17 (79), 993—1004. Mai 1947. Moskau, Landw. Timirjasew-Akad., Lehrst. für organ. Chemie.)

FÖRSTER. 3081

Edward B. Knott, β -Cyclopropionitrile. 1. Mitt. Eine allgemeine Synthese und die Umwandlung in Pyrrolfarbstoffe. Die durch MANNICH-Rk. aus substituierten Acetophenonen, Diäthylamin u. Paraformaldehyd leicht darstellbaren substituierten Aryl- β -diäthylaminoäthylketone gehen beim Erhitzen mit wss. KCN-Lsg. unter Abspaltung von Diäthylamin in substituierte β -Arylpropionitrile über. Die Nitrile können zu den entsprechenden Säuren verseift werden; mit HCl bilden sie krist. Hydrochloride von Imidchloriden, die mit A. in salzsaure Iminoäther übergehen. Beim Erwärmen



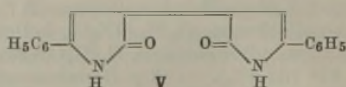
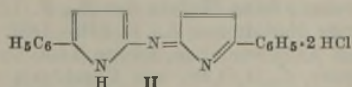
von β -Benzoylpropionsäureiminoäthylätherhydrochlorid (XI) mit Orthoameisensäureäthylester oder mit β -Äthoxyacroleinacetal entstehen das rote Bis-3-[2-äthoxy-5-phenylpyrrol]-methinhydrochlorid (XIII) bzw. das blaue Bis-3-[2-äthoxy-5-phenylpyrrol]-trimethinhydrochlorid (XIV).

Versuche: (Ausbeuten in Klammern, alle FF. uncorr.): 1-Naphthyl- β -dimethylaminoäthylketonhydrochlorid, C₁₅H₁₈ONCl (I), aus 1-Naphthylmethylketon, Dimethylaminhydrochlorid u. Paraformaldehyd in A. + wenig konz. HCl, 4 Std. Rückfluß, nach Eingießen in Aceton Prismen aus A., F. 165° (34%). — β -Dimethylamino-3-oxypropionphenonhydrochlorid, C₁₁H₁₆O₂NCl (II), aus m-Oxyacetophenon wie bei I, lange Nadeln aus A., F. 176° (52,5%). — β -Dimethylamino-3-methoxypropionphenonhydrochlorid, C₁₂H₁₈O₂NCl (III) aus m-Methoxyacetophenon wie bei I, Nadeln aus A., F. 160° (60,5%). — β -Dimethylamino-4-oxypropionphenonhydrochlorid, C₁₁H₁₆O₂NCl (IV), aus p-Oxyacetophenon wie bei I, glitzernde Platten aus A., F. 192° (76%). — 4-Brom- β -dimethylaminopropionphenonhydrochlorid, C₁₁H₁₅ONClBr (V), analog aus p-Bromacetophenon, Nadeln aus A., F. 196° (49%). — 2-Benzoyl- β -dimethylaminoäthylketonhydrochlorid, C₁₃H₁₆O₂NCl (VI), analog aus 2-Acetylbenzofuran, Nadelrosetten aus A., F. 188° (39%). — α -Dimethylaminomethylpropionphenonhydrochlorid, C₁₂H₁₈ONCl, analog aus Propionphenon, dünne Nadeln aus A.-Ae., F. 142,5° (81%). — β -Benzoylpropionitril, C₁₀H₈ON (VIII), aus β -Dimethylaminopropionphenonhydrochlorid mit KCN in sd. W. in 30 Min., Blättchen aus Bzl. + Leichtbenzin, F. 76° (67%). — β -p-Toluypropionitril, C₁₁H₁₁ON, analog aus β -Dimethylamino-4-methylpropionphenonhydrochlorid, Nadeln aus A., F. 76° (52%). — β -p-Chlorbenzoylpropionitril, C₁₀H₈ONCl, analog aus p-Chlor- β -dimethylaminopropionphenonhydrochlorid, Nadeln aus A., F. 72,5° (31,5%). Wird leicht zu β -p-Chlorbenzoylpropionsäure (F. 134°) hydrolysiert. — Verb. C₁₉H₁₅O₂NCl₂ (4-Imino-1,7-diketo-1,7-di-p-chlorphenylhepten-(2) ?), neben vorst., feine Nadeln aus A., F. 115°. Monophenylhydrazon, C₂₂H₂₁ON₃Cl, hellgelbe federige Nadeln aus A., F. 146—148°. — β -p-Brombenzoylpropionitril, C₁₀H₈ONBr, aus V mit KCN wie oben, dünne Nadeln aus A., F. 81° (62,5%). — β -p-Brombenzoylpropionsäure, C₁₀H₉O₂Br, aus Vorst. mit sd. konz. HCl in 1 Std., Nadeln aus W., F. 148°. — β -3-Oxybenzoylpropionitril, C₁₀H₉O₂N, aus II wie oben mit KCN, Nadeln aus wss. A., F. 98°. — β -3-Oxybenzoylpropionsäure, C₁₀H₁₀O₄, aus Vorst. mit sd. 18%ig. HCl, unregelmäßige Platten aus W., F. 146,5°. — β -4-Oxybenzoylpropionitril, C₁₀H₉O₂N (X), aus IV mit KCN wie oben, Nadeln aus A., F. 162° (59%). — β -4-Oxybenzoylpropionsäure, C₁₀H₁₀O₄, aus Vorst., Nadeln aus W., F. 157°. — β -3-Methoxybenzoylpropionitril, C₁₁H₁₁O₂N, aus III mit KCN wie oben, Nadeln aus Methanol, F. 54° (73%). — β -3-Methoxybenzoylpropionsäure, C₁₁H₁₂O₄, aus

vorst. mit 18%ig. HCl, Nadeln aus W., F. 108°. — β -4-Methoxybenzoylpropionitril, C₁₁H₁₁O₂N (IX), aus β -Dimethylamino-4-methoxypropiofenonhydrochlorid mit KCN wie oben, Nadeln aus A., F. 95° (71%). — β -4-Methoxybenzoylpropionsäure, aus vorst., F. u. Misch-F. 144°. — β -3,4-Dimethoxybenzoylpropionitril, C₁₂H₁₃O₃N, aus β -Dimethylamino-3,4-dimethoxypropiofenonhydrochlorid mit KCN wie oben, Nadeln aus A., F. 118° (85%). — β -1-Naphthoylpropionitril, C₁₄H₁₁ON, aus I mit KCN wie oben, Nadelrosetten aus Methanol, F. 113—114° (42,5%). — β -2-Naphthoylpropionitril, C₁₄H₁₁ON, aus 2-Naphthyl- β -dimethylaminoäthylketonhydrochlorid u. KCN wie oben, gelbe Nadelbüschel aus A., F. 114° (38%). — 2-Furyl- β -dimethylaminoäthylketoncyanhydrin C₁₀H₁₄O₂N₂, aus 2-Furyl- β -dimethylaminoäthylketonhydrochlorid (VII) mit KCN in kaltem W., Nadeln aus Ligroin, F. 45°. — β -2-Furoylpropionitril, C₈H₇O₂N, aus VII mit KCN in sd. W., Nadeln aus A., F. 74—76° (57%). — β -2-Furoylpropionsäure, C₈H₇O₄, aus vorst. mit 18%ig. HCl, glitzernde Flocken aus W., F. 115°. Äthylester, C₁₀H₁₂O₄, mit A. + H₂SO₄, glitzernde Platten aus wss. A., F. 52—53°. — 3-Keto-6-[2'-furyl]-2,3,4,5-tetrahydropyridazin, C₈H₇O₂N₂, aus vorst. u. Hydrazinhydrat in sd. A., gelbe Nadeln aus A., F. 145°. — β -2-Thienoylpropionitril, C₈H₇ONS, aus 2-Thienyl- β -dimethylaminoäthylketon u. KCN in sd. W., Nadeln aus Bzl. + Leichtbenzin, F. 66° (67%). — β -2-Thienoylpropionsäure, C₈H₇O₃S, aus vorst., Nadeln, F. u. Misch-F. 120°. — 2-Benzoyl- β -cyanäthylketon, C₁₂H₉O₂N₂, aus VI u. KCN in sd. W., Nadeln aus Methanol, F. 110—111° (21%). — β -2-Benzoylpropionsäure, C₁₂H₁₀O₄, aus vorst., gelbliche Nadeln aus W., F. 148°. — β -Benzoylpropionsäureimidchloridhydrochlorid, C₁₀H₁₁ONCl₂, aus VIII mit trockenem HCl in Bzl. bei 0°, hellgelbe Blättchen, F. 99°. Geht beim Stehen über wss. KOH in VIII über. — β -Benzoylpropionsäureiminäthylätherhydrochlorid, C₁₂H₁₆O₂NCl (XI), aus VIII mit trockenem HCl in A. oder aus vorst. mit warmem A., Nadeln aus A. + Ae., F. 130° (60%). — β -Benzoylpropionsäureiminäthyläther, C₁₂H₁₅O₂N (XII), aus vorst. mit Na₂CO₃-Lsg., Kristalle aus Leichtbenzin, F. 60°. — β -Benzoylpropionsäureiminomethylätherhydrochlorid, C₁₁H₁₃O₂NCl, aus VIII mit Methanol-HCl, Nadeln aus Methanol-Ae., F. 127°. — β -4-Methoxybenzoylpropionsäureiminäthylätherhydrochlorid, C₁₃H₁₈O₃NCl (XIII), aus IX mit A. + HCl, Nadeln aus A. + Ae., F. 133° (77%). — β -4-Methoxybenzoylpropionamid, C₁₁H₁₃O₂N, aus vorst. beim Lösen in A. + 1% W., Platten oder Nadeln aus A., F. 136°. — β -4-Oxybenzoylpropionamid, C₁₀H₁₁O₃N, aus X über den Iminoäthyläther wie bei vorst., unregelmäßige Kristalle aus A., F. 218°. — Zers. von XI durch sd. A. in 30 Min. gibt orange, lange Nadeln aus A., F. 150°. — β -Benzoylpropionsäureäthylester, C₁₂H₁₄O₃, aus XI beim Erwärmen mit 1/3 konz. HCl, Fl., Kp. 165°. — *N*- β -Benzoylpropionylacetamid, C₁₂H₁₅O₃N, aus XII u. Acetanhydrid in 2 Std. bei 100°, seidige Nadeln aus A., F. 139—140°. — *Bis*-3-[2-äthoxy-5-phenylpyrrol]-methinhydrochlorid, C₂₅H₂₅O₂N₂Cl, aus XI u. Orthoameisensäureäthylester in 99%ig. A. durch 15 Min. Kochen, rote Nadeln aus A., F. 175—176°; aus den Mutterlagen *Verb.* F. 150° (s. oben). — *Bis*-3-[2-methoxy-5-phenylpyrrol]-methinhydrochlorid, C₂₃H₂₁O₂N₂Cl, wie vorst. in Methanol, Nadeln aus Methanol, F. 176°. — *Bis*-3-[2-äthoxy-5-(4'-methoxyphenyl)-pyrrol]-methinhydrochlorid, C₂₇H₂₉O₄N₂Cl, aus XIII mit Orthoameisensäureäthylester in sd. A., grüne Kristalle, F. 266°. — *Bis*-3-[2-äthoxy-5-phenylpyrrol]-trimethinhydrochlorid, C₂₇H₂₇O₂N₂Cl, aus XI u. β -Äthoxyacroleinacetal in sd. A. in 10 Min., grüne Kristalle aus A., F. 162°; gibt eine blaue alkoh. Lösung. (J. chem. Soc. [London] 1947. 1190—95. Sept. 1947. Wealdstone, Middlesex, Kodak Ltd.)

K. FABER. 3081

Edward B. Knott, β -Cycloylpropionitrile. 2. Mitt. Die Umwandlung in *Bis*-[5-cyclilpyrrol-(2)]-azamethinsalze. (1. vgl. vorst. Ref.) Durch Erhitzen von β -Benzoylpropionitril (I) mit Hydroxylamin-HCl in A. entsteht ein blaues Farbsalz, das als *Bis*-[5-phenylpyrrol-(2)]-azamethindihydrochlorid (II) anzusprechen ist. Zahlreiche ähnlich gebaute Farbstoffe werden durch analoge Rkk. von β -Aroylpropionitrilen dargestellt. Die den Farbsalzen zugrunde liegenden Basen sind unbeständige Verbb., welche nicht in Substanz isoliert werden konnten. Aus β -Benzoyl- α -phenylpropionitril wurde mit HONH₂.



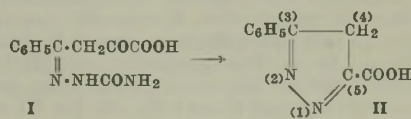
HCl das schon von ROGERS (J. chem. Soc. [London] 1943. 590) erhaltene *Bis*-[3,5-diphenylpyrrol-(2)]-azamethin (III) dargestellt. Sämtliche Farbsalze geben mit konz. H₂SO₄ charakterist. Farbrrk., die zu ihrer Identifizierung herangezogen werden können. Beim Erhitzen von α -Cyan- β -benzoylpropionsäure (IV) mit HONH₂·HCl in Formamid entsteht ein schon von KLOBB [1897] in kleinen Mengen beim Eindampfen von Lsgg. der Salze von IV erhaltener blauer Farbstoff, der aber nicht der Azamethinreihe an-

gehört, sondern vielleicht zur Isoindigotinklasse gehört u. als **V** zu formulieren ist. Der zu den beschriebenen Farbstoffen führende Rk.-Mechanismus ist noch ungeklärt.

Versuche (Ausbeuten in []): *Bis*-[5-phenylpyrrol-(2)]-azamethindihydrochlorid (**II**), C₂₀H₁₇N₃Cl₂, aus **I** u. HONH₂·HCl in A. durch 2std. Kochen oder aus α-Cyan-β-benzoylpropionsäurehydrat u. HONH₂·HCl durch 1,5std. Kochen in A., purpurne Nadeln ohne definierten Schmelzpunkt *Monohydrochlorid*, C₂₀H₁₆N₃Cl, durch Eingießen einer alkohol. Lsg. von **II** in W., Nadeln aus Butanol oder Pyridin. *Sulfat*, C₂₀H₁₇O₄N₃S, analog aus HONH₂·H₂SO₄, bronzefarbene Nadeln; [37%]. — Analog werden die folgenden *Bis*-[5-arylprryl-(2)]-azamethindihydrochloride dargestellt: *p*-tolyl-, C₂₂H₂₁N₃Cl₂, bronzefarbene Nadeln aus Eisessig; [49,8%]. *p*-bromphenyl-, C₂₀H₁₅N₃Cl₂Br₂, grüngoldene Nadeln aus Eisessig; [41,5%]. *p*-chlorphenyl-, C₂₀H₁₅N₃Cl₄, purpurne Nadeln aus Eisessig; [55%]. *p*-oxyphenyl-, C₂₀H₁₇O₂N₃Cl₂, grüne Nadeln aus Pyridin. *p*-methoxyphenyl-, C₂₂H₂₁O₂N₃Cl₂, kupferfarbene Nadeln aus Pyridin; [57%]. *m*-oxyphenyl-, C₂₀H₁₇O₂N₃Cl₂, grüne Nadeln aus Pyridin; [40%]. *m*-methoxyphenyl-, C₂₂H₂₁O₂N₃Cl₂, kupferfarbene Nadeln aus Eisessig; [46,5%]. *3,5*-dimethoxyphenyl-, C₂₄H₂₅O₂N₃Cl₂, kupferfarbene Nadeln aus Pyridin; [52%]. *1-naphthyl*-, C₂₈H₂₁N₃Cl₂, purpurne Kristalle; [44,5%]. *2-naphthyl*-, C₂₈H₂₁N₃Cl₂, purpurne Nadeln; [37%]. *2-thienyl*-, C₁₆H₁₃N₃Cl₂S₂, grüne Nadeln; [23%]. — *Bis*-[3,5-diphenylpyrrol-(2)]-azamethin (**III**), C₃₂H₂₃N₃, aus β-Benzoyl-α-phenylpropionitril u. HONH₂·HCl durch Erhitzen in Äthylenglykol auf 120° (2 Std.) oder in n-Butanol (2 Std. Rückfluß) oder in Formamid bei 90—150°, kupferfarbene Nadeln aus Nitrobenzol, F. 286°; [6,7 bzw. 26,7 bzw. 17,8%]. — *Verb.* C₂₀H₁₄O₂N₂ (*Bis*-[2-Keto-5-phenyl-2,3-dihydropyrroliden ?], **V**), aus β-Benzoylpropionamid durch Erhitzen mit HONH₂·HCl in Formamid auf 120° (5 Min.), Verdünnen der Schmelze mit A. u. Abtrennen der ausgeschiedenen Substanz, Platten aus Pyridin; sublimiert ohne Zers. mit roten Dämpfen. Mit Na-Dithionit in Pyridin + W. tritt Entfärbung ein. (J. chem. Soc. [London] 1947. 1196—1201. Sept. 1947.) K. FABER. 3081

Crosby U. Rogers und B. B. Corson, *Einstufige Synthese von 1.2.3.4-Tetrahydrocarbazol und 1.2-Benzo-3.4-dihydrocarbazol*. Eine einstufige Synth. von 1.2.3.4-Tetrahydro- u. 1.2-Benzo-3.4-dihydrocarbazolderivv. wurde gefunden, indem das z. B. gebildete Cyclohexanonphenylhydrazon sofort in der Lsg. cyclisiert wurde. Als Lösungsm. u. Katalysator konnten entweder org. Säuren (Ameisen-, Essig- oder Propionsäure) oder wss. oder alkoh. Mineralsäuren (HCl, Phosphor- oder Schwefelsäure) verwendet werden. Folgende Verb. wurden erhalten: 1.2.3.4-Tetrahydrocarbazol, C₁₂H₁₃N, F. 117—118°; (Ausbeute) 88—95%. 2-Methyl-1.2.3.4-tetrahydrocarbazol, C₁₃H₁₅N, F. 98—100°; 65%. 3-Methyl-1.2.3.4-tetrahydrocarbazol, C₁₃H₁₅N, F. 108—111°; 70%. 2,4-Dimethyl-1.2.3.4-tetrahydrocarbazol, C₁₄H₁₇N, F. 103—106°; 60%. 1.2-Benzo-3.4-dihydrocarbazol, C₁₆H₁₃N, F. 163—164°; 80%. 6-Nitro-1.2.3.4-tetrahydrocarbazol, C₁₂H₁₁O₂N₂, F. 169—172°; 60%. Letztere Verb. konnte nur mit alkoh. Mineralsäure erhalten werden, da sich bei den beiden anderen Verff. β-Acetyl-*p*-nitrophenylhydrazin, F. 211—212°, bildete. (J. Amer. chem. Soc. 69. 2910—11. Nov. 1947. Pittsburgh, Pa., Mellon Inst.) E. BECKER. 3081

Eugène Cattelain und Pierre Chabrier, *Umwandlung des Monosemicarbazons der Benzoylbrenztraubensäure in 4-Isopyrazol-5-carbonsäure*. (Vgl. C. 1947. 1460.) **I** geht durch Erhitzen unter Abspaltung von W. u. Cyansäure in **II** über. Die Cyansäure wurde durch Überführung in Hydrazodicarbonamid u. in Monophenylharnstoff sichergestellt, **II** durch Vgl. (F. = Misch.-F.) mit der aus Benzoylbrenztraubensäure (**III**) u. Hydrazin erhaltenen Verb. ohne genaue Konst.-Angabe (vgl. WENGLEIN, Diss. [Jena] 1895). Von den hier möglichen Isomeren der Pyrazol-, 3-Isopyrazol- u. 4-Isopyrazolform wird die erste dadurch ausgeschlossen, daß die mit Methyl-*N*-dichlorcarbaminat entstehende Chlorverb. aus Jodiden kein J frei macht, also keine = NCl- bzw. = NH-Gruppe, sondern die C₆H₄Cl-Gruppe enthält. Die Synth. aus **III** u. Hydrazin spricht für das Vorliegen eines 4-Isopyrazols.



Versuche: 3-Phenyl-4-isopyrazol-5-carbonsäure (**II**), C₁₀H₉O₂N₂, durch Erhitzen von Benzoylbrenztraubensäuremonosemicarbazon (**I**) auf 120—130° unter Abspaltung von W. u. HOCN, Aufnahmen mit NaHCO₃ u. Ausfällen mit HCl, F. 232°, unlösl. in A., CO₂-Bldg. mit Carbonaten. — 3-Chlorphenyl-4-isopyrazol-5-carbonsäure, C₁₀H₇O₂N₂Cl, aus **II** u. Methyl-*N*-dichlorcarbaminat in alkal. Lsg.; durch Fällen mit H₂SO₄, in W. unlösl. Kristalle, F. 262°; Cl ist nicht abspaltbar mit Alkalien, also arom. gebunden. (Bull. Soc. chim. France, Mém. [5] 14. 1101—03. Nov./Dez. 1947. Paris, Fac. de Pharmacie, Centre Nat. de la Rech. Sci.) SCHULENBURG. 3122

Giuseppe Palazzo, *Einwirkung von organischen Magnesiumverbindungen auf Hydroxamsäurechloride*. Für eine neue Synth. des Isoxazolokerns wurde die Einw. von Benzotriloxyd (I; aus Benzhydroxamsäurechlorid (II) auf organ. Mg-Verbb. untersucht.

Versuche: α - γ -Diphenylisoxazol (IV), F. 140° (A.); aus 4 g I in Ae. durch tropfenweise Zugabe von eisgekühltem Phenylacetylen-MgBr (III; aus 5,1 g Phenylacetylen), Stehenlassen, $\frac{1}{2}$ std. Rückflußkochen, Zers. mit verd. eiskalter H_2SO_4 , Waschen der Ae.-Schicht mit $Na_2S_2O_4$ -Lsg., Trocknen mit $CaCl_2$, Eindampfen, wobei sich aus dem hinterbleibenden Öl Kristalle (IV) abtrennen lassen. Der Ölrückstand wird mit wss. Na_2CO_3 - u. 5%ig. KOH-Lsg. gewaschen, wobei eine leichte Erwärmung entsteht; der entstandene Nd. ist mit IV identisch. — Benzophenonoxim (V), F. 142° (Ligroin); aus 15,5 g eisgekühltem II in 50 cm³ Ae. u. einer Phenyl-MgBr-Lsg. (aus 31,4 g Br-Bzl.; stürm. Rk.), Zers. der Rk.-Mischung mit eiskalter verd. H_2SO_4 , Abtrennen der Ae.-Schicht, Trocknen ($CaCl_2$) u. mehrmaliges Aufnehmen des gebildeten Öls mit 5%ig. KOH, wobei eine alkal. Lsg. (mit $FeCl_3$ als Benzhydroxamsäure identifiziert) u. ein unlösl. Anteil hinterbleibt; diese wird mit CO_2 gesätt. u. der Nd. umkrist.; Ansäuern der Mutterlsg. mit HCl u. Umkristallisation des Nd. aus sd. W. gibt Benzoesäure. W.-Dampf-Dest. des in Alkali unlösl. Anteiles liefert ein Öl (Benzonitril). — Propiophenon (VI), 4 g II in 25 cm³ Ae. in Eiskühlung reagieren heftig mit C_2H_5MgBr -Lsg. (aus 12 g C_2H_5J) unter Äthanentbindung, Zers. mit eisgekühlter verd. H_2SO_4 , Waschen der Ae.-Schicht mit wss. $Na_2S_2O_4$, Eindampfen, das hinterbleibende Öl mit Na_2CO_3 - u. KOH-Lsg. behandelt; W.-Dampf-Dest., Behandeln des Destillates mit Semicarbazidhydrochlorid u. Na-Acetat u. Umkristallisation aus A.: \sim 1 g Semicarbazon von VI, $C_{10}H_{13}ON_3$. — Beim Extrahieren der Mutterlsg. mit Ae. u. Aufarbeitung entsteht Benzonitril. — IV: Zugabe einer äther. Lsg. von 15,5 g II zu III-Lsg., 30 Min. Rückflußkochen, Zers. mit verd. H_2SO_4 u. Aufarbeiten wie vorst. Verb., wobei das verbleibende rötliche Öl nach einigen Tagen Stehen teilweise zu einem krist. Prod. erstarrt u. aus A. umkrist. wird; 2,5 g IV (Ausbeute). Durch Behandeln des Restöls mit wss. KOH werden weitere 9,5 g abgetrennt; W.-Dampf-Dest. des Rückstandes gibt Benzonitril u. Ansäuern der alkal. Lsg. 1,5 g Benzoesäure. — α -Phenyl- γ -methylisoxazol (VII), F. 68° (A.) aus Acetyl-II in Ae. u. III-Lsg. nach vorst. Meth.; im Destillat der W.-Dampf-Dest. des Ölrückstandes wird Phenylacetylen nachgewiesen. — Der vermutliche Ablauf der einzelnen Rkk. wird wiedergegeben. (Gazz. chim. ital. 77. 214—21. Mai/Juni 1947. Milano, Univ., Ist. Chim. Gen.) PLATZER. 3132

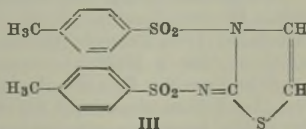
A. H. Cook, Ian Heilbron und A. Levy, *Untersuchungen in der Azolreihe*. 2. Mitt. Die Reaktion von α -Aminonitrilen und Schwefelkohlenstoff. (1. vgl. C. 1947. E. 524.) Vff. haben die in der 1. Mitt. beschriebene Rk. von α -Aminonitrilen (I) mit Dithio Säuren jetzt mit verschied. I u. CS_2 durchgeführt. Während bisher in der Literatur dabei die Entstehung von Dithiohydantoinen angenommen wurde (vgl. A. P. 2143816; C. 1939. I. 4682), erhielten Vff. bei der Rk. von α -Aminobenzylcyanid (II) mit CS_2 5-Amino-2-mercapto-4-phenylthiazol (III), dessen Eigg. u. Rkk. Vff. beschreiben. In ähnlicher Weise reagiert α -Aminopropionitril (IV). Die entstehenden Thiazole (V) sind empfindlich gegen Säuren, von denen sie zu den entsprechenden Aminosäuren u. CS_2 gespalten werden. Mit Alkalien bilden V wenig lösl. Salze, bei stärkerer Einw. erfolgt unter Aufspaltung der Ring-C-S-Bindung Umlagerung zu Dithiohydantoinen. Mit Carbonylverb. treten die V zu SCHIFFSchen Basen zusammen. Charakterist. ist purpurrote Färbung der Kondensationsprodd. mit Glyoxal u. anderen α -Diketonen. Dagegen mißglückten Kondensationsverss. mit p-Nitrosodimethylanilin. Die Thioldgruppe läßt sich alkylieren, das S-Methylderiv. von III (VI) ist diazotierbar u. kuppelt. Mono-, Di- u. Triacetylderiv. von III konnten erhalten werden. Oxydation von III führte nur zu höhermol. Prodd., den besten Beweis für die Konst. lieferte die Desulfurierung mit RANEY-Ni, die bei III zu 5-Amino-4-phenylthiazol (VI) führt. — Die Bldg. der V spricht für einen stabilisierenden Einfl. der Phenyl- oder Carbäthoxygruppe auf den Thiazolring, in den übrigen Fällen erfolgt leicht Umlagerung zum Dithiohydantoin, eine Rk., die auch bei anderen Heterocyclen beobachtet worden ist.

Versuche: α -Aminobenzylcyanid (II), aus Benzaldehyd, wasserfreier HCN u. Zugabe von fl. NH_3 in A. bei 0°, Platten, F. 55°. — III, $C_9H_8N_2S_2$, aus II u. CS_2 in Methanol bei Zimmertemp., Nadeln aus Pyridin-A., F. 261—262° (Zers.). Hydrochlorid, $C_9H_8N_2S_2Cl$, Nadeln aus Methanol-HCl, F. 189° (Zers.). — SCHIFFSche Basen mit Aceton $C_{12}H_{12}N_2S_2$, gelbe Nadeln, F. 187°; mit Acetophenon $C_{17}H_{14}N_2S_2$, gelbe Nadeln aus A.-Dioxan, F. 212°; mit Zimtaldehyd $C_{18}H_{14}N_2S_2$, orange Nadeln aus A.-Dioxan, F. 226°. Die Verb. wurden aus III u. den Oxoverbb. durch Erhitzen am Rückfluß oder auch durch Erhitzen von II, CS_2 u. Oxoverb. dargestellt. — SCHIFFSche Base mit Benzaldehyd, $C_{16}H_{12}N_2S_2$, gelbe Nadeln aus wss. A., F. 226—229°; Na-Salz, gebildet aus der Verb. mit $2nNaOH$, gelbe Speere aus Aceton mit PAe., F. 298°. — Bisazomethin,

$C_{20}H_{14}N_4S_4$, aus 2 Molen III u. Glyoxal in $2nNaOH$, purpurrote Nadeln aus Pyridin-A., F. 292—293° (Zers.). — 5-Acetamido-2-mercapto-4-phenylthiazol, $C_{11}H_{10}ON_2S_2$, aus III u. Acetanhydrid bei Ggw. von konz. H_2SO_4 am Rückfluß, Reinigung durch Chromatographie, aus A., F. 244—245°; 5-Diacetylamino-2-mercapto-4-phenylthiazol, $C_{13}H_{12}O_2N_2S_2$, durch Ausziehen des Acylierungsprod. mit Ae. u. Fällen mit PAe., Nadeln aus Acetanhydrid, F. 166°; Triacetyl-5-amino-2-mercapto-4-phenylthiazol, $C_{15}H_{14}O_3N_2S_2$, durch Erhitzen von III mit Acetanhydrid u. H_2SO_4 auf 100° u. Verdunsten, Prismen aus A., F. 132°. — 5-Amino-2-methylthio-4-phenylthiazol (VI), Hydrochlorid, $C_{10}H_{11}N_2S_2Cl$, aus III durch Schütteln mit Dimethylsulfat u. $2nNaOH$, Ausziehen mit Chlf. u. Ansäuern mit alkoh. HCl, gelbe Nadeln aus A., F. 175° (Zers.); Acetylderiv. von VI, $C_{12}H_{12}ON_2S_2$, aus der rohen freien Base mit Acetanhydrid, Nadeln aus A., F. 168°; VI, $C_{10}H_{10}N_2S_2$, Nadeln aus PAe., F. 70—71°. Daneben entstand bei der Methylierung 5-Amino-2-methylthio-4-phenylthiazolmethosulfat, $C_{12}H_{16}O_4N_2S_3$, Nadeln aus tert.-Butanol, F. 123°. Pikrat von VI, $C_{17}H_{15}O_7N_5S_2$, Nadeln aus Essigsäure, F. 202°, Hydrojodid (VII), $C_{10}H_{11}N_2S_2J$, aus A., F. 172°. — 5-Amino-2-benzylthio-4-phenylthiazol, $C_{16}H_{14}N_2S_2$, aus II, CS_2 u. Benzylchlorid, aus Cyclohexan, F. 107°. — VI konnte in Essigsäure- H_2SO_4 in der Kälte mit $NaNO_2$ diazotiert werden, durch Kupplung mit β -Naphthol entstand 2-Methylthio-4-phenylthiazol-5-azo- β -naphthol, $C_{20}H_{15}ON_3S_2$, rote Nadeln aus Äthylacetat, F. 170—171°. — Azomethin, aus VI u. Glyoxal in A., F. 242—243° (Zers.). — SCHIFFSCHE Basen von VI mit Benzaldehyd, $C_{17}H_{14}N_2S_2$, gelbgrün aus A., F. 119°; mit Zimtaldehyd $C_{19}H_{16}N_2S_2$, bronzefarben aus Essigsäure, F. 143°; mit Phenanthrenchinon: $C_{24}H_{16}ON_2S_2$, braun aus Äthylacetat, F. 187—188°; mit Isatin, $C_{18}H_{13}ON_3S_2$, scharlachrot aus Bzl., F. 230°; mit Alloxan, $C_{14}H_{16}O_3N_4S_2$, rot aus Pyridin, F. 288°; SCHIFFSCHE Base aus III u. Phenanthrenchinon, $C_{23}H_{14}ON_2S_2$, purpurrot, F. 211°, aus III u. Isatin, $C_{17}H_{11}ON_2S_2$, purpurrot, F. 311°. — Bei Oxydationsvers. entstanden aus III rotgefärbte Prodd., in alkal. Lsg. Na-Salze, aus denen mit $NaHCO_3$ u. Chlf. Substanz $C_{38}H_{26}ON_6S_4$, aus A. gelbe Nadeln, F. 128°, neben einer Substanz $C_{36}H_{22}ON_6S_4$, orange Nadeln aus Chlf., F. 239—240°, isoliert wurden. 2,4-Dithio-5-phenylhydantoin (VIII), $C_9H_8N_2S_2$, aus III beim Kochen mit $2nNaOH$, Nadeln aus Essigsäure, F. 264—265° (Zers.), neben 1,5-Bis-[2,4-dithio-5-phenylhydantoin] (VIIIa), $C_{18}H_{14}N_4S_4$, orange Pulver aus alkoh. KOH mit Essigsäure, F. 270—271° (Zers.). VIII entstand auch aus III mit NH_3 oder Pyridin. 4-Thio-5-phenylhydantoin, aus VII mit $2nNaOH$, gelbe Kristalle, F. 259—260° (Zers.). — 5(4)-Phenylimidazol, $C_9H_8N_2$, aus VIII mit RANEY-Ni in A. oder aus 5-Phenylhydantoin mit P_2S_5 in Tetralin, Platten aus Bzl., F. 133—134°. — 2,4-Dithio-5-phenyl-1(3)-benzylhydantoin, $C_{16}H_{14}N_2S_2$, aus III durch Kochen mit $2nNaOH$ u. Schütteln mit Benzylchlorid, Nadeln aus Essigsäure, F. 194°. Wird das Na-Salz der Verb. mit Benzylchlorid geschüttelt, entsteht 2,4-Dithio-5-phenyl-1,3-dibenzylhydantoin, Nadeln aus Chlf.-PAe., F. 114°; Hydrochlorid, F. 168—170°. — IV, aus Acetaldehydammoniak u. wasserfreier HCN, Kp_{12} 65—75°. 2,4-Dithio-5-methylhydantoin, aus IV u. CS_2 in A., F. 224°, dunkelt am Licht u. an der Luft. Bei Ggw. von Acetaldehyd entsteht aus IV u. CS_2 die SCHIFFSCHE Base des 5-Amino-2-mercapto-4-methylthiazols, $C_8H_8N_2S_2$, F. 203° (Zers.), dunkelt am Licht. Mit alkoh. HCl geht die Verb. über in 5-Amino-2-mercapto-4-methylthiazolhydrochlorid, $C_8H_7N_2S_2Cl$, F. 197°, dunkelt am Licht. — 5-Amino-2-mercapto-4-carbäthoxythiazol (IX), $C_8H_8O_2N_2S_2$, aus Aminocyanessigsäureäthylester u. CS_2 in Ae. bei 0°, F. 182—183° (Zers.). δ -Methylderiv. von IX, $C_9H_{10}O_2N_2S_2$, aus A., F. 108°; Hydrojodid, F. 164—165° (Zers.). Behandlung von IX mit RANEY-Ni in A. ergibt 5-Amino-4-carbäthoxythiazol, aus Äthylacetat, F. 163°. — Bei Behandlung von II mit CO_2 in A. entsteht α -Cyan- α' -carbamyldibenzylharnstoff, $C_{17}H_{16}O_2N_4$, aus Essigsäure, F. 224° (Zers.). — Lichtabsorption der Thiazolderiv. ist angegeben. (J. chem. Soc. [London] 1947. 1598—1609. Dezember. London, Imp. Coll. of Sci. and Technol.)

KRESZE. 3142

E. Cerkovnikov und P. Tomašić, Über N-substituierte Derivate des p-Toluolsulfonamids. Da p-Toluolsulfonamid (I) in vitro eine gewisse bakteriostat. Wrkg. gegenüber Ruhrbacillen zeigt, wurden einige N-substituierte I durch Umsetzung von Toluolsulfonchlorid (II) mit Aminen in Aceton in Ggw. von 20%ig. NaOH bei Temp. $<15^\circ$ hergestellt. 2-Aminothiazol reagiert in seiner Iminoform mit 2 Moll. II zum Prod. III. Die hergestellten Verb. waren in 2%ig. Lsg. in vitro völlig unwirksam gegenüber Ruhrbacillen, Streptokokken u. Pneumokokken.



III

Versuche: N-Amidyl-p-toluolsulfonamid, $C_8H_{11}O_2N_3S \cdot H_2O$, F. 207—208°, aus II u. Guanidinnitrat; aus A.; 38,1% (Ausbeute). — N-[Pyridyl-(2)]-p-toluolsulfonamid, $C_{12}H_{12}O_2N_2S$, F. 213—214°, aus II u. 2-Aminopyridin; aus Methanol Nadeln; 36,3%. —

N-[4-Methylpyrimidyl-(2)]-*p*-toluolsulfonamid, C₁₂H₁₃O₂SN₃, F. 226,5—228°, aus II u. 2-Amino-4-methylpyrimidin; aus W. sechsstellige Prismen; 34,2%. — Kondensationsprodukt III, C₁₇H₁₆O₄N₂S₃, F. 150—151°, aus II u. 2-Aminothiazol-(1.3); aus Alkohol. — *N*-[Chinolyl-(8)]-*p*-toluolsulfonamid, C₉H₁₄O₂N₂S, F. 153°, aus II u. 8-Aminochinolin; aus Aceton tetragonale Prismen; 67,8%. — *N*-[6-Methoxychinolyl-(8)]-*p*-toluolsulfonamid, C₁₇H₁₆O₃N₂S, F. 131—132°, aus II u. 8-Amino-6-methoxychinolin; aus Aceton; 61%. (Archiv Kemiju [Arch. Chim.] 19. 33—42. 1947. Zagreb, Higijen. zavod u. Tvorn. lijekova „Pliva“.)

BECKMANN. 3142

M. A. Thorold Rogers und W. A. Sexton, Reaktionen von Benzthiazolderivaten. 5. Mitt. Beobachtungen über die Bildung von 2-Acetylbenzthiazol. (4. vgl. C. 1945. I. 24.) Bei der Kondensation von Acetessigester (I) mit 2.2'-Diaminodiphenyldisulfid (II) entstehen 26,7% 2-Acetylbenzthiazol (III), 21,6% 2-Methylbenzthiazol (IV) u. 43% 3-Keto-2-acetyl-2.3-dihydrobenzthiazin (V). Vff. nehmen folgenden Rk.-Verlauf an: Durch Spuren W. tritt eine Hydrolyse von II ein, das zu Thiol u. Sulfensäure disproportioniert wird: $\text{—S—S—} \rightleftharpoons \text{—SH} + \text{—SOH}$. Da das Thiol sofort unter W.-Abspaltung zu III cyclisiert wird, ist das Gleichgewicht nach rechts verschoben. Aus der Sulfensäure entstehen V u. Essigsäure. — Die Konst. von V ergibt sich daraus, daß es beim Erwärmen in NaOH glatt in 3-Keto-2.3-dihydrobenzthiazin (VI) u. Essigsäure übergeht. — III löst sich in Alkalien u. Säuren; die alkal. Lsg. kuppelt mit Diazoniumsalzen. III hat Ketoneigg., gibt eine Isonitrosoverb. u. geht durch Erwärmen in Alkalien in IV über. III entsteht auch aus V durch Red. mit Zn-Staub u. Essigsäure. — Ähnliche Ergebnisse wie mit I wurden auch bei Einw. von Benzoylessigsäureäthylester (VII) auf II erzielt.

Versuche: Zu einer kochenden Mischung von 2 Liter A. (95%ig.) u. 200 g Feilspänen, zu der $\frac{1}{2}$ Std. vorher 10 cm³ HCl gegeben worden waren, wurden 100 g 2.2'-Dinitrodiphenylsulfid hinzugefügt. Nach 16std. Erhitzen auf dem W.-Bade wurde das Filtrat auf 600 cm³ eingengt. 60 g II, gelbe Platten, F. 90—92°. Nach Umlösen aus A. F. 93—93,5°. — Die Lsg. von 12,4 g II in 50 cm³ warmem Chlorbenzol (VIII) wurde während $\frac{1}{2}$ Std. zu 14,5 cm³ I in 75 cm³ kochendem VIII zugefügt. Nach Abdest. von 80 cm³ VIII u. W. wurden nach Zugabe von 50 cm³ VIII nochmals 50 cm³ abdestilliert. Der Vorgang wurde wiederholt, bis kein W. mehr übergibt. Die blaßgelben Prismen A wurden mit PAe. gewaschen u. aus A. oder Toluol (IX) umgelöst. Farblose Prismen von V, C₁₀H₉O₂NS. F. 164—164,5°. 2.4-Dinitrophenylhydrazon von V, C₁₆H₁₃O₅N₅S, senfgelbe Nadelchen aus IX. F. 242—243° (Zers.). — Die Mutterlaugen von A wurden mit W.-Dampf destilliert. Nachdem VIII übergangen war, wurden ca. 600 cm³ trübes Destillat gesammelt. Der Kolbenrückstand gab nach Umlösen aus A. 1,55 g gelbe Prismen, die beim Umkristallisieren farblos wurden. III, C₁₀H₉ONS, F. 122°. — Aus dem Destillat wurde mit HCl noch etwas III abgeschieden u. dann durch Alkalisieren u. Aufarbeiten mit Ae. IV (1,8 g) gewonnen. Pikrat von IV, F. 153—155°. III wurde auch aus 5,2 g V in 150 cm³ sd. Eisessig erhalten, in den während 10 Min. 8 g Zn-Staub eingetragen wurden: 4,2 g III. III entfärbte Br in CCl₄-Lösung. Beim Erkalten der Lsg. von III in heißer 2nHCl fiel das HCl-Salz aus. Dessen Suspension in verd. HCl gab mit NaNO₂ lange gelbe Nadeln von Isonitroso-2-acetylbenzthiazol, C₁₀H₉O₂N₂S, F. 152—152,5° (aus A.). — Beim Kochen einer Lsg. von 2,08 g V in 20 cm³ n NaOH schied sich VI ab; nach weiteren 15 Min. bei 100° wurde abgekühlt u. mit 30 cm³ n HCl versetzt: 1,66 g VI, C₈H₇ONS, F. 179°. In einem 2. Vers. wurde durch Verseifen von V 1,02 Mol Essigsäure/Mol VI gefunden. Gegen 6std. Kochen mit alkoh.-wss. HCl war V beständig. — 3-Keto-2-benzoyl-2.3-dihydrobenzthiazin X wurde aus 42,4 g VII u. 24,8 g II in 250 cm³ VIII wie V bereitet. X, C₁₅H₁₁O₂NS, citronengelbe Prismen, F. 188°. Beim Kochen mit NaOH bildete X quantitativ VI u. Benzoesäure. Durch Red. von X mit Zn-Staub u. Essigsäure entstand 2-Phenylbenzthiazol, C₁₆H₁₁ONS, Nadeln aus Bzl., F. 150°. (J. chem. Soc. [London] 1947. 1619—21. Dezember. Manchester u. Oxford, Univ., Imperial Chemical Industries, Ltd.)

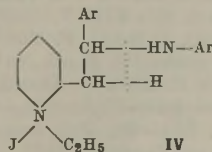
LEHMSTEDT. 3142

Tommaso Ajello und Benedetto Torretta, Über das Verhalten der γ -Carbonylisoazole. Umwandlung in Triazolderivate. Über die Rkk., die zur Umwandlung von Isoxazolen (I) in Triazole (II) führen, wurde bereits von CUSMANO (C. 1940. II. 498. 499) berichtet, der α -Methyl- γ -acetyl-I über dessen Phenylhydrazon in ein II-Deriv. umwandeln konnte; ferner gelang es QUILICO u. MUSANTE (C. 1942. I. 1749), aus dem Dimethyl-1-diazoniumsulfat durch Red. mit Sn/HCl u. a. auch ein II-Deriv. zu erhalten. Um daher besser unterscheiden zu können, ob die Umwandelbarkeit der γ -Carbonyl-I in II eine Haupteig. dieser Verb.-Gruppe darstellt u. ob diese von der Anzahl u. der Art der Radikale beeinflußt ist, wurde diese Unters. auf 3 andere γ -Carbonyl-I (IV, V u. VI) ausgedehnt. Aus den phenylierten u. benzylierten Verbb. IV u. V konnten

chlorid in Ggw. von Pyridin werden Verb. der wahrscheinlichen Zus. $[C_{14}H_7O_5(CH_3CO)_3]_3$ bzw. $[C_{14}H_6O_5(C_6H_5CO)_4]_3$ gebildet, die nicht mehr die CHERNOFF-Rk. zeigen. (Bull. Soc. chim. France, Mém. [5] 14. 825—27. Sept./Okt. 1947.) LEHWALD. 3211

Jean Ploquin, Die Bildung von Isonitrilen (Carbylaminen) aus heterocyclischen Basen. 2- u. 4-methylsubstituierte Pyridine u. Chinoline bilden mit Chlf. charakterist. riechende aromat. Carbylamine, die nach Hydrolyse prim. Amine bilden u. über die Diazo-Verb. mit β -Naphthol zu charakterist. gefärbten Verb. gekuppelt werden können. Ein möglicher Rk.-Mechanismus nach der klass. Theorie wird angeführt. Die entsprechenden Piperidine u. Hydropyridine lassen sich ebenfalls in Carbylamine verwandeln, die jedoch nicht isoliert werden können, da sie augenblicklich polymerisieren. Nachstehende Carbylamine wurden dargestellt: *Phenyl*-, Kp. 165—166°, aus 2- oder 4-Methylpyridin u. $CHCl_3$, — *m-Tolyl*-(I), aus 2,6-Dimethylpyridin; daneben im Gemisch mit *p-Tolylcarbylamin* (II) aus 2,4-Dimethylpyridin u., im Gemisch mit *o-Tolylcarbylamin* (III), aus 3,4-Dimethylpyridin. — II, Kp.₃₂ 99°, aus 2,5-Dimethylpyridin. — III, Kp. 183—184°, Kp.₁₆ 75°, aus 2,3-Dimethylpyridin. — *1.2.3-Xyllyl*-, aus 2,3,4-Trimethylpyridin; zers. sich zum Nitril. — *1.3.4-Xyllyl*-, aus 2,3,5-Trimethylpyridin; entsteht ferner im Gemisch mit *1.4.2-Xyllylcarbylamin* (Kp.₁₂ 120—123°), aus 2,3,6-Trimethylpyridin. — *Gemisch* aus *1.2.4-* u. *1.3.2-Xyllyl*-, Kp.₁₃ 110—118°, aus 2,4,5-Trimethylpyridin; polymerisiert sofort. — *Naphthyl*-, aus 2-Methylchinolin; polymerisiert. (Bull. Soc. chim. France, Mém. [5] 14. 901—04. Sept./Okt. 1947. Marseille, Fac. de Méd., Labor de Phys.) LEHWALD. 3231

Giunio Bruto Crippa und Silvio Maffei, Über die Reaktionsfähigkeit der *N*-Jodalkylpicoline. Analog früheren Feststellungen (C. 1946. II. 1362) reagiert α -Picolinjodäthylat (I) mit der SCHIFFSchen Base [(*p'*-Dimethylamino)-phenylazomethin]-*p*-benzaldoxim über die Spaltung der Azomethingruppe zu α -[Dimethylamino]-styrylpyridinjodäthylat (III), aber nur in Ggw. von Piperidin als Katalysator. Diese Rk.-Fähigkeit des beweglichen H-Atoms der CH_2 -Gruppe von I wird auch mit anderen SCHIFFSchen Basen bewiesen. Das β -Picolin-Isomere statt I reagiert nicht, ebenso nicht das einfache α -Picolin. Die Rkk. verlaufen auch in absol. A. u. mit wasserfreiem Piperidin unter vollständigem Feuchtigkeitsausschluß. Daraus ziehen Vff. den Schluß, daß sich III nicht aus dem durch hydrolyt. Spaltung der SCHIFFSchen Base entstehenden Aldehyd u. I bilden kann, u. nehmen an, daß das bewegliche H-Atom der Methylgruppe von I an das N der Azomethingruppe wandert u. so ein hypothet. Zwischenprod. der Formel IV gebildet wird, das dann gespalten wird. Bei Bzl. statt A. als Lösungsm. versagt die Reaktion. Als Erklärung dafür nehmen Vff. eine prim. Anlagerung von A. an die SCHIFFSche Base an. Durch den beweglichen H wird der A. wieder hergestellt u. dann erst IV gebildet.

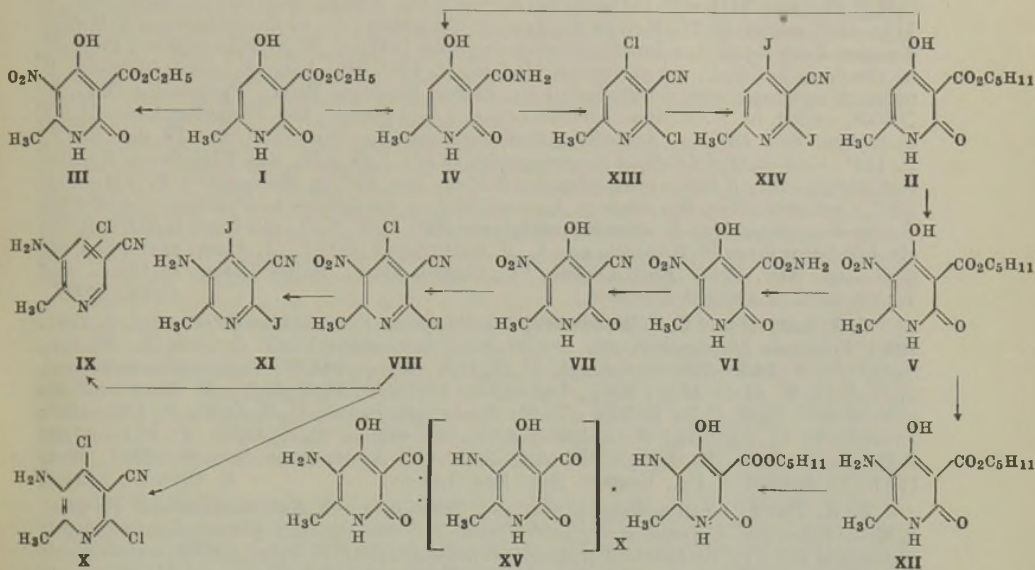


Versuche: α -[*p*-Dimethylamino]-styrylpyridinjodäthylat (III), $C_{17}H_{21}N_2J$, F. 265° aus α -Picolinjodäthylat (I) u. [(*p'*-Dimethylamino)-phenylazomethin]-*p*-benzaldoxim (II) in A. mit einigen Tropfen Piperidin als Katalysator durch 12std. Kochen u. 2tägiges Stehenlassen, aus A. rotviolette Kristalle, ident. mit dem nach der gewöhnlichen Meth. hergestellten Pinaflavol, F. 257°. — III aus I u. 4-Dimethylaminobenzalanilin (aus *p*-Dimethylaminobenzaldehyd u. Anilin, Ber. dtsh. chem. Ges. 35. [1902.] 3573) wie vorst., 100%, in Mutterlauge Anilin. — *Stilbazoljodäthylat*, $C_{15}H_{16}NJ$, F. 210°, aus I u. Benzalanilin wie vorst., aus A. von 70° Kristalle, ident. mit der aus I u. Benzaldehyd hergestellten Verb., F. 212°. — II, $C_{16}H_{17}N_3O$, F. 203°, aus *p*-Aminobenzaldoxim u. *p*-Dimethylaminobenzaldehyd, in 95%ig. A. 2 Std. kochen u. 2 Tage stehenlassen, aus A. u. Bzl. Nadeln. Mit HCl intensiv rote Färbung; bei Neutralisation unverändertes Oxim, das bei Verseifung beständig ist. (Gazz. chim. ital. 77. 416—21. Sept. 1947. Pavia, Univ., Ist. Chim. Gen.) STIEB. 3231

R. Lukeš, Über Verbindungen von Pyridinhomologen mit aromatischen Halogennitroderivaten und über die Isolierung von β -substituierten Pyridinhomologen aus Gemischen. Inhaltlich ident. mit der C. 1947. E. 1075 referierten Arbeit. (Chem. Listy Vědu Průmysl 41. 246—50. Nov. 1947. Praha, Spolek pro Chem. a hut. výrobu.) K. HEJNO/Prag. 3231

R. Lukeš, F. Šorm und Z. Arnold, Über die Einwirkung von *n*-Propylmagnesiumbromid auf Pyrrolidon-(2) und Piperidon-(2). Inhaltlich ident. mit der C. 1948. E. 1608 referierten Arbeit. (Chem. Listy Vědu Průmysl 41. 250—52. Nov. 1947. Praha, České vys. učení techn., Ústav pro org. chemii.) K. HEJNO/Prag. 3231

William F. Bruce und L. A. Perez-Medina, *Pyridinderivate. 2. Mitt. Einige 6-Methyl-4-oxy-2-pyridone und ihre Derivate.* (1. vgl. C. 1946, II, 1076.) Im Zusammenhang mit Unters. über die Synth. von Pyridinderiv., die in Beziehung zum Pyridoxin u. seinen Oxydationsprodd. stehen, wurde *6-Methyl-4-oxy-2-pyridon-3-carbonsäureäthyl- u. -amylester* (I bzw. II) nach KNOEVENAGEL dargestellt u. einer Reihe von Umwandlungen unterzogen:



An bemerkenswerten Einzelheiten vorst. Rkk. werden dem experimentellen Teil die folgenden vorangestellt: Die Rk. *Aminocrotonsäureäthylester* + *Malonsäurediäthylester* verläuft mit besseren Ausbeuten in Ggw. von *Na-n-amylat* in *n-Amylalkohol* unter Bldg. des *Amylesters* II. — *6-Methyl-5-amino-4-oxy-2-pyridon-3-carbonsäure-n-amylester* (XII) zeigt, nach besonderem Verf. („Organic Syntheses“, Coll. Vol. II, 14, New York 1943) bestimmt, den F. 154° (Zers.); bei langsamem Erhitzen kondensiert er sich zum *Pyriplasin* genannten Polyamid XV. Analog polymerisiert sich das Amid VI zu einem plast. Material. — Zur Red. von Nitropyridinen zu Aminopyridinen erwies sich HJ als sehr geeignet (VIII—XI), was für die Darst. von Röntgenkontrastmitteln von Bedeutung sein kann. — Die Red. von VIII mit Zn u. H₂SO₄ zu IX führt zu einem noch nicht genau bekannten Produkt.

Versuche (Ausbeuten in Klammern): *6-Methyl-4-oxy-2-pyridon-3-carbonsäure-äthylester* (I), aus *Aminocrotonsäureäthylester*, *Malonsäurediäthylester*, Na u. A., 100°, 17 Std. (13,1%); 140—150°, 5 Std. im Bombenrohr (17%). — *6-Methyl-4-oxy-3-pyridon-3-carbonsäureamylester* (II), C₁₂H₁₇O₄N, analog vorst. mit Na u. *n-Amylalkohol*, Rückfluß, 4 Std., Kristalle aus A., F. 146—147° (43%). — *6-Methyl-4-oxy-2-pyridon-3-carbonsäureamid* (IV), aus II oder I in heißer konz. alkoh. Lsg. mit wss. NH₃. — *6-Methyl-5-nitro-4-oxy-2-pyridon-3-carbonsäure-n-amylester* (V), C₁₂H₁₆O₅N₂, aus II mit konz. H₂SO₄ u. HNO₃ (D. = 1,5) (4:1) bei 0°, dann in 20 Min. bei 40—50°, Kristalle aus 80%ig. Methanol, F. 201—202° (90%), unlösl. in W., lösl. in Methanol, A., *n*-Propanol u. Aceton, FeCl₃-Rk. rot. — *Dihydrojodid der 6-Methyl-5-amino-4-oxy-2-pyridon-3-carbonsäure*, C₇H₁₀O₄N₂J₂, durch Kochen von V mit 56%ig. HJ, F. 260°, lösl. in W., A., Aceton, Pyridin, unlösl. in Essigsäure, Essigester, Bzl., Chlf., FeCl₃-Rk. rot; gibt aus wss. Lsg. mit BaCO₃ halogenfreien Nd., F. >350°. — *6-Methyl-5-nitro-4-oxy-2-pyridon-3-carbonsäureamid* (VI), C₇H₇O₅N₃, aus V mit alkoh. NH₃, 12 Std., 100° (unter Druck) (96%), Nadeln aus W., F. 307—309° nach Eintauchen in das Heizbad bei 305°. — *6-Methyl-5-nitro-4-oxy-3-cyanpyridon-(2)* (VII), C₇H₅O₄N₃, aus VI mit POCl₃ unter Druck, 50 Min., 100°, Kristalle aus A., F. 253°. — *2-Methyl-3-nitro-4,6-dichlor-5-cyanpyridin* (VIII), C₇H₃O₂N₃Cl₂, aus VI analog vorst., 20 Std., Nadeln aus 50%ig. Methanol, F. 199—200°, lösl. in Essigester, Bzl., Aceton, A., unlösl. in W., (78%). — *2-Methyl-3-nitro-4,6-dijod-5-cyanpyridin*, C₇H₃O₂N₃J₂, durch Digerieren von VIII mit 56%ig. HJ eben

unterhalb des Kp., 15 Min., Nadeln aus Methanol, F. 209—211° (92,5%). — *2-Methyl-3-amino-4,6-dijod-5-cyanpyridin-monohydrat* (XI), C₇H₅N₃J₂ · H₂O, aus VIII durch Kochen mit unterphosphorigsäurehaltiger HJ, schwach gelbe Kristalle aus 50%ig. Methanol, lösl. in W., unlösl. in A. oder Essigsäure. — *Verbindung* C₇H₅N₃Cl (IX?), aus VIII durch Kochen mit Zn-Staub in Methanol (einige Min.), dann mit 2nH₂SO₄, 40 Min., gelbe Kristalle aus Methanol, F. 227°. — *2-Methyl-3-amino-4,6-dichlor-5-cyanpyridin* (X), C₇H₅N₃Cl₂, aus VIII mit PtO₂-H₂ in A. bei 2 at., Nadeln aus 50%ig. Methanol, F. 179—180°, unlösl. in W., lösl. in A., Aceton, Essigester, Ae. u. Essigsäure. — *6-Methyl-5-amino-4-oxy-2-pyridon-3-carbonsäure-n-amylolester* (XII), C₁₂H₁₅O₄N₂, aus V mit PtO₂-H₂ in absol. A. bei 2 at., schwachgelbe Nadeln, F. 154°, gibt beim Erhitzen über den F. unter Abspaltung von Amylalkohol ein klares, horniges Prod., *Pyriplastin* (XV), F. >360°, unlösl. in W. u. den üblichen organ. Lösungsm., lösl. in heißer konz. H₂SO₄ u. heißem wss. NH₃. — *2-Methyl-4,6-dichlor-5-cyanpyridin* (XIII), aus IV mit POCl₃, F. 101°. — *2-Methyl-4,6-dijod-5-cyanpyridin* (XIV), C₇H₅J₂N₂, aus XIII durch Kochen mit 56%ig. HJ, 5 Min., schwachgelbe Nadeln aus 80%ig. Essigsäure, F. 211—212° (91%), schwerlösl. in W., Aceton, A., leichtlösl. in Essigsäure u. Pyridin. — *6-Methyl-5-nitro-4-oxy-2-pyridon-3-carbonsäureäthylester* (III), C₉H₁₀N₂O₆, aus I mit H₂SO₄ + HNO₃ (D. 1,5) bei anfangs 0°, Kristalle aus A., F. 253° (Zers.) (86%). (J. Amer. chem. Soc. 69, 2571—74. Nov. 1947. Philadelphia, Pa., Cornell Univ., Baker Labor. of Chem. and Wylth Inst. of applied Biochem.) OFFE. 3231

C. O. Badgett und C. F. Woodward, Nicotinsäure. Verschiedene Ester. (Vgl. C. 1947, 198.) Folgende *Nicotinsäureester* wurden nach bekannten Verff. dargestellt: *Phenyl-*, C₁₂H₉O₂N, F. 74,2—75°; *Cyclohexyl-*, C₁₂H₁₅O₂N, Kp. 4,1 144,5°; *Isopropylidenglycerin-*, C₁₂H₁₅O₂N, F. 41,4—41,9°, Kp. 1,2 143—144°; *Glykoldi-*, C₁₄H₁₂O₄N₂, F. 126,7—127,1°; *α-Naphthyl-*, C₁₆H₁₁O₂N, F. 70,0—70,6°; *Pentaerythritetra-*, C₂₃H₂₄O₈N₄, F. 162—163°; *Inositolhexa-*, C₄₂H₃₀O₁₂N₆, F. 254,3—254,9°; *Glycerintris-*, C₂₁H₁₇O₆N₃, F. 87,6—87,8°; *α-Monomyristindi-*, C₂₉H₄₀O₈N₂, F. 58,6—59,2°. (J. Amer. chem. Soc. 69, 2907. Nov. 1947. Philadelphia, Pa., Eastern Reg. Res. Labor.) E. BECKER. 3231

P. K. Datta, Untersuchungen über die Reaktionen von Sulfonaziden mit Pyridin.
1. Mitt. *Salze und Derivate von Pyridinimin.* Bei der Rk. mit *p*-Acetylamino-benzolsulfonazid mit Pyridin entsteht *p*-Acetylamino-benzolsulfon-*N*-iminopyridin, welches sich hydrolysieren läßt zum *p*-Aminobenzolsulfon-*N*-iminopyridin, bzw. zu Sulfanilsäure u. *N*-Iminopyridin. Letztere Base, die in analoger Weise auch ausgehend vom *p*-Toluolsulfonazid erhalten werden kann, u. die selbst instabil ist, wurde in einige Salze u. Derivv. übergeführt. Sie wurde außerdem synthetisiert durch Kondensation von Monobenzoylglutacondialdehyd mit *p*-Toluolsulfonhydrazid u. Hydrolyse des Produktes.

Versuche: *p*-Acetylamino-benzolsulfon-*N*-iminopyridin, C₁₃H₁₃O₃N₂S, F. 234° (Zers., verd. Essigsäure), aus *p*-Acetylamino-benzolsulfonazid u. Pyridin, 30 Std. unter Rückfluß u. CO₂. — *p*-Aminobenzolsulfon-*N*-iminopyridin, C₁₁H₁₁O₂N₂S, F. 228,5° (A.), aus vorst. Verb. u. alkoh. HCl 24 Std. in der Kälte. Gelbe Kristalle. Läßt sich diazotieren u. mit alkal. β-Naphthol zu einem roten Farbstoff kuppeln. *Platinchloridderiv.*, C₁₁H₁₁O₂N₂S · H₂PtCl₆, F. 224°. — *N*-Iminopyridin, *Hydrochlorid*, aus vorst. Verb. u. konz. HCl, 5 Std. unter Rückfluß neben Sulfanilsäure; oder aus *p*-Toluolsulfonazid u. Pyridin, 30 Std. bei 130° unter CO₂ u. 12std. Erhitzen des entstehenden *p*-Toluolsulfon-*N*-iminopyridins, F. 210°, mit konz. HCl, 12 Std. bei 135°; oder aus Monobenzoylglutacondialdehyd u. *p*-Toluolsulfonhydrazid in Ae., 3 Tage in der Kälte, Rk. der dabei entstehenden Verb. C₁₉H₁₈O₄N₂S, gelbe Kristalle aus CH₃OH, mit alkoh. HCl, 3 Tage bei 45° u. Hydrolyse mit konz. HCl wie oben. Hygroskop. Nadeln, lösl. in CH₃OH u. A.; gibt mit Alkali Violettfärbung, mit alkal. Nitroprussid Rotfärbung. *Platinchloridderiv.*, C₁₀H₁₂N₄ · H₂PtCl₆, F. 237° (Zers., verd. HCl), gelbe Platten. *Perchlorat*, C₈H₆N₂ · HClO₄, F. 204° (A.), Violettfärbung mit Alkali, Rotfärbung mit alkal. Nitroprussid. *Pikrat*, C₁₁H₉O₇N₅, F. 149° (CH₃OH), orange Platten. *Freie Base*, aus dem Perchlorat u. alkoh. K₂CO₃, 12 Std. bei 0°. Violette, instabile Substanz. — *Pyridinperchlorat*, F. 232° (W.), aus vorst. Perchlorat u. KNO₂ in Ggw. von HClO₄ in W., 12 Std. in der Kälte. — *Piperidinperchlorat*, F. 129°, aus Iminopyridinhydrochlorid durch katalyt. Hydrierung in A. über 10%ig. Pd/C in Ggw. von Na-Acetat u. Zugabe von HClO₄. — *N⁴-Acetylsulfanilamid*, F. 219° (W.), aus *p*-Aminobenzolsulfon-*N*-iminopyridin durch katalyt. Hydrierung in Eisessig über 10%ig. Pd/C. (J. Indian chem. Soc. 24, 109—16. März. 1947. Dacca, Univ., Chem. Labor.) WALTER SIMON. 3231

Jesse W. Huff, Die Synthese des 1-Methyl-6-pyridon-3-carbonsäureamids aus Trigonellin. Die erhaltene Substanz erwies sich als ident. mit einem Stoffwechselprod. aus Nicotinsäureamid, das aus Menschenharn isoliert worden war.

Versuche: *1-Methyl-3-carboxy-pyridon-(6)* (I) aus Trigonellinsulfat, NaOH u. $K_3Fe(CN)_6$, weiße Nadeln, F. 240—241°. — *1-Methyl-6-pyridon-3-carbonsäureamid*, aus I mit $SOCl_2$ u. NH_4OH , F. 210—210,5° aus Wasser. (J. biol. Chemistry 171. 639—40. Dez. 1947. Glenolden, Pa., Sharp & Dohme, Inc.) E. BECKER. 3231

M. Q. Doja und Kailash Bihari Prasad, *Die Cyaninfarbstoffe der Pyridinreihe*. 5. Mitt. (4. vgl. J. Indian chem. Soc. 23. [1946.] 117.) Vff. kondensierten p-Dimethylamino- (I) u. p-Diäthylaminobenzaldehyd (II) mit α -, β - u. γ -Picolinmethojodid zu den entsprechenden *Styryl-Verbb.*, die sich im Gegensatz zu den anderen Cyaninfarbstoffen in sehr guten Ausbeuten bilden u. ein ausgezeichnetes Kristallisationsvermögen aufweisen. Diese Farbstoffe sind aber weder licht- noch waschecht u. werden durch verd. Mineralsäuren entfärbt. Die *meta-Verbb.* beider Reihen sind starke *Grünsensibilisatoren*. Neben den Absorptions- u. Sensibilisierungsspektren wurden noch die Fluoreszenzfarben der Körper in Tabellen angegeben.

Versuche: *2-[p-Dimethylaminostyryl]-pyridinmethojodid*, $C_{16}H_{19}N_2J$, F. 265°, rote Nadeln mit blauem Oberflächenglanz; dargestellt nach POPE u. MILLS (vgl. J. chem. Soc. 121. [1922.] 946); 82,9% (Ausbeute). — *3-[p-Dimethylaminostyryl]-pyridinmethojodid*, $C_{16}H_{19}N_2J$, F. 247°, dunkelbraune, kleine Nadeln mit schwachblauem Glanz aus Methanol; nach 5std. Erhitzen von β -Picolinmethojodid, I u. wenig Piperidin in absol. A.; 81,8%. — *4-[p-Dimethylaminostyryl]-pyridinmethojodid*, $C_{16}H_{19}N_2J$, F. 261,5°, hochrote, verfilzte Nadeln aus absol. Methanol mit schwachblauem Glanz; wie vorst. aus γ -Picolinmethojodid u. I nach 6 Std.; 76,1%. — *2-[p-Diäthylaminostyryl]-pyridinmethojodid*, $C_{18}H_{23}N_2J$, F. 240°, flache, hellviolette Nadeln mit leuchtend blauem Reflex; nach DOJA u. PRASAD (vgl. C. 1944. I. 427); 78,1%. — *3-[p-Diäthylaminostyryl]-pyridinmethojodid*, $C_{18}H_{23}N_2J$, F. 222°, unregelmäßige, hellbraune Nadeln mit grünem Glanz aus Methanol; aus β -Picolinmethojodid u. II nach 5 Std.; 83,5%. — *4-[p-Diäthylaminostyryl]-pyridinmethojodid*, $C_{18}H_{23}N_2J$, F. 232,5°, hellviolette, dicke Nadeln aus Methanol mit stark leuchtend blauem Glanz; aus γ -Picolinmethojodid u. II nach 5 Std.; 86,3%. (J. Indian chem. Soc. 24. 301—06. Aug. 1947. Patna, Science Coll., Chem. Labor.) KÜHNEL. 3231

Charles Hoffmann, *6-Chlor-8-oxychinolin und Derivate*. *6-Chlor-8-oxychinolin* (I) wurde abweichend von andren Verff. (DRP. 455386 [1928], MAZONSKI u. Mitarbeitern, C. 1937. I. 3141) nach SKRAUP aus 3-Chlor-6-aminophenol (II) bzw. dessen Diacetylderiv. dargestellt. Der früher dafür angegebene F. 124° (statt F. 144°) kommt offenbar der isomeren 5-Chlorverb. zu. *6-Chlor-7-jod-8-oxychinolin-5-sulfonsäure* (IV) aus *6-Chlor-8-oxychinolin-5-sulfonsäure* (III) existiert in 2 Formen; das innere Salz, gelb u. wenig lösl. in W., geht mit Mineralsäuren in die farblose freie Säure über. Trocken aufbewahrt, färbt sie sich wieder gelb. IV u. 5.7-Dijod-6-chlor-8-oxychinolin (V) stellen die 6-Chlorderiv. des Yatrens u. Diodochins dar u. sollen daher auf amöbicide Wrkg. geprüft werden. Die große Ähnlichkeit der entsprechenden Verb. verweist die Sulfo-Gruppe auch bei III in die 5-Stellung.

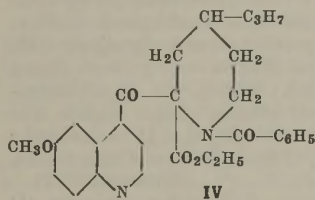
Versuche: *6-Chlor-8-oxychinolin* (I), C_9H_6ONCl , aus 3-Chlor-6-aminophenol (II) oder seinem Acetylderiv., Ausbeute 50%, feine weiße Nadeln aus A., F. 144°, Aussehen u. Geruch wie 8-Oxychinolin, leicht sublimierbar, mit $FeCl_3$ blaugrün. — *Neutrales Sulfat*, $[C_9H_6ONCl]_2 \cdot H_2SO_4$, aus I mit 5%ig. Oleum, blaßgelbe Kristalle, F. >200° in W. löslich. — *6-Chlor-8-oxychinolin-5-sulfonsäure* (III), $C_9H_6O_3NClS$, aus I mit 10%ig. Oleum 1 $\frac{1}{4}$ Std. bei 75°; feine Nadeln aus W., F. >200°, lösl. in warmem Wasser. — *6-Chlor-7-jod-8-oxychinolin-5-sulfonsäure* (IV), $C_9H_5O_3NClJS$, aus III in ammoniakal. Lsg. mit J über das Ammoniumsalz; feine gelbe Nadeln aus W., in W. schwer löslich. — *5.7-Dijod-6-chlor-8-oxychinolin* (V), $C_9H_4ONClJ_2$, aus I mit ClJ in Eisessig; feine Nadeln aus Eisessig, F. 168—169°, aus Aceton, F. 171—173°. (Bull. Soc. chim. France, Mém. [5] 14. 969—71. Nov./Dez. 1947.) SCHULENBURG. 3231

Buu-Hoi und René Royer, *Ketonderivate des Dibenzyls*. Dibenzyl reagiert in Ggw. von $AlCl_3$ mit 1 Mol. eines aliph. Säurechlorids unter Bldg. von 4-Acylbenzylderiv., mit 2 Moll. eines aliph. Säurechlorids unter Bldg. von 4.4'-Diacylbenzylderivaten. Diese Prodd. reagieren mit Isatin nach FRITZINGER unter Bldg. von Cinchoninsäurederiv., deren Decarboxylierung zu den entsprechenden substituierten Chinolinderiv. führt. 4-Acetyl-(I)- u. 4-Propionyl-(II)-dibenzyl haben am Kaninchen keine Progesteronwirkung.

Versuche: *4-Acetyldibenzyl* (I), $C_{16}H_{16}O$, F. 69° (Nadeln aus A.), Kp.₁₁ 204—205° aus je 1 Mol I u. CH_3COCl in CS_2 , in Ggw. von $AlCl_3$. *Oxim*, $C_{16}H_{17}ON$, F. 139° (Nadeln aus 50%ig. A.). — *4.4'-Diacetyldibenzyl* (Ia), F. 166° (Nadeln aus A.-Bzl.), Kp.₁₁ 240°. — *4-Propionyldibenzyl* (II), $C_{17}H_{18}O$, F. 63° (Blättchen aus A.), Kp.₁₁ 217—218°. *Oxim*, $C_{17}H_{19}ON$, F. 99° (Nadeln aus wss. A.). — *4.4'-Dipropionyldibenzyl* (IIa), $C_{20}H_{22}O_2$, F. 108° (Prismen aus A.-Bzl.). *Dioxim*, $C_{20}H_{24}O_2N_2$, F. 191—192° (Nadeln aus A.-Bzl.).

— 4-*n*-Butyryldibenzyl (III), C₁₈H₂₀O, F. 31° (Nadeln aus PAe.), Kp.₁₀ 225—227°. Oxim, C₁₈H₂₁ON, F. 94° (prismat. Nadeln aus wss. A.). — 4,4'-Di-*n*-butyryldibenzyl, C₂₂H₂₆O₂, F. 93° (Blättchen aus A.), Kp.₁₀ 270—275°. — 2-Dibenzylcinchoninsäure, C₂₄H₁₉O₂N, F. 230—231° (Nadeln aus A.), durch 12std. Erhitzen von I + Isatin in Ggw. von KOH in Alkohol. — 2-Dibenzylchinolin, C₂₃H₁₉N, F. 122° (Nadeln aus Bzl.-A.), durch Erhitzen vorst. Verb. über den F. im Vakuum. Pikrat, F. 166° (gelbe Nadeln aus A.-Bzl.). — 2,2'-Dibenzyl-bis-cinchoninsäure, C₃₄H₂₄O₄N₂, F. >325°, durch 18std. Erhitzen von Ia + Isatin + KOH in Alkohol. — 2,2'-Dibenzyl-bis-chinolin, C₃₂H₂₄N₂, F. 221° (Nadeln aus Bzl.). — 2-Dibenzyl-3-methylcinchoninsäure, C₂₅H₂₁O₂N, F. 279 bis 280° (Nadeln aus Eisessig), aus II. — 2-Dibenzyl-3-methylchinolin, schwach gelbes Öl. Pikrat, C₂₄H₂₁N·C₆H₅O₇N₃, F. 220—222° (Zers.), gelbe Nadeln aus Alkohol. — 2,2'-Dibenzyl-3,3'-dimethyl-bis-cinchoninsäure, C₃₆H₂₈O₄N₂, aus IIa. — 2,2'-Dibenzyl-3,3'-dimethylbischinolin, C₃₄H₂₈N₂, F. 211—212° (Bzl.). — 2-Dibenzyl-3-äthylcinchoninsäure, C₂₆H₂₅O₂N, F. 237° (Nadeln aus A.), mit schlechter Ausbeute aus III. (Bull. Soc. chim. France, Mém. [5] 14. 820—24. Sept./Okt. 1947. Paris, École Polytechnique, Labor. de Chim. organ.) K. F. MÜLLER. 3231

T. S. Work, *Synthese von Nichidin-Abkömmlingen mit Antimalaria-Wirkung*. 3. Mitt. Eine weitere Synthese des Dihydro-*x*-nichidins. (2. vgl. C. 1946. II. 1091.) Chininsäurechlorid (I) wurde mit Hilfe von Triphenylmethyl-Na (II) mit *N*-Benzoyl-4-*n*-propylpiperidincarbonensäure-(2)-äthylester (III) zum Ketoester (IV) kondensiert, aus dem nach Verseifung, Decarboxylierung u. katalyt. Hydrierung das Dihydro-*x*-nichidin (V) in sehr schlechter Ausbeute erhalten wurde. Zur Synth. von III wurde *N*-Benzoyl-4-*n*-propylpiperidin (VI) durch v. BRAUNSCHE Spaltung mit PCl₅ in *N*-Benzoyl-3-[2-chloräthyl]-hexylamin (VII) übergeführt. In diesem wurde das Cl durch CN ersetzt u. dann das Nitril zur Säure verseift. Diese wurde in α -Stellung bromiert u. nach Entfernung der Benzoylgruppe zur 4-*n*-Propylpiperidincarbonensäure-(2) (VIII) cyclisiert. Sie wurde als Äthylester (IX) isoliert. — Da die geringe Ausbeute an V auf Zers. während der



Abspaltung der Benzoylgruppe zurückgeführt wurde, versuchte Vf., diese Benzoylgruppe durch eine Benzylgruppe zu ersetzen u. gleichzeitig mit der Red. der Ketogruppe (in IV) durch katalyt. Hydrierung abzuspalten. — 2-[2-Phenoxyäthyl]-valeraldehyd (X) ließ sich leicht mit Malonsäure (XI) zur Säure C₉H₉O—CH₂—CH₂—CH(C₃H₇)—CH=C(CO₂H)₂ kondensieren, die leicht CO₂ abspaltete u. durch katalyt. Hydrierung die 3-[2-Phenoxyäthyl]-hexancarbonsäure-(1) (XII) gab. In dieser wurde die Phenoxygruppe mittels HBr durch Br ersetzt u. darauf nach VOLHARD bromiert, so daß die 1-Brom-3-[2-bromäthyl]-hexancarbonsäure-(1) (XIII) entstand. Durch Benzylamin (XIV) ließ sich XIII zur *N*-Benzyl-4-*n*-propylpiperidincarbonensäure-(2) (XV) cyclisieren. Aus dem Ester von XV ließ sich die Benzylgruppe durch katalyt. Hydrierung (PtO₂) leicht abspalten. Trotzdem brachte bei der Synth. von IV bzw. V der Ersatz von III durch den Ester von XV nicht den erhofften Erfolg.

Versuche: 4-*n*-Propylpiperidin wurde mit Benzoylchlorid u. NaOH unterhalb 40° übergeführt in: *N*-Benzoyl-4-*n*-propylpiperidin (VI), C₁₅H₂₁ON, Kp._{0,8} 164—168°. — 94 g VI wurden mit 78 g PCl₅ vermischt u. durch vorsichtiges Erwärmen zur Rk. gebracht; 45 Min. Rückflüßerhitzen; nach Zers. mit Eis wurde mit NaOH bis zur schwach kongosauren Rk. abgestumpft u. zur Entfernung flüchtiger Nebenprod. mit W.-Dampf behandelt. Das mittels Ae. isolierte ölige VII wurde roh mit 90 g KCN in 250 cm³ 75%lg. A. 14 Std. gekocht. Nach Verdampfen des A. wurde mit Ae. aufgearbeitet; 67 g 3-[2-Benzamidoäthyl]-hexylcyanid, C₁₆H₂₂ON₂, Kp._{0,7} 224—226°. Dieses (67 g) wurde in 350 cm³ A. gelöst, der mit HCl gesätt. u. dann 6 Std. gekocht wurde. Nach Dest. des A. wurde der Rückstand mit W. verd. u. ausgeäthert; 50 g 3-[2-Benzamidoäthyl]-hexancarbonsäure-(1)-äthylester (XVI), C₁₈H₂₇O₃N, Kp._{0,7} 214—216°. — 12 g XVI wurden mit 2,6 g KOH in 50 cm³ 60%lg. Methanol bei 40° verseift. Die rohe Säure, ein farbloses Harz, wurde über P₂O₅ getrocknet u. im Gemisch mit 1,43 g rotem P langsam mit 22,1 g Br₂ versetzt. Nach 30 Min. Erhitzen auf 100° wurde auf Eis gegossen. Die 1-Brom-3-[2-benzamidoäthyl]-hexancarbonsäure-(1) wurde mit 25 cm³ konz. HCl 18 Std. im Bombenrohr auf 150° erhitzt. Nach Verdünnen mit W. u. Entfernen der Benzoensäure durch Ae. wurde die 1-Brom-3-[2-aminoäthyl]-hexancarbonsäure-(1) durch Einengen isoliert, getrocknet u. mit A. u. HCl-Gas verestert. Dann verdampfte man den sauren A. im Vakuum u. fügte überschüssiges NaHCO₃ u. Ae. hinzu. Zwecks Ringschließung wurde 1 Std. geschüttelt, der Ae. getrocknet u. destilliert: 3,3 g IX, Kp.₁₃ 144—148°. — IX gab 3,2 g III, C₁₈H₂₅O₃N, Kp.₁ 190—194°. — Eine

Lsg. von 3,2 g III in Anisol (XVII) wurde mit 1 Äquivalent II in Ae. unter N₂ behandelt, bis die Farbe verschwunden war. Dann wurde eine Lsg. von 2,3 g I in 10 cm³ XVII zugefügt, der Ae. abdest. u. 4 Std. unter N₂ gekocht. Darauf löste man nach Evakuieren des XVII den Rückstand in konz. HCl u. befreite ihn durch Ae. von Triphenylmethan. Die salzsaure Lsg. wurde mit dem gleichen Vol. W. verd. u. 4 Std. gekocht. Nach Entfernung von Benzoesäure durch Ae. wurde über Kohle filtriert u. das Filtrat unterhalb 60° eingedampft. Den Rückstand löste man in Methanol u. hydrierte ihn mittels Pd-Kohle. Das Filtrat vom Katalysator wurde eingeeignet u. mit Soda alkal. gemacht. Aus dem Chlf.-Extrakt ließ sich etwas krist. V-Hydrobromid (F. 224°) gewinnen, das mit einem auf andere Weise hergestellten Präp. (F. 229°) keine F.-Erniedrigung gab. — Eine Lsg. von 9,5 g XI, 18,5 g X u. 0,5 g Piperidin in 40 cm³ Pyridin wurde nach 3std. Stehen 2 Std. auf dem W.-Bade erhitzt u. dann 30 Min. unter Rückfluß gekocht. Nach Einengen im Vakuum wurde mit W. verd. u. überschüssige Soda zugegeben: 11 g X wurden durch Ausäthern zurückgewonnen u. die Säure mit HCl ausgefällt. Nach Dest. u. Decarboxylieren 8,6 g ungesätt. Monocarbonsäure, Kp._{0,7} 178—180°, die in 2nNa₂CO₃ gelöst u. mit Pd-SrCO₃-Katalysator hydriert wurde. 6,3 g XII, C₁₅H₂₂O₃, Kp.₁ 186—188°. S-Benzylthiuroniumsalz von XII, C₁₅H₂₂O₃·C₈H₁₁N₂S, F. 117° (aus Aceton). Äthylester von XII, C₁₇H₂₆O₃, Kp.₁₂ 204°. — 50 g XII wurden in einem Gemisch von 200 cm³ HBr (1,7) u. 560 cm³ Eisessig 7 Std. rückflußerhitzt. Nach Einengen im Vakuum wurde mit W. verd. u. die ̢-[2-Bromäthyl]-hexancarbonsäure-(I) (XVIII) durch viel HCl gefällt; 32 g C₆H₇O₂Br, Kp.₃ 164—168°. — In ein Gemisch von 32 g XVIII u. 0,5 g PBr₃ wurden langsam 31,5 g Br unter Rühren eingetropft. Nach 15std. Erwärmen auf 75° wurde 10 Min. auf 110° erhitzt u. destilliert. Die Fraktion vom Kp.₃ 180—190° wurde weiter verarbeitet: 46 g XIII, C₉H₁₆O₂Br₂, Kp._{0,6} 144—146°. — Die mit Eis gekühlte Lsg. von 40 g XIII in 40 cm³ Methanol (XIX) wurde langsam mit 40 g XIV in 40 cm³ XIX vermischt. Nach 3 Std. bei 0° u. 24 Std. bei Zimmertemp. wurde 3 Std. auf 90° erhitzt. Nach Abdest. des XIX wurde der Rückstand mit Ae. u. sehr verd. NaOH geschüttelt. Aus der alkal. Lsg. wurde durch viel 50%ig. NaOH das Na-Salz von XV abgeschieden. Es wurde abgetrennt u. mit Butanol extrahiert. Dessen Verdampfungsrückstand wurde mit A. u. HCl verestert: 9,4 g Äthylester von XV, C₁₃H₂₇O₂N, Kp.₁ 174—175°. — Hiervon wurden 6 g in 50 cm³ Eisessig (XX) bei 70° mittels PtO₂ nach ADAMS hydriert (6 Std.). Nach Evakuieren des XX wurde der 4-n-Propylpiperidincarbonsäure-(2)-äthylester, C₁₁H₂₁O₂N, durch gesätt. Na₂CO₃-Lsg. abgeschieden u. fraktioniert; Kp.₁₃ 140—142°. (J. chem. Soc. [London] 1947. 222—24. Febr. London, Nat. Inst. for Med. Res.) LEHMSTEDT. 3231

Antonin Jindra, Kondensation von o-Tolidin mit Chinolinsäureanhydrid. Vf. untersuchte die Entstehung von Kondensationsprodd. aus Chinolinsäureanhydrid (I) u. einigen Diaminodiphenylen unter verschiedenen Bedingungen. Nachst. Verb. wurden dargestellt u. durch ihre Derivv. charakterisiert: Chinolinsäure-p-aminoditolyamid (II), Dichinolinyltolidin (III), Nicotinyltolidin (IV), Chinolinsäure-p-aminodiphenylamid (V), Dichinolinybenzidin (VI) u. Nicotinybenzidin (VII).

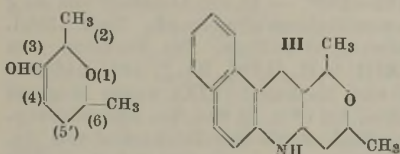
Versuche: Chinolinsäureanhydrid (I), F. 134°, aus 8-Oxychinolin durch tropfenweises Versetzen mit HNO₃ (D. 1,4) unter Köhlen, 8std. Erhitzen am Wasserbad, Versetzen mit HNO₃ u. kurzes Erhitzen; nach Zugabe weiterer HNO₃ wurde 8 Std. erhitzt, zur Kristallisation eingeeignet, abgesaugt, mit kalter 30%ig. HNO₃ u. wenig Eiswasser nachgewaschen, getrocknet, mit Acetanhydrid zuerst bis zur Lsg. u. dann noch 1 Std. weiter gekocht. — Chinolinsäure-p-aminoditolyamid (II), C₂₁H₁₉O₃N₃, F. 230° (Zers.), gelbes Pulver aus Nitrobenzol, durch Istd. gelindes Erhitzen von o-Tolidin (VIII) mit I in Eisessig, Abkühlen, Absaugen u. Nachwaschen mit Eisessig u. warmem Alkohol. Diacetylderiv., C₂₅H₂₁O₄N₃, F. 385—388° (Zers.), aus W. Schuppen. Formylderiv., C₂₂H₁₇O₃N₃, F. 245—247°, aus A. hellbeiges mikrokristallines Pulver. — Dichinolinyltolidin (III), C₂₈H₁₈O₄N₄, F. 253° (hellgraue Kristalle mit gelblichem Stich aus Nitrobenzol), aus I u. VIII in Eisessig durch 6std. gelindes Erhitzen, 2std. Kochen u. Gießen in Wasser. — Nicotinyltolidin (IV), C₂₀H₁₉ON₃, F. 245—248°, hellbraune Kristalle aus Nitrobenzol, aus I u. VIII durch 2 std. Schmelzen bei 170°, Pulverisieren der abgekühlten Schmelze u. Kristallisieren. Diacetylderiv., C₂₄H₂₃O₃N₃, F. 310° (Zers.), braunes, pulveriges Prod., das durch Waschen mit heißem A. gereinigt wurde. — Chinolinsäure-p-aminodiphenylamid (V), C₁₉H₁₅O₃N₃, F. 417—422° (Zers.), hellgelbes Pulver, analog II aus I u. Benzidin (IX). Diacetylderiv., C₂₃H₁₇O₄N₃, gelbbraunes, bis 430° nicht vollkommen schmelzendes Pulver. Formylderiv., C₂₀H₁₃O₃N₃, F. 245—249°, aus A. gelbgraues, mikrokristallines Pulver. — Dichinolinybenzidin (VI), C₂₆H₁₄O₄N₄, F. 339°, graubraunes Pulver durch Auskochen der rohen Verb. mit A., analog III aus I u. IX. — Nicotinybenzidin (VII), C₁₈H₁₅ON₃, F. 360°, kaffeebraunes, mikrokristallines Prod., analog IV aus I u. IX. Acetylderiv., C₂₀H₁₇O₂N₃, hellbraunes Pulver, das durch

Auskochen mit A. gereinigt wurde. (Chem. Listy Vědu Průmysl 41. 221—24. Okt. 1947. Praha, Karlova univ., Úst. pro chem. farmaceut.) K. HEJNO/Prag. 3231

T. N. Ghosh, *Chinolinderivate*. 14. Mitt. (13. vgl. BANERJEE und Mitarbeiter. J. Indian chem. Soc. 23. [1946.] 229.) Es wird die Darst. von *8-Äthoxychinolin-5-amidin* (I) beschrieben aus der 5-Amino- über die 5-Cyanverb., die über das Iminoätherhydrochlorid in I übergeführt wurde.

Versuche: *5-Nitro-8-äthoxychinolin*, F. 127—128°; aus 8-Äthoxychinolin mit rauchender HNO₃ (D. 1,52); aus A. hellgelbe Nadeln. — *5-Amino-8-äthoxychinolin* (II), F. 114°; aus vorst. Verb. (30 g) durch Red. mit Fe/HCl in der Hitze; gelbe Platten aus W.; 16 g [Ausbeute]. — *8-Oxychinolin*, aus 8-oxychinolin-5-sulfonsaurem K u. KCN, 4 Std. 250°. — *5-Cyan-8-äthoxychinolin*, C₁₂H₁₀ON₂, F. 129—130°; aus 35 g II nach SANDMEYER; dünne Nadeln; 14 g. *Pikrat*, F. 172—173°; aus A. gelbe Nadeln. — *8-Äthoxychinolin-5-amidin* (I), C₁₂H₁₃ON₃, F. 260—262°; aus vorst. Verb. (3 g) in absol. A./Ae. mit HCl-Gas unter Eiskühlung entsteht bei 14tägigem Stehen das 5-Iminoätherhydrochlorid, das abfiltriert u. mit alkoh. NH₃ beim Stehen (20°) in I übergeht; rechteckige Platten aus wss. A.; 0,8 g. (J. Indian chem. Soc. 24. 310—12. Aug. 1947. Calcutta, Bengal Immunity Res. Labor.) GOEBEL. 3231

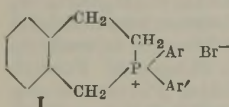
Jean Jacques, *Benzochinolinderivate aus dimerem Crotonaldehyd*. In Fortsetzung früherer Arbeiten (C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 218. [1944.] 202; Ann. Chimie 20. [1945.] 322) wurde die zu Chinolinen u. Tetrahydrochinolinen mit ankondensiertem Tetrahydropyranring führende Kondensation von I analog mit β-Naphthylamin vorgenommen u. lieferte mit 2 Moll. Base zunächst II u. daraus durch Ringschluß III u. IV, offenbar durch Disproportionierung einer dihydrierten Durchgangsverbindung. III zeigt, wie β-Naphthylamin u. seine N-Deriv., in Lsg. starke blauviolette Fluoreszenz, die bei IV fehlt.



Die gute Übereinstimmung der UV-Absorptionsspektren (nach HARTLEY) von III mit Naphthalin u. von IV mit Phenanthren bestätigt die angegebene Konstitution.

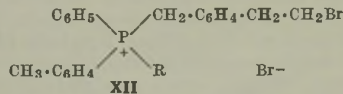
Versuche: *3-β-Naphthyliminomethyl-4-β-naphthylamino-2,6-epoxyheptan* (II), C₂₈H₂₈ON₂, aus β-Naphthylamin u. dimerem Crotonaldehyd (I), verfilzte Nadelchen aus viel Toluol, F. 290°, sublimiert ab 250°; in den meisten Lösungsm. schwer löslich. Daraus durch Kochen mit H₂SO₄ Ringschluß unter Bldg. von *3'-Oxo-2',4'-dimethyl-2,3-tetramethylen-5,6-benzotetrahydrochinolin* (III), C₁₈H₂₁ON, Nadelchen aus A., F. 183—184°. Herst. des Pikrats u. Acetyl- oder Benzoylderiv. gelang nicht, *Hydrochlorid* schwer lösl., *Nitrosoverb.*, C₁₈H₂₀O₂N₂, schöne zeisiggelbe Schuppen aus Aceton mit W., F. 173°. — Aus den Mutterlaugen von III über das Pikrat: *3'-Oxo-2',4'-dimethyl-2,3-tetramethylen-5,6-benzochinolin*, C₁₈H₁₇ON, kurze Prismen aus Methanol, F. 163—164°; *Pikrat*, schwer lösl. goldgelbe Schuppen, F. 250° (Zers.); *Hydrochlorid* in W. oder A. leicht löslich. (Bull. Soc. chim. France, Mém. [5] 14. 996—98. Nov./Dez. 1947.) SCHULENBURG. 3231

Frederick G. Holliman und Frederick G. Mann, *Die Stereochemie organischer Phosphorderivate*. 2. Mitt. *Die Synthese von 2,2-disubstituierten 1.2.3.4-Tetrahydroisospholinoliniumsalzen und die optische Zerlegung von 2-Phenyl-2-p-oxyphenyl-1.2.3.4-tetrahydroisospholinoliniumbromid*. Eine allgemeine Darst.-Meth. für 2,2-disubstituierte 1.2.3.4-Tetrahydroisospholinoliniumsalze (I) sowie die erstmalige Gewinnung eines opt.-akt. quaternären Phosphoniumsalzes werden beschrieben. Ausgangsprod. für die Synth. von I ist der *o-Brombenzylmethyläther* (II), C₈H₉OBr, der aus *o-Brombenzylbromid* u. einer Lsg. von Na in CH₃OH dargestellt wird. Kp.₁₈ 106—107°; (Ausbeute) 90%. — *o-2-Oxyäthyl-*



benzylmethyläther (III), C₁₀H₁₄O₂. Die durch Einw. von II (im Gemisch mit Äthylbromid) auf aktivierte Mg-Späne in trockenem Ae. erhaltene GRIGNARD-Verb. wird in der Kälte mit Äthylenoxid versetzt u. in üblicher Weise aufgearbeitet, Kp.₁₄ 152—154°. Zur Charakterisierung wurde III mit Phenylisocyanat in das *2-o-Methoxymethylphenyläthyl-N-phenylcarbamate*, C₁₇H₁₉O₂N, übergeführt, Kristalle aus PAe., F. 64—65°. — Die nächste Stufe ist die Darst. von *o-2-Chloräthylbenzylmethyläther* (IV), C₁₀H₁₃OCl, durch Kochen von III mit Thionylchlorid in trockenem Pyridin u. Chlf., Kp.₁₄ 131°. — Aus IV wird sodann (im Gemisch mit Äthylbromid) bei der Einw. auf Mg in Ae. die zu erwartende GRIGNARD-Verb. (V) gewonnen, was sich durch ihre Umsetzung mit festem CO₂ zur *β-o-Methoxymethylphenylpropionsäure*, C₁₁H₁₄O₃, beweisen läßt; aus PAe. Kristalle, F. 77—78°. — Die GRIGNARD-Verb. V kann nun mit dem gewünschten *Diarylchlorphosphin* reagieren u. ergibt ein entsprechendes tert. Phosphin.

Dieses wird durch Kochen mit HBr + Eisessig in die Verb. vom Typ I übergeführt, wobei in einem Arbeitsgang Spaltung der Äthergruppe, Veresterung u. Ringschluß vollzogen werden. — *Phenyl-p-bromphenyl-2-[o-methoxymethylphenyl]-äthylphosphin* (VI), C₂₂H₂₂OBrP. In Ae. gelöstes *Phenyl-p-bromphenylchlorphosphin* wurde unter N₂ zu der Lsg. V gegeben. Nach 3std. Kochen Hydrolyse mit NH₄Cl-Lsg., viscoses Öl, Kp._{0,1} 214—216°; 59%. *Jodmethylat*, C₂₃H₂₆OBrJP, aus VI u. CH₃J, aus A. Kristalle, F. 167—168°. — *2-Phenyl-2-p-bromphenyl-1.2.3.4-tetrahydroisophosphinolumbromid* (VII), C₂₁H₁₆BrP, Durchleiten eines HBr-Stromes durch eine Lsg. von VI in HBr + Eisessig bei 120° (2 Std.) u. anschließend Abdest. der Lösungsm. aus A. Kristalle, F. 125—130°. Umkristallisieren aus alkoh. Essigester gab das Bromid, Kristalle, F. 137—139°, sowie in Form einer viscosen Fl., die nach dem Erstarren F. 218—221° zeigte. Wiederholtes Umkristallisieren ändert an diesem Verh. nichts. *Pikrat*, C₂₇H₂₁O₇N₃BrP, aus VII u. Na-Pikrat in heißer wss. Lsg., längliche gelbe Platten, F. 186—187°. — *Phenyl-p-anisyl-2-[o-methoxymethylphenyl]-äthylphosphin* (VIII), C₂₃H₂₅O₂P. Die Darst. erfolgte analog der von VI mit *Phenyl-p-anisylchlorphosphin*, Kp._{0,05} 208°; 65%. *Jodmethylat*, C₂₄H₂₈O₂JP, aus VIII + CH₃J in Ae., aus A. Kristalle, F. 120,5—121°. — *2-Phenyl-2-p-oxyphenyl-1.2.3.4-tetrahydroisophosphinoliniumbromid* (IX), C₂₁H₃₀OBrP. Die Darst. erfolgte analog der von VII, jedoch mit 5std. Erhitzen, aus Methanol Kristalle, F. 287—287,5°; 75%. — *2-Phenyl-2-p-acetoxyphenyl-1.2.3.4-tetrahydroisophosphinoliniumbromid*, C₂₃H₃₂O₂BrP, durch Kochen einer Lsg. von IX in Pyridin mit Essigsäureanhydrid; aus alkoh. Essigester Kristalle, F. 100—103°, die an der Luft Fl. abgeben (Analyse nach Trocknen bei 80°/1 mm). — *d-IX-d-Camphersulfonat* (X), C₃₁H₃₅O₅SP, aus dem Ag-Salz der d-Camphersulfonsäure u. IX in CH₃OH; aus A. + Essigester Kristalle, F. 174—175°, [α]_D¹⁷ +0,81°. — *d-IX*, C₂₁H₂₆OBrP, durch Einw. von CaBr₂ auf X in A. bei 0°, Kristalle, F. 268—270° (Erweichen bei 263°), [α]_D¹⁷ +0,34°. (Über die Rotationsdispersion im sichtbaren Spektrum vgl. Original.) — Verss., die Darst. von X zu wiederholen oder l-IX zu erhalten, schlugen fehl, da die Löslichkeit der Teilracemate geringer ist als die der opt. reinen Formen. Die Spaltung der nachstehend aufgeführten d- bzw. l-Camphersulfonate mit CaBr₂ ergab stets inakt. Bromid IX. — *dl-IX-d-Bromcamphersulfonat*, C₃₁H₃₄O₅BrSP, aus dem Ag-Salz der d-Bromcamphersulfonsäure u. IX in CH₃OH, aus A. + Essigester Kristalle, F. 145—152°. — *dl-IX-d-Camphersulfonat*, C₃₁H₃₆O₅SP, Kristalle, F. 153—158°. — *IX-l-Camphersulfonat*, C₃₁H₃₅O₅SP, durch Zurückverwandlung der aus der Mutterlauge von X gewonnenen Kristalle mit CaBr₂ in das Bromid IX u. Überführung desselben in obige Verbindung. Aus A. + Essigester Kristalle, F. 170—172°. — *VII-d-Camphersulfonat*, C₃₁H₃₄O₄BrSP, Kristalle, F. 206—212°. — Verss. zur Darst. anderer *Tetrahydroisophosphinolinium-verb.* analog der entsprechenden As-Verbb. mit Hilfe von o-2-Bromäthylbenzylbromid (XI) (vgl. HOLLIMAN u. MANN, C. 1943. II. 519 u. C. 1945. II. 486) gaben zu geringe Ausbeuten bzw. schlugen fehl. — *2-p-Tolyl-2-p-chlorphenacyl-1.2.3.4-tetrahydroisophosphinoliniumbromid*, C₂₄H₂₃OClBrP, durch Behandlung von XI u. p-Tolyldichlorphosphin in absol. Ae. + Essigester mit Na, Dest. des entstandenen Phosphins (Kp._{0,1} 150—180°) u. Umsetzung desselben mit p-Chlorphenacylbromid in Bzl., Ausfällung aus alkoh. Lsg. mit Ae., F. 227—230°. Als Nebenprod. entstand o-Äthyltoluol. — Die aus XI (im Gemisch mit Äthylbromid) dargestellte GRIGNARD-Verb. ergab bei der Rk. mit festem CO₂ nicht die erwartete β-o-Carboxymethylphenylpropionsäure, sondern eine Säure C₂₀H₂₂O₄, aus Essigester mikrokrist. Verb., F. 198—200,5°, neben o-Äthylphenyllessigsäure, C₁₀H₁₂O₂, aus W. sowie PAe. Kristalle, F. 85—86°. — Die Umsetzung von XI mit Phenyl-p-tolyläthylphosphin in Ae. führte zu einem *Phosphinolumbromid* (XII, R = C₂H₅), C₂₄H₂₇Br₂P, F. 146—148° (Erweichen bei 143°). Die therm. Zers. gab nicht den erwarteten Ringschluß. Das Gleiche gilt für die *Methyl-Verb.* (XII, R = CH₃), C₂₃H₂₅Br₂P, aus A. + Ae. Kristalle, F. 185—186°. (J. chem. Soc. [London] 1947. 1634—42. Dez. Cambridge, Univ., Chem. Labor.)



HENKEL. 3241

Tommaso Ajello und Alfredo Miraglia, *Umwandlung von Pyrrolverbindungen in Derivate des Pyridazins*. Die Rk. von 2,5-Dimethyl-3-isonitrosopyrrol (I) mit Hydrazinhydrochlorid (II) liefert 3,6-Dimethyl-4-isonitrosodihydropyridazin (III), das erste bekannte Pyridazinderiv. mit einer an ein C-Atom gebundenen extranuclearen N-Funktion. Die Rk. verläuft über Öffnung des Pyrrolringes unter Freiwerden von NH₃ zu Isonitrosoacetonylaceton u. dessen Weiterk. mit Hydrazin unter H₂O-Abspaltung. Nitrose Gase hydrolysieren die Isonitrosogruppe von III zur Ketogruppierung u. führen gleichzeitig am Imin-N eine N^orosogruppe ein. Mit NH₃ gehen 2 Moll. III in Ggw. von O₂ eine Kondensation unter H₂O-Abspaltung ein, deren Prod. vermutlich eine

Azogruppe enthält. Die Verallgemeinerung der Rk. von I zu III erscheint zur Darst. von Pyridazinderiv. aussichtsreich. Die Mechanismen der früher beschriebenen Rkk. der β -Isonitrosopyrrole u. speziell von I mit Mineralsäuren, Semicarbazidhydrochlorid bzw. Hydroxylaminhydrochlorid (vgl. Gazz. chim. ital. 65. [1935.] 176; C. 1937. II. 224 u. C. 1938. I. 3470) werden im Zusammenhang mit der obigen Rk. diskutiert.

Versuche: 3.6-Dimethyl-4-isonitrosodihydropyridazin (III), $C_8H_9ON_3$, F. 228—230°, aus dem Hydrochlorid mit $NaHCO_3$; gelbliche Schuppen aus A.; Hydrochlorid, $C_8H_9ON_3 \cdot HCl$, F. 238—240° (A.), durch Eingießen einer konz. wss. Lsg. des Na-Salzes von 2.5-Dimethyl-3-isonitrosopyrrol in eine solche von Hydrazinhydrochlorid, Eindampfen im Vakuum u. Extraktion des Rückstandes mit A.; Diacetylderiv., $C_8H_9ON_3 \cdot (COCH_3)_2$, F. 142°, Nadeln aus A.; Dibenzoylderiv., $C_8H_9ON_3 \cdot (COC_6H_5)_2$, F. 160°, Blättchen aus Alkohol. — 1-Nitroso-3.6-dimethylpyridazinon-(5) (?), $C_8H_9O_2N_3$, F. 238°, aus III in wss. Lsg. durch Einw. nitroser Gase unter Eiskühlung; Schuppen aus Essigester. — Verb. $C_{12}H_{18}ON_3$, F. 250°, aus III u. NH_3 in wss. Lsg. bei Raumtemp. (4—5 Tage); weiche orangefarbene Nadeln aus A.; Lsgg. in Eisessig sind gelb, in wss. Alkalien Weinrot; wird in Eisessig mit Zn unter Entfärbung red.; bei Zugabe von NH_3 zur Rd.-Lsg. wird an der Luft die rote Verb. zurückgebildet. (Gazz. chim. ital. 77. 525—36. Okt./Nov. 1947. Catania, Univ., Ist. di Chim. Farmaceut. e Tossicol.) H.-E. TOUSSAINT. 3272

Z. Buděšinský, Einige neue 2-Methylpyrimidinderivate. Inhaltlich ident. mit der C. 1950. II. 1949 referierten Arbeit. (Chem. Listy vědu Průmysl 41. 89—92. April 1947. Praha, Spolek pro chemickou a hutní výrobu, výzkumné laboratoře.)

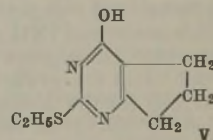
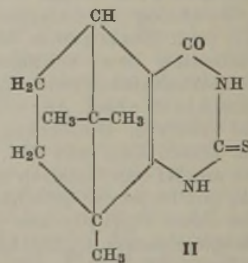
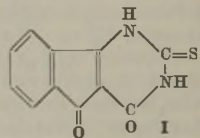
V. HOLEYŠOVSKÝ/Prag. 3272

P. Mørch, Sulfamethazin. Überblick über Synth. u. Eigg. von Sulfamethazin (2-Sulfanilamido-4.6-dimethylpyrimidin); Säuredissoziationskonstante $\sim 10^{-7.7}$, Basedissoziationskonstante $\sim 10^{-11.8}$. (Arch. Pharm. og Chem. 54. (104). 481—87. 8/11. 1947. Danmarks Apotekerforen. Kontrollabor.) R. K. MÜLLER. 3272

Michel Polonovski und D. Libermann, Über kondensierte Thiouracile. Die Ausbeute bei der Darst. des 5.6-Trimethylthiouracils wurde wesentlich verbessert. 5.6-Tetramethylthiouracil, 5.6-Indonthiouracil (I) u. wahrscheinlich auch 5.6-Bornylthiouracil (II) wurden durch Erhitzen der entsprechenden β -Ketosäureester (III) mit Thioharnstoff (IV) in A. in Ggw. von $NaOC_2H_5$ neu dargestellt. Die Kondensation erfolgt zweckmäßig in 2 Schritten, zuerst Erhitzen (140—160°) von III mit IV unter Alkoholabspaltung, zweckmäßig unter Zusatz einer Spur Borsäure, dann Cyclisierung des Zwischenprod., $R-C(OH)=C(R')CONH-C_5NH_2$, in Ggw. alkoh. KOH. Die Kondensation von Cyclopentanocarbonsäureäthylester (VI) mit Isothioharnstoff liefert bei Raumtemp. gute Ausbeuten. Mit Äthylisothioharnstoff (IVa) wurde 4-Oxy-2-äthylmercapto-5.6-trimethylpyrimidin (V) erhalten, das durch Erhitzen mit HCl unter C_2H_5SH -Abspaltung in 5.6-Trimethylenuracil übergeht.

Versuche: 5.6-Trimethylthiouracil, F. 340° (Zers.). 1 Mol VI (aus Adipinsäurediäthylester u. Äthylformiat; Ausbeute 70%) mit 1,2 Molen IV auf 130—140° bis zur Beendigung der A.-Abspaltung erhitzen, Rückstand 2 Std. mit alkoh. KOH kochen, A. entfernen, wss. Lsg. mit Säure fällen, Nd. in verd. Lauge lösen, mit Aktivkohle kochen, Filtrat mit CO_2 fällen; Kristalle (A.); 30—40%. — 4-Oxy-2-äthylmercapto-5.6-trimethylpyrimidin (V), F. 235°; äquimol. Mengen einer wss. IVa-Hydrobromid-Lsg. u. äther. VI-Lsg. mischen, eine äquimol. Menge 10%ig. NaOH zutropfen; Kristalle (A.), blaue Fluorescenz im Ultraviolett. — 5.6-Tetramethylthiouracil, F. 310° (Zers.); Gemisch von Cyclohexanoncarbonsäureäthylester u. IV auf 155—160° erhitzen, mit alkoh. KOH behandeln, wss. Lsg. mit CO_2 fällen; Prismen. — 5.6-Tetramethylenuracil, F. 305° (A.); 3 g vorst. Verb. u. 3 g Monochloressigsäure in 25 cm³ W. 2 Std. kochen. — 5.6-Indonthiouracil (I), F. 360° (Zers., Violettfärbung bei 104°, Orangefärbung bei 315°); zu $NaOC_2H_5$ (aus 2,3 g Na u. 200 g absol. A.) 20 g Na-Salz des Diketohydrindencarbonsäureäthylesters u. 10 g IV geben, 6 Std. kochen, A. entfernen, wss. Lsg. mit CO_2 sätt.; orangefarbene Kristalle (W.; 3 Moll. Kristallw.). — 5.6-Bornylthiouracil (II), 71° (Paec.); aus Camphocarbonsäureäthylester, IV u. $NaOC_2H_5$. (Bull. Soc. chim. France, Mém. [5] 14. 1073—75. Nov./Dez. 1947.)

K. MAIER. 3272



Mono- u. Oligosaccharide.

Ulla Rosenqvist, Gunnar Neumüller und Karl Myrbäck, Identifizierung von Oligosacchariden als Flavazole. Die Konst. höherer Saccharide aus Stärkehdyrolysaten, die sich in Form der schwerlös. Flavazole rein erhalten lassen, sollte sich mittels Perjodatodoxydation (P. O.) ermitteln lassen. Am Maltoseflavazol (I) werden die Bedingungen ermittelt, unter denen die P. O. 1 Mol Formaldehyd liefert, also quantitativ verläuft. Ein aus Gerstenstärke mittels Malzamyase erhaltenes Grendextrin (II), das nach der reduzierenden Wrkg. hauptsächlich aus Trisacchariden besteht, verbraucht nach Überführung in das Flavazol bei der P. O. 5 Atome O₂, wobei ein flavazolhaltiges Prod. von höherem Mol.-Gew. als 1-Phenylflavazolaldehyd-(3) (III) entsteht. Der am Ringsyst. des Flavazols beteiligte Glucoserest ist somit in 4- (oder, unwahrscheinlich, 5-) Stellung substituiert (Maltosebindung), während die andere Glucosidbindung nach dem O-Verbrauch eine 1.6-Bindung ist (Isomaltosebindung). II ist also weitgehend ein Trisaccharid der Formel „→1.6→1.4→“.

Versuche: Formaldehyd, Dimedonderiv., F. 189—190°, aus I mit nNaHCO₃ u. 0,1 mol. HJO₄ (8, 24, 48 Std. bei 20°, 24 u. 72 Std. bei 50° bzw. 2 Std. bei 100°), Versetzen mit nHCl u. 0,1nNaAsO₂, nNa-Acetat u. 8%ig. Dimedon (in 95%ig. A.), 10 Min. bei 100°; 0,59; 0,53; 0,68; 0,94; 0,99; 0,58% (Ausbeute). — Grendextrin, Flavazolderiv., F. 206—209° (Propanol), aus 6,5 bzw. 5,3 g II mit o-Phenylendiamin u. Phenylhydrazin, 24 Std. bei 155°; 0,58 bzw. 0,29 g, [α]_D +98° (Pyridin). 7,4 mg vorst. Verb. in Eissig mit 0,1 mol. HJO₄ in 0,2nH₂SO₄ verbrauchen bei 30° nach 1,5; 4; 6,5; 8; 8,5; 24 Std. 2,26; 4,06; 4,32; 4,46; 4,36; 5,22 Mole O₂/Mol, bei 50° nach 1, 2, 3, 4, 5, 24 Std. 3,58; 4,56; 5,03; 5,01; 5,18; 8,73 Mole. — Flavazolverb., aus 75,3 mg vorst. Verb. in wss. HJO₄ bei 24std. Stehen; 53,6 mg (für III berechnet 31,9 mg); daneben 53,6 mg Polyaldehyd. (Ark. Kemi., Mineralog. Geol., Ser A 24A. Nr. 14. 1—9. 1947.)

F. J. MEYER. 3400

Kurt Heyns, Oxydative Umwandlungen an Kohlenhydraten. 1. Mitt. Bestimmung von l-Sorbose neben 2-Keto-1-gulonsäure. Eine 2%ig. Sorboselsg., unter Kühlung mit HCl gesätt., bildet, 90 Min. auf 70—75° erwärmt, dunkle in W. unlös. Produkte. Unter diesen Bedingungen stören die anderen Zucker, Hexite, Hexon- u. Zuckersäuren nicht merklich. Nach Verdünnung mit W. filtriert u. mit W. nachgewaschen. Im Filtrat wird die aus der Ketogulonsäure entstandene Ascorbinsäure in H₂SO₄-Lsg. jodometr. titriert. Der Nd. aus der Sorbose wird mit Methanol u. Ae. gewaschen u. nach 30 Min. Trocknen bei 100° als Sorbosekohle gewogen. Die Umrechnung auf Sorbose muß mit einer Eichkurve vorgenommen werden, die durch Testbestimmung gefunden wurde. Analog ist die Berechnung der 2-Keto-1-gulonsäure. (Liebigs Ann. Chem. 558. 171—77. 1947. Hamburg, Univ., Chem. Inst.) E. BECKER. 3400

Kurt Heyns, Oxydative Umwandlungen an Kohlenhydraten. 2. Mitt. Katalytische Oxydation von l-Sorbose zu 2-Keto-1-gulonsäure. (1. vgl. vorst. Ref.) Die günstigsten Bedingungen zur Oxydation von l-Sorbose zu 2-Keto-1-gulonsäure (I) wurden vom Vf. bei 28—35°, geringer Sorbosekonz. (maximal 5—6%) u. einem K-Oxalat-Na-Hydrogencarbonat-Gemisch als Puffer gefunden. Als Katalysator diente auf einem Träger (z. B. Carbo animalis) niedergeschlagenes Pt. Luft erwies sich vorteilhafter als O₂. Die maximale Ausbeute betrug etwa 60%. Im stärker alkal. Gebiet entstanden nur geringe Mengen I, während Sorbose unter Bldg. von Threonsäure u. Oxalsäure verbraucht wurde. Nachw. der I s. vorst. Mitteilung. Bei der Aufarbeitung der Rk.-Lsg. wurde die gebildete Oxalsäure mit Ca-Acetat entfernt, I krist. beim Eindampfen als Na-Salz aus. Die Reinigung wurde mit Methanol-W., schließlich mit Ae. vorgenommen. Analog ließ sich Fructose zur 2-Ketogluconsäure oxydieren; Sorbit blieb unangegriffen. (Liebigs Ann. Chem. 558. 177—87. 1947.) E. BECKER. 3400

Kurt Heyns und Rudolf Heinemann, Oxydative Umwandlungen an Kohlenhydraten. 3. Mitt. Katalytische Oxydation von d-Glucose. (2. vgl. vorst. Ref.) Die in der 2. Mitt. beschriebene Oxydation der Sorbose wurde auf d-Glucose (I) übertragen. Es zeigte sich, daß I bei 20° in saurer u. neutraler Lsg. durch Luft-O₂ nicht verändert wurde; in alkal. Lsg. bei Ggw. eines Pt-Katalysators (vgl. 2. Mitt.) bildeten sich erhebliche Mengen Glukonsäure (II), wie durch Titration festgestellt werden konnte. Die Abnahme der I ließ sich nach FEHLING oder BERTRAND verfolgen. NaOH als Zusatz bei der Oxydation ergab die höchste Konz. an entstandener Säure, jedoch wurde bei längerer Einw. die gebildete II noch weiter oxydativ verändert. Die Isolierung der II wurde über die Ca-Salze vorgenommen. Beim Ersatz der NaOH durch Ca(OH)₂ blieb die Rk. stecken. (Liebigs Ann. Chem. 558. 187—92. 1947.) E. BECKER. 3400

Kurt Heyns und Otto Stöckel, Oxydative Umwandlungen an Kohlenhydraten. 4. Mitt. Katalytische Oxydation von Aldosen zu Aldonsäuren. (3. vgl. vorst. Ref.) Vf. zeigten, daß eine Überführung von d-Xylose, l-Arabinose, d-Galaktose u. d-Mannose in die ent-

sprechenden *Aldonsäuren* durch katalyt. Oxydation (vgl. 2. u. 3. Mitt.) möglich ist. Galaktose verhielt sich hierbei wie Glucose, während die Pentosen wesentlich schneller oxydiert wurden. Die Isolierung erfolgte über die Ca-Salze; da bei den Pentosen die Kristallisation schlecht einsetzte, wurde Xylonsäure über ein Doppelsalz als Cd-Xylonat-CdBr₂ isoliert. (Liebig's Ann. Chem. 558. 192—94. 1947.) E. BECKER. 3400

Kurt Heyns und Werner Stein, *Oxydative Umwandlungen an Kohlenhydraten*. 5. Mitt. *Sorbit, Sorbit-Derivate und Glycerin*. (4. vgl. vorst. Ref.) Während die direkte Oxydation des *Sorbit* zur *Sorbose* erfolglos verlief, wurde 1,3;2,4-Diäthyliden-6-benzoylsorbit mit CrO₃ in Eisessig zum Sorbosederiv. oxydiert. 1,3;2,4-Diäthylidensorbit wurde mit KMnO₄ in alkal. Lsg. dagegen zur 1,3;2,4-Diäthyliden-1-xylonsäure abgebaut; analog verhielten sich unter diesen Bedingungen 1,3;2,4-Diäthyliden-6-benzoylsorbit, sowie das 5-Benzoylderivat. Letzteres konnte aus der 5,6-Dibenzoylverb. durch partielle Hydrolyse nicht gewonnen werden, sondern nur auf dem Umweg über das 6-Trityl-, Benzoylderiv. u. anschließend katalyt. Hydrierung. Wurde dagegen der Tritoxylrest durch Br ersetzt, mit Zn-Eisessig red. u. der Benzoyl- u. die Äthylidenreste verseift, so entstand *d-Epirhamniti*. Das 5-Benzoat wurde in alkal. Lsg. in das 6-Benzoat umgelagert, in saurer Lsg. mit CrO₃-Eisessig entstand ein *Gulosederiv.*, das aber nicht isoliert werden konnte; bei Abspaltung der blockierenden Gruppen u. weiterer Oxydation mit Br entstand *l-Gulose*lacton. Analog wie Sorbit wurde α,α' -Dibenzoylglycerin zum *Dioxyacetonderiv.* oxydiert u. 1,3-Ditritylglycerin zum 1,3-Ditrityldioxyacetone.

Versuche: 1,3;2,4-Diäthyliden-1-xylonsäure, C₉H₁₄O₆, wurde aus Diäthylidensorbit, KOH u. KMnO₄ unter Rühren erhalten; Temp. unter 20°. Nach 5 Std. erwärmt, bis das Oxydationsmittel verbraucht war, abgesaugt, mit heißem W. gewaschen u. Filtrat mit verd. H₂SO₄ beinahe neutralisiert. Nach Eindampfen im Vakuum u. A.-Extraktion krist. nach Ae.-Zugabe im Eisschrank das K-Salz. F. 140°. Mit n/10 H₂SO₄ wurden die Äthylidenreste leicht abgespalten u. es bildete sich das γ -Lactone der 1-Xylonsäure, C₈H₈O₆. F. 97°, $[\alpha]_D^{24}$ —82,2°. — 1,3;2,4-Diäthyliden-5,6-dibenzoylsorbit, C₂₄H₂₆O₈. Diäthylidensorbit wurde in Pyridin unter Rühren u. Kühlung benzoiliert; (Ausbeute) fast quantitativ. F. 126°; $[\alpha]_D^{24}$ —40,0°. — 1,3;2,4-Diäthyliden-6-tritylsorbit, C₂₃H₃₂O₆. Aus Diäthylidensorbit in Pyridinlsg. mit Triphenylchlormethan dargestellt. Aus Methanol nach W.-Zusatz krist. erhalten. Fast quantitativ. F. 92°; $[\alpha]_D^{22}$ —5,4°. — 1,3;2,4-Diäthyliden-5-benzoyl-6-tritylsorbit, C₃₆H₃₆O₇. Diäthyliden in Pyridin mit Triphenylchlormethan versetzt u. nach 4 Std. benzoiliert. Über 90%. Umkrist. aus heißem Methanol-Benzol. F. 213—214°, $[\alpha]_D^{22}$ —21,9°. Auch durch Nachbenzoilierung von 1,3;2,4-Diäthyliden-6-tritylsorbit zu erhalten. — *d-Epirhamniti*, C₆H₁₄O₅. Zu Diäthyliden-5-benzoyl-6-tritylsorbit in Eisessig wurde HBr in Eisessig gegeben. Nach Einengen im Vakuum mit Methanol abgedampft u. mit Pae. extrahiert; aus dem nicht gelösten Anteil krist. nach Zugabe von Methanol-W. das 1,3;2,4-Diäthyliden-5-benzoylsorbit-6-bromhydrin, C₁₇H₂₁O₆Br. F. 28°, $[\alpha]_D^{24}$ 28,6° (in Pyridin). Die Bromverb. wurde in 75%ig. Essigsäure mit etwas PtCl₂-Lsg. u. Zn-Staub reduziert. Die eingedampfte Lsg. wurde in Methanol aufgenommen u. die Benzoylgruppe mit trockenem NH₃ abgespalten. Nach Entfernung des Methanols wurden die Äthylidengruppen durch schwaches Erwärmen mit n/10 H₂SO₄ entfernt. Identifizierung als *Dibenzal-d-epirhamniti*, C₂₀H₂₂O₅. F. 198°, $[\alpha]_D^{22}$ +36,2°. — 1,3;2,4-Diäthyliden-5-benzoylsorbit, C₁₇H₂₂O₇. Diäthyliden-5-benzoyl-6-tritylsorbit in A.-Lsg. mit Pt-Katalysator bei 40° unter Zusatz weniger Tropfen W. hydrieren. Das gebildete Triphenylmethan wurde mit Pae. entfernt. Der unlösl. Anteil ergab nach Umkristallisation aus Methanol F. 202°, $[\alpha]_D^{25}$ —119°. — 1,3;2,4-Diäthyliden-6-benzoylsorbit, C₁₇H₂₂O₇. Diäthylidensorbit in Pyridin benzoiliert. Nach Verd. mit W. fällt das Benzoat zuerst ölig aus; 85%. F. 164°, $[\alpha]_D^{23}$ +4,76°. — 1,3;2,4-Diäthyliden-6-benzoylsorbit, C₁₇H₂₀O₇. Diäthyliden-6-benzoylsorbit in Eisessig mit CrO₃ in möglichst wenig W. oxydiert. Nach Eindampfen der grünen Lsg. im Vakuum in Bzl. aufgenommen, mit W. u. Hydrogencarbonatlg. geschüttelt, im Vakuum eingedampft, in Ae. aufgenommen, filtriert, abgedampft u. aus Methanol nach Zusatz von W. kristallisieren lassen. F. 102°, $[\alpha]_D^{22}$ —110°. — Isolierung von *l-Sorbose*, C₆H₁₂O₆. Diäthyliden-6-benzoylsorbitose mit n/10 H₂SO₄ unter Rückfluß gekocht; nach Entfernung der Säure u. Ausäthern bilden sich beim Eindampfen Kristalle. F. 162°, Phenylsazon F. 164°, $[\alpha]_D^{24}$ —43,4°. — 1,3-Dibenzoyldioxyacetone, C₁₇H₁₄O₆. α,α' -Dibenzoylglycerin in Eisessig mit CrO₃ in Eisessig u. wenig W. versetzt. Nach 16 Std. im Vakuum weitgehend abgedampft; bei Zusatz eines Überschusses von W. fiel ein öliges Prod. aus. Nach Umkristallisation F. 121°. — 1,3-Ditritylglycerin, C₄₁H₃₆O₃. Glycerin in Pyridin mit Triphenylchlormethan versetzt. Nach 24 Std. in W. gegossen, abgeschiedenes Öl in Ae. aufgenommen u. mit verd. H₂SO₄, W. u. Sodalsg. ausgeschüttelt. Es krist. aus

Methanol in W. gegossen. F. 169°. — 1.3-Ditriptyldioxyaceton, C₄₁H₃₄O₃. Ditriptylglycerin in Bzl. u. Eisessig mit CrO₃ in Eisessig u. wenig W. versetzt. Nach 5 Std. grüne Lsg. im Vakuum eingedampft, in Eisessig aufgenommen u. in W. gegossen; abgeschiedenes Öl in Ae. aufgenommen, mit Sodalg. ausgeschüttelt, Ae. abdest., in Aceton gelöst u. mit W. gefällt. F. 136°. Das gleiche Prod. war durch direkte Tritylierung von Dioxyaceton in Pyridin-Bzl. zugänglich. (Liebigs Ann. Chem. 558. 194—201. 1947.)

E. BECKER. 3400

P. Fleury und Y. Fiévet-Guinard, Verhalten des Glucosons gegenüber Perjodsäure. Bei der Oxydation des Glucosons mittels HJO₄ werden als Oxydationsprodd. Formaldehyd, Ameisensäure u. Glyoxylsäure, die ihrerseits zu CO₂ u. HCOOH abgebaut wird, erhalten. Das Nichtauftreten von Glykolsäure, die bei der Oxydation der Lävulose erhalten wird, beweist, daß die Bldg. von Glykolsäure von der Gruppierung -CO-CH₂OH abhängig ist, eine Tatsache, die die Theorie der Vff. stützt, wonach diese Gruppierung in den Zwischenprodd. der Inositoxydation durch HJO₄ auftreten muß. (Ann. pharmac. franç. 5. 404—09. Juli/Aug. 1947. Paris, Fac. de Pharm., Labor. de Chimie biol.)

H. P. FIEDLER. 3400

P. Fleury und Y. Fiévet-Guinard, Sind Inosose und Glyoxal als Zwischenprodukte der Inositoxydation mittels Perjodsäure aufzufassen? Aus dem Verh. der Inosose (I) u. des Glyoxals (II) bei der Oxydation mittels HJO₄, die anders verläuft als die des Inosits (III), wird gefolgert, daß weder I noch II als Zwischenprodd. der III-Oxydation gelten können. Die Oxydation von I erfolgt nach: C₆H₁₀O₆+8O = 3CO₂+3HCOOH+2H₂O u. von II nach: (OH)₂CH·CH(OH)₂+O = 2HCOOH+H₂O. (Ann. pharmac. franç. 5. 352—57. Juni 1947. Paris, Fac. de Pharm., Labor. de Chim. biol.)

H. P. FIEDLER. 3400

R. Montgomery und L. F. Wiggins, Die Einwirkung von Wärme auf wäßrige Lösungen von Saccharose und anderen Kohlenhydraten. Eine wss. Lsg. von 333 g/Liter Saccharose (I) wurde jeweils 2 Std. unter H₂ bzw. N₂ bzw. Luft auf Temp. zwischen 130° u. 225° erhitzt. Bei 135—140° sank der p_H-Wert auf 3,1 u. es trat fast vollständige Inversion ein. Es wurde nur eine zu vernachlässigende Menge 5-Oxymethylfurfural (II), sehr wenig Lavulinsäure (III) u. kein Humin gebildet. Mit steigender Temp. wuchs die Ausbeute an II (Maximum mit 22% der Theorie bei 160—170° unter H₂). Bei noch höheren Temp. sank die II-Ausbeute zugunsten der Huminbildung. Unter Luft war die II-Bldg. niedriger u. die Huminbldg. höher als unter H₂. In Ggw. von 0,25% Oxalsäure bildeten sich 27% der Theorie an II bei 130—140°. — Bei der entsprechenden Erhitzung wss. Glucoselsg. liegt die optimale, aber auch dann im Vergleich zu den Verss. mit I viel niedrigere Ausbeute an II bei 175—190°. Ferner entstand weniger Humin, u. der End-p_H-Wert war etwas höher als bei I-Lösung. Offenbar wird ein Teil der Glucose in eine Ketoheose (wahrscheinlich Fructose) umgewandelt. — Aus l-Sorbose (50 g in 260 ml Lsg.) bildeten sich bei 150—160° unter H₂ 27% der Theorie an II. Anscheinend wird ein Teil der Sorbose in eine Aldoheose umgewandelt. Vermutlich ist die prim. Rk. bei der Erhitzung von I die Bldg. von Acetol, die den p_H-Wert senkt u. Inversion nach sich zieht. Während die entstehende Glucose zunächst weitgehend unverändert bleibt, entsteht — wahrscheinlich aus der Furanoseform der Fructose u. bei höheren Temp. auch in begrenztem Maße auch aus Glucose—II unter katalyt. Einw. von H-Ionen entweder direkt oder über das Methylglyoxal. Eine weitere Rk. besteht in dem Abbau von II zu III u. Ameisensäure, wodurch die II-Ausbeute beschränkt bleibt. — 4 Tabellen. (J. Soc. chem. Ind. 66. 31—32. Jan. 1947. Birmingham, Univ., A. E. Hills Labor.)

WILLENBERG. 3400

Jean Courtois und Marcel Ramet, Analytische Untersuchung der Perjodsäureoxydation von Lactose und Maltose. Es wird der Verlauf der HJO₄-Oxydation von Lactose (I) u. Maltose (II) bei p_H 1,5—2,5 u. Raumtemp. untersucht, indem laufend die entstehenden Mengen an Aldehyd, HCHO, HCOOH u. CO₂ best. werden. Die Gesamt-Rk. kann durch folgende Gleichung beschrieben werden: C₁₂H₂₂O₁₁+11O → 2HCHO+9HCOOH+CO₂. In der ersten Phase der Rk. werden I u. II oxydiert, ohne daß die pyranosid. u. glykosid. Sauerstoffbrücken gespalten werden; es entsteht intermediär ein Tetraaldehyd, dessen Hydrolyse-Prodd. der weiteren Oxydation verfallen. (Bull. Soc. Chim. biol. 29. 240—48. Jan./März 1947. Paris, Fac. de Pharmac., Labor. Chim. biol.)

LAFFERENZ. 3400

Jean Courtois, Identifizierung der Zwischenprodukte der Perjodsäureoxydation von Lactose. (Vgl. vorst. Ref.) Der bei HJO₄-Oxydation von Lactose intermediär entstehende Tetraaldehyd wird durch Unterbrechung der Oxydation abgefangen u. anschließend durch Bromoxydation in eine Tetracarbonsäure (I) übergeführt, die als Sr-Salz isoliert wird. Als Hydrolyse-Prodd. von I werden Tartron-, Glycerin- u. Glyoxylsäure identifi-

ziert. Neben I wird noch *Glykolsäure* als Zwischen-Prod. der Rk. identifiziert. (Bull. Soc. Chim. biol. 29. 248—52. Jan./März 1947.)

LAFFERENZ. 3400

Karl Freudenberg und **Hermann Knauber**, *Die Identität der Sophorose mit synthetischer 2-[β-Glucosido]-glucose*. Aus *Sophora* isolierte *Sophorose* hat sich mit der synth. 2-[β-Glucosido]-glucose als ident. erwiesen. (Naturwissenschaften 34. 344. 1947. Heidelberg, Univ., Chem. Inst.)

MATSCHKE. 3400

Glykoside.

J. Schmutz und **T. Reichstein**, *Glykoside und Aglykone*. 18. Mitt. *Über zwei neue Glykoside aus Strophanthussamen, die höchstwahrscheinlich Samen Strophanthi sarmentosii darstellen.* (17. vgl. STEINEGGER u. KATZ, Pharmac. Acta Helvetiae 22. [1947.] 1; 15. vgl. C. 1946. I. 740.) Aus *Strophanthus sarmentosus*-Samen wurden neben Sarmontocymarin 2 weitere Glykoside, I u. II, in krist. Form erhalten. I dürfte mit Convallatoxin u. Adonitoxin isomer sein. Das I-Acetat wurde nur amorph erhalten. Die hydrolyt. Spaltung von I mit HCl in Aceton lieferte zunächst III, einen zuckerfreien Stoff, der ~ ein Aglykon bzw. dessen Acetonverb. darstellt u. aus dem nicht reinen I stammt, ferner das Aglykon IV, aus dem das Acetat V erhalten wird, u. einen nichtkrist. Zuckersirup, der nach Erhitzen mit Phenylhydrazin u. Essigsäure das Osazon VI ergab. VI ist methoxyfrei u. entspricht in seinen Eigg. dem *l-Fucosazon*. Als Zuckerkomponente des I dürfte demnach *l-Fucose* vorliegen. I ist biolog. stark wirksam. — Von III wurde das Acetat hergestellt; III ist zuckerfrei. — II wurde als Acetat isoliert, das offenbar eine schweracetylierbare freie sek. OH-Gruppe enthält, weil nach CrO₃-Oxydation ein Neutralstoff VII erhalten wird. Hydrolyse des II-Acetats lieferte II, das biolog. unwirksam war. Spaltung von II mit HCl in Aceton lieferte das Aglykon VIII, ~ mit *Strophanthidol* isomer; das VIII-Acetat wurde nur amorph erhalten. Der bei der Spaltung erhaltene Zuckersirup wurde durch Acetonbehandlung in 2 Teile zerlegt. Der in Aceton schwerlös. Anteil lieferte nach Erhitzen mit Phenylhydrazin u. Essigsäure IX, der acetone Lös. Anteil wurde durch Vergärung mit Hefe von Glucose befreit u. lieferte schließlich X.

Versuche (alle FF. korr.): Aus 95 g Samen wurden nach dem Abtrennen des Sarmontocymarins 4,12g schwerspaltbares wasserlös. Glykosidgemisch erhalten. Dieses in wenig CH₃OH lösen u. mehrere Tage bei 0° stehenlassen; rohes I mit CH₃OH-Ae. waschen u. trocknen, ergibt nach Chromatographie keine Trennung; aus CH₃OH-Ae. 220 mg *Sarmentosid A* (I), C₂₈H₄₂O₁₀ · 1,5 oder 2,5H₂O, F. 262,5—268°; [α]_D¹⁸ —40,5 ± 3° (c = 0,8151; 95%ig. Dioxan); methoxyfrei, in W., CH₃OH u. Aceton schwerlös., wenig in Chlf., in Ae. unlösl., leichter in wss. A. oder wss. Dioxan u. Pyridin; UV-Absorptionsspektr. zeigt Maximum bei 218 mμ. Daneben eine weitere Hydratform des I, F. 240—246°, Nadeln. — Acetylierung von II lieferte amorphes I-Acetat, dessen CrO₃-Oxydation keine krist. Prodd. liefert. — 200 mg I in 10 cm³ Aceton lösen, mit 0,1 cm³ konz. HCl versetzen, 2 Tage bei 20° schütteln, 13 Tage bei 20° stehenlassen, Kristalle von III absaugen, Filtrat im Vakuum auf 5 cm³ einengen, mit 10 cm³ W. versetzen, Aceton im Vakuum entfernen u. Rückstand mit W. auf 10 cm³ ergänzen, 10 cm³ CH₃OH zugeben, 30 Min. am Rückfluß kochen, im Vakuum auf 3 cm³ einengen, 5mal mit je 6 cm³ Chlf. u. 5mal mit je 6 cm³ Chlf.-A. extrahieren, Chlf.-Extrakte mit wenig Sodalsg. u. W. waschen, trocknen u. Chlf. abddestillieren: 50 mg rohes Aglykon IV; hieraus nach Chromatographie über Al₂O₃ *Sarmentosigenin A* (IV), C₂₃H₃₂O₆, aus CH₃OH-Ae. feine Nadeln, F. 256—262°; [α]_D²⁰ —15,9° (c = 0,5649; Dioxan); in Chlf. prakt. unlösl., schwer in CH₃OH, leichter in Dioxan. Aus IV nach Acetylierung *Sarmentosigenin-Acetat* (V), C₂₅H₃₄O₇, aus Aceton-Ae. Nadeln, F. 223—226°; [α]_D²⁰ 2,2 ± 3° (c = 0,6658; Chlf.). — Der nach der HCl-Aceton-Spaltung erhaltene Stoff III liefert aus CH₃OH-Ae. *Substanz C*, C₂₈H₃₄O₇ (?), Nadeln, F. 256—262° (Zers.); [α]_D²⁰ —35,0 ± 3° (c = 0,7435; Pyridin). Aus III nach Acetylierung III-Acetat, C₃₀H₃₈O₈ (?), aus Aceton-Ae. Nadeln, F. 278—283°; [α]_D²⁰ —121,0 ± 3,5° (c = 0,5994; Chlf.). — Die bei der Spaltung des I erhaltenen HCl-W.-Lsgg. im Vakuum von Chlf. u. A. befreien, mit Ag₂CO₃ schütteln, durch Ag₂CO₃ filtrieren, Filtrat mit H₂S behandeln, durch Kohle filtrieren, Filtrat im Vakuum eindampfen, Rückstand in A. aufnehmen, filtrieren, Filtrat eindampfen, Sirup mit wenig A. verflüssigen u. mit 5 cm³ Aceton versetzen, filtrieren u. eindampfen: 45 mg Sirup, diesen in 2 cm³ W. lösen, mit 0,2 g Phenylhydrazin u. 3 Tropfen Eisessig in CO₂ 3 Std. auf dem W.-Bad erhitzen, Kristalle abnutzen, mit 1%ig. Essigsäure u. Ae. waschen, aus wenig A. u. Ae. ~ *l-Fucosazon* (VI), C₁₈H₂₂O₅N₄, hellgelbe Kristalle, F. 178—181°; [α]_D²⁰ —28,6 ± 3° (nach 10 Min.) u. 4,5 ± 3° (nach 22 Std.) (c = 0,6641; A.); [α]_D¹⁹ —55 ± 10° (c = 0,1727 in Pyridin-A. [2:3]; nach 2 Std.). — Nach Abtrennung des I aus den höheren Chromatographiefractionen u. nach erfolgter Acetylierung aus Aceton-Ae. ein Acetat des *Sarmentosid B* (II), C₄₆H₆₆O₂₀, F. 282—285°;

$[\alpha]_D^{18} - 11 \pm 2^{\circ}$ ($c = 1,3258$; Chlf.); UV-Absorption zeigt Maximum bei 217μ ; \sim als Pentaacetat oder als Tetraacetat, $C_{44}H_{64}O_{19}$, vorliegend. Durch Oxydation des II-Acetats mit CrO_3 wurde *Dehydrosarmentosid B-Acetat* (VII), $C_{46}H_{64}O_{20}$ (Pentaacetat) oder $C_{44}H_{62}O_{19}$ (Tetraacetat) erhalten; aus Aceton-Ae., F. $261-269^{\circ}$; $[\alpha]_D^{24} - 21,8 \pm 2^{\circ}$ ($c = 1,0526$; Chlf.). — 415 mg II-Acetat in 100 cm^3 CH_3OH mit 415 mg $KHCO_3$ in 20 cm^3 W. versetzen, 11 Tage bei 20° stehenlassen, im Vakuum bei 20° auf 10 cm^3 einengen, 8mal mit je 20 cm^3 Chlf.-A. (2:1) extrahieren, Extrakte trocknen u. Lsg. im Vakuum eindampfen; aus CH_3OH -Ae., dann W. *Sarmentosid B* (II), $C_{38}H_{56}O_{15} \cdot 0,5$ oder $3,5H_2O$; Prismen, F. $267-271^{\circ}$ (Zers.); $[\alpha]_D^{20} - 4,5 \pm 2^{\circ}$ ($c = 1,7873$; Aceton); II liegt \sim als Tetrahydrat vor, das bei 110° 1 Mol. W. verliert; II ist in W., CH_3OH u. Aceton leichtlöslich. — 240 mg II in 12 cm^3 Aceton lösen, mit $0,12 \text{ cm}^3$ konz. HCl versetzen, 11 Tage bei 20° stehenlassen, im Vakuum auf 6 cm^3 einengen, 10 cm^3 W. zugeben, Aceton im Vakuum entfernen, mit W. auf 10 cm^3 auffüllen, mit 10 cm^3 CH_3OH versetzen, 30 Min. am Rückfluß kochen, im Vakuum bei 20° auf 3 cm^3 einengen, 5mal mit je 7 cm^3 Chlf.-A. (2:1) ausschütteln, Extrakte mit wenig Sodalg. u. W. waschen, trocknen u. eindampfen; 160 mg Rückstand; diesen in 10 cm^3 Bzl.-Chlf. (1:1) lösen u. über Al_2O_3 -chromatographieren, mit Bzl.-Chlf. (1:3) eluieren; aus CH_3OH -Ae. *Sarmentosigenin B* (VIII), $C_{23}H_{34}O_6$, Prismen, F. $130,5-133^{\circ}$; $[\alpha]_D^{18} 8,8 \pm 4^{\circ}$ ($c = 0,5651$; A.). VIII-Acetat wurde nicht krist. erhalten. — Die salzsaure wss. Lsg. nach der VIII-Abtrennung von Chlf. u. A. befreien u. (wie bei I beschrieben) aufarbeiten; Rückstand in A. aufnehmen u. die filtrierte Lsg. im Vakuum eindampfen, Sirup mit Aceton ausziehen, Lsg. im Vakuum eindampfen, den in Aceton unlösl. Anteil, 24 mg , mit 1 cm^3 W., $0,1 \text{ g}$ Phenylhydrazin u. 1 Tropfen Eisessig unter CO_2 3 Std. auf 100° erhitzen, Kristalle abnutzen, mit 1%ig. Essigsäure u. Ae. waschen u. trocknen: *d-Glucosazon* (IX), $C_{18}H_{22}O_4N_4$, aus Ae.-A. hellgelbe Nadeln, F. $215-218^{\circ}$. — Acetonlös. Anteil, 40 mg , in $0,4 \text{ cm}^3$ W. lösen, mit $0,4 \text{ cm}^3$ Hefebouillon versetzen, aufkochen, auf 30° abkühlen, mit Hefe vergären, Rückstand mit Kohle aufkochen, abnutzen, Filtrat im Vakuum eindampfen, Rückstand mit CH_3OH verflüssigen, mit 3 cm^3 A. versetzen, filtrieren, im Vakuum eindampfen u. Rückstand in 1 cm^3 W. mit 110 mg Phenylhydrazin u. 2 Tropfen Eisessig wie oben behandeln u. aufarbeiten: *d-Digitalosazon* (X), $C_{15}H_{24}O_3N_4$ (?), aus PAe. hellgelbe Nadelchen, F. $174-179^{\circ}$. (Pharmac. Acta Helvetiae 22. 167-89. 31/5. 1947. Basel, Univ., Pharmaz. Anst.)

H. P. FIEDLER. 3450

W. Blome und T. Reichstein, *Glykoside und Aglykone*. 19. Mitt. *Cymarylsäure*, die dem Camarin entsprechende 10-Carbonsäure. (18. vgl. vorst. Ref.) In den drei herzwirksamen Strophantus-Glykosiden liegt bei ähnlicher biolog. Wrkg. das C_{19} in verschied. Oxydationsstufen vor. Vff. prüften die entsprechende Carbonsäure, die *Cymarylsäure* (I) genannt wurde, weil die der „Strophantidinsäure“ analoge Bezeichnung als „Cymarinsäure“ schon für die durch Lactonspaltung aus *Cymarin* (II) entstehende Säure benutzt wird. I wurde durch vorsichtige Oxydation von II-Acetat mit CrO_3 als I-Acetat erhalten. — Sowohl der Methyl ester von I als auch das K-Salz waren biolog. viel weniger wirksam als II.

Versuche: (Alle FF. auf KOFLER-Block bestimmt u. korrr., Fehlergrenze $\pm 2^{\circ}$. Substanzproben zur Analyse, wenn nichts anderes bemerkt, 2 Std. im Hochvakuum bei 100° getrocknet, zur spezif. Drehung 1 Std. bei ca. 60° . Übliche Aufarbeitung bedeutet: Eindampfen im Vakuum, Aufnehmen in Ae. bzw. Chlf., Waschen mit verd. HCl, Sodalg. u. W., Trocknen über Na_2SO_4 u. Eindampfen.) *Cymarinacetat* (J. v. Euv), aus II u. Acetanhydrid, F. $185-200^{\circ}$. Verseifung lieferte ein *Isomeres* von II, $C_{30}H_{44}O_8$, glänzende Körner aus Aceton-Ae. F. $201-205^{\circ}$ (Zers.); $[\alpha]_D^{20} + 31,8^{\circ} \pm 2^{\circ}$; $\alpha_{5461}^{20} + 43,7^{\circ} \pm 2^{\circ}$. — *Cymarylsäureacetat* (III), $C_{32}H_{46}O_{11} \cdot 1,5 H_2O$. $5,85 \text{ g}$ II-Acetat (F. $168-175/202^{\circ}$) wurden in 58 cm^3 über CrO_3 dest. Eisessig gelöst, mit 50 cm^3 2%ig. CrO_3 -Eisessig-Lsg. ($1,0 \text{ g}$ $CrO_3 = 1 \text{ Mol}$) 15 Std. bei 18° stehen gelassen, dann wurde die Lsg. bei 25° auf ca. 15 cm^3 eingengt, der Rückstand in Chlf.-Ae. aufgenommen u. 4mal mit je 5 cm^3 verd. H_2SO_4 , dann mit wenig W. gewaschen, 5mal mit je 20 cm^3 2n Sodalg. ausgeschüttelt, die Sodauszüge wurden sofort mit HCl kongosauer gemacht u. mit Chlf.-Ae. ausgeschüttelt. Die mit W. gewaschenen, über Na_2SO_4 getrockneten Auszüge wurden eingedampft. Die hellgelben Neutralteile ($1,95 \text{ g}$) waren auch nach Chromatographie nicht zu kristallisieren. Die sauren Anteile ($3,45 \text{ g}$) konnten aus den üblichen Lösungsm. nicht krist. erhalten werden, doch zerfiel das im Vakuum eingedampfte schaumige Prod. beim Anreiben mit W. zu einem fast farblosen Kristallpulver, das bei 100° opak wurde. F. $138-141^{\circ}$ nach Umkristallisieren aus Aceton u. Trocknen bei 18° im Hochvakuum. Nach Trocknen im Hochvakuum bei 100° wurde ca. $\frac{1}{2}$ Mol. W. abgespalten. — *Cymarylsäuremethyl esteracetat*, $C_{33}H_{48}O_{11}$, aus III mit Diazomethanlsg. erhalten u. wie III aufgearbeitet. F. $113-116^{\circ}$, nach chromatograph. Reinigung

F. 120—123°. — *Kaliumsalz des Cymarylsäureacetats*, $C_{32}H_{45}O_{11} \cdot 2H_2O$, wurde durch Lösen von III in Methanol u. Neutralisieren mit $0,2nK_2CO_3$ -Lsg. in 75%ig. Methanol erhalten. Körnchen aus Aceton, F. 280—282° (Zers.). Lösl. in W. u. A. leicht, in Aceton mäßig, in H_2SO_4 mit violetter Farbe. — *Kaliumsalz der Cymarylsäure* (IV), $C_{30}H_{43}O_{10}K \cdot 6H_2O$, nach Trocknen im Hochvakuum $C_{30}H_{43}O_{10}K \cdot 2H_2O$, wurde aus III in Methanol durch Stehenlassen mit einer Lsg. von $KHCO_3$ in W. bereitet. Aufarbeitung wie üblich. Aus Methanol-Aceton Nadeln, F. 232—236° (F. stieg bei mehrmonatigem Aufbewahren auf 315—320°). Das Salz ist in W. sehr leicht, in Methanol u. A. leicht, in Aceton schwer lösl., in konz. H_2SO_4 dunkelweinrote Färbung. — *Cymarylsäuremethylester* (V), $C_{31}H_{46}O_{10}$. Durch Stehenlassen der in Methanol gelösten aus einer wss. Lsg. von IV bei 0° mit HCl freigemachten u. mit Chlf. ausgeschüttelten I mit Diazomethan u. Ae. wurde V bereitet u. in üblicher Weise aufgearbeitet. Aus Aceton-Ae. Spieße in Drusen, F. 231—233°; $[\alpha]_D^{15} + 58,6^\circ \pm 2^\circ$ ($c = 1,86$ in Chlf.). V löst sich in konz. H_2SO_4 mit olivbrauner Farbe. (Pharmac. Acta Helvetiae 22. 235—43. 31/5. 1947.)

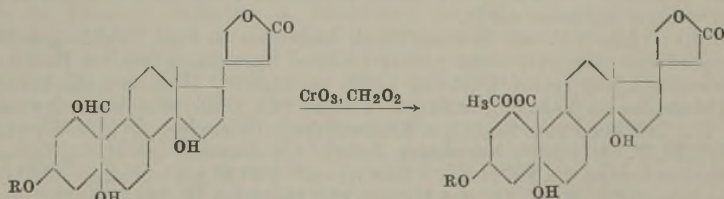
v. GIZYCKI. 3450

A. Katz, *Glykoside und Aglykone*. 20. Mitt. *Kristallisiertes Convallatoxinacetat und Convallatoxinacetatsäure*. (19. vgl. vorst. Ref.) Zum Vgl. mit der Cymarylsäure (vgl. vorst. Ref.) wurden die Acetate der analogen, vom *Convallatoxin* (I) abgeleiteten Säure u. ihres Methylesters untersucht.

Versuche: (Alle FF. auf KOFLEBblock bestimmt u. korrr., Fehlergrenze $\pm 2^\circ$. Die Substanzproben zur Drehung wurden im Hochvakuum bei 80° 1 Std. getrocknet.) *Convallatoxintriacetat* (II), $C_{35}H_{48}O_{13}$, wurde dargestellt durch Acetylieren von I in Pyridin mit Acetanhydrid bei 18°. Nach Aufarbeiten nach üblicher Meth. hatte die aus Aceton-Ae. krist. Substanz F. 235—242°, $[\alpha]_D^{18} - 8,2^\circ \pm 2^\circ$ ($c = 0,969$ in Chlf.). Mit konz. H_2SO_4 dunkelkarminrote Färbung, die nach $\frac{1}{2}$ Min. in Braun, nach 5 Min. in Olivgelb übergeht. — *Convallatoxinacetatsäure* (III) wurde durch Oxydation von in Eisessig gelöstem II mit 2%ig. CrO_3 -Eisessig-Lsg. bei Zimmertemp. erhalten. Nach der üblichen Aufarbeitung wurde II aus Ae. als mikrokrist. Pulver erhalten, F. 162—165°. — *Convallatoxinacetatsäuremethylester* (IV), $C_{35}H_{50}O_{14}$, aus in Methanol-Ae. gelöster III u. Diazomethan. Nadeln aus Aceton-Äther. Die Substanz hat doppelte F., 145—146° u. 235—238°, die erste Schmelze erstarrt wieder bei 190—200°. $[\alpha]_D^{18} + 3,3^\circ \pm 2^\circ$ ($c = 0,903$ in Chlf.). Mit konz. H_2SO_4 gaben die Kristalle orangefelbe Färbung, die nach $\frac{1}{2}$ Min. in Orange, nach 5 Min. in Rosa überging. (Pharmac. Acta Helvetiae 22. 244—46. 31/5. 1947.)

v. GIZYCKI. 3450

J. Schmutz und T. Reichstein, *Glykoside und Aglykone*. 21. Mitt. *Convallolid, ein stark herzwirksames Glykosid aus Samen Convallariae majalis L.* (20. vgl. vorst. Ref.) Samen von *Convallaria majalis L.* enthielten höchstens Spuren von *Convallatoxin* (I), dafür aber andere Glykoside, von denen *Convallolid* (II) über das Acetat kristallisiert erhalten wurde. II wird durch Strophanthobiase in d-Glucose u. I gespalten, ist also ein 3-[d-Glucosido-l-rhamnosido]-strophanthidin. II ist biolog. weit schwächer wirksam als I.



I: R=l-Rhamnosidorest

II: R=d-Glucosido-l-rhamnosidorest

III: R=Hexaacetyl-d-glucosido-l-rhamnosidorest

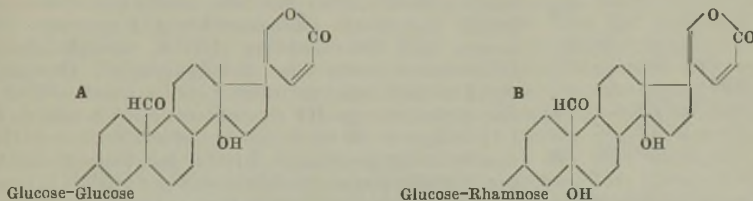
IV R=Hexaacetyl-d-glucosido-l-rhamnosidorest

Versuche: Die aus den reifen Früchten gewonnenen, getrockneten u. gemahlene Samen wurden mit PAe. im Perkolator entfettet, durch Auskochen mit sd. Methanol (Me.) extrahiert, der eingeeengte, mit W. versetzte Extrakt mit $Pb(OH)_2$ geschüttelt, entbleit, mit Soda schwach alkal. gemacht u. mit Ae., anschließend mit Chlf. ausgeschüttelt. Aus dem in üblicher Weise gewonnenen Rohglykosidgemisch wurde in Pyridin-Eisessig-Anhydrid *Convallolidacetat* (III), $C_{47}H_{64}O_{21}$, dargestellt u. durch Animpfen zur Kristallisation gebracht. Die ersten Kristalle waren durch Chromatographieren des Rohacetats über Al_2O_3 u. fraktionierte Elution mit Bzl., $CHCl_3$ u. Me. gewonnen worden. Aus Aceton-Ae. zu Drüsen vereinigte stumpfe Nadeln, F. 157—159°.

Mit W. befeuchtet gefiederte Nadeln in Büscheln, F. 224—227° (Zers.) (Abb. im Orig.); $[\alpha]_D^{15} -25,9 \pm 2^0$ ($c = 1,0467$ in CHCl_3). In Aceton u. CHCl_3 leicht, in Me. wenig, in Ae. u. W. nicht löslich. In H_2SO_4 karminrot, dann rotbraun, gelbbraun, olivgrün, nach 40 Min. hellgrün, in Pyridin rote LEGAL-Reaktion. *Convallisidacetatoxim* konnte nicht kristallisiert werden. — *Convallisidacetatsäuremethylester* (IV), $\text{C}_{48}\text{H}_{66}\text{O}_{22}$, durch Einw. von CrO_3 -Eisessig-Lsg. auf II in Eisessig, Ausziehen mit Chlf. , wiederholtes Auswaschen, Entsäuern mit Soda usw. u. Verestern der so erhaltenen Säure mit Diazo-methan in Ae.; aus Aceton-Ae. Nadeln, F. 261—263°, in Aceton u. Chlf. leicht, in Me. schwerer lösl., $[\alpha]_D^{15} -19,2 \pm 4^0$ ($c = 0,6774$ in CHCl_3). — *Convallisid* (II), $\text{C}_{35}\text{H}_{52}\text{O}_{15}$, durch Verseifen von III mit KHCO_3 in Me. bei 18°, aus Me.-Ae. Nadeln, F. 201—204°; $[\alpha]_D^{15} -10,4 \pm 3^0$ ($c = 0,7681$ in 80%ig. A.). II ist in Ae. u. Me. ziemlich lösl., leichter in Gemischen mit W., schwerer in Aceton. Mit H_2SO_4 die gleichen Rkk. wie III. LEGAL-Rk. positiv. — *Convallatoxin* (I), $\text{C}_{29}\text{H}_{42}\text{O}_{10}$, durch Zerlegung von II mit aus Strophanthussamen selbst bereiteter Strophanthobiase, Identifizierung durch F. 249—251° (aus Me.-Ae.) bzw. F. 243—247° (aus Me.-W.) u. Misch-F.; $[\alpha]_D^{19} 0^0 \pm 4^0$ ($c = 0,6111$ in Me.). — *Convallatoxinacetat*, $\text{C}_{35}\text{H}_{48}\text{O}_{13}$, in üblicher Weise aus dem aus II gewonnenen I, durch F., Misch-F. u. H_2SO_4 -Rk. identifiziert, F. 236—239°; $[\alpha]_D^{17} -10,4 \pm 2^0$ ($c = 1,2901$ in CHCl_3). — *Glucose* wurde in der bei der enzymat. Spaltung von II verbleibenden wss. Lsg. mit Br_2 oxydiert u. als *d-Gluconsäurephenylhydrazid*, F. 198—199,5°; $[\alpha]_D^{17} +11,5^0 \pm 6^0$ ($c = 0,3489$ in H_2O) identifiziert. (Pharmac. Acta Helvetica 22. 359—72. 28/6. 1947.)

v. GIZYCKI. 3450

J. Schmutz, *Glykoside und Aglykone*. 22. Mitt. *Hellebrin*. (21. vgl. vorst. Ref.) Das von KARRER isolierte u. bereits untersuchte *Hellebrin* (I) konnte durch *Strophanthobiase* in *d-Glucose* u. das Glykosid *Desglucohellebrin* (II) zerlegt werden. $\text{C}_{36}\text{H}_{52}\text{O}_{15}$ (I) $\xrightarrow{\text{HOH}}$ $\text{C}_{30}\text{H}_{42}\text{O}_{10}$ (II) + $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ (*d-Glucose*). II hat die gleiche UV-Absorption wie I, also den unverstärkten doppelt ungesätt. Lactonring. Die physiol. Wirksamkeit ist bei I u. II ungefähr gleich. Im Gegensatz zu I konnte II nach MANNICH-STEWERT gespalten werden. Es resultierten *l-Rhamnose* u. ein wahrscheinlich aus zwei Isomeren (F. 150 bis 153° bzw. 254—255,5°) bestehendes Aglykon $\text{C}_{34}\text{H}_{32-34}\text{O}_6$. Die UV-Absorption war die gleiche wie bei I u. II. An Stelle der von KARRER vorgeschlagenen Formel A wird eine neue, vorläufige Formel B vorgeschlagen. Aus I konnte ein *Oxim* erhalten werden.

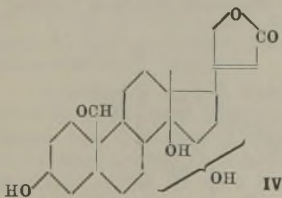


Versuche (alle FF. auf KOFLER-Block bestimmt u. korr.): *Desglucohellebrin* (II), $\text{C}_{30}\text{H}_{44(42)}\text{O}_{10}$. 600 mg I wurden in 30 cm^3 Methanol (Me.) gelöst, mit 160 cm^3 W. versetzt u. Me. bei 50° im Vakuum entfernt. Die Lsg. wurde mit 1,5 cm^3 Toluol u. 2,4 g Strophanthobiase-Präp. (vgl. vorst. Ref.) versetzt, 4 Tage bei 37° stehen gelassen, dann mit 600 cm^3 95%ig. A. versetzt, aufgekocht, durch Kohle abgenutscht u. im Vakuum auf 60 cm^3 eingengt. Dann wurde 6mal mit je 150 cm^3 Chlf.-A. (9:1) ausgeschüttelt, die Auszüge ausgewaschen u. in üblicher Weise daraus 410 mg rohes II gewonnen. Nach Umkristallisieren aus Me.-Ae. u. Aceton-Ae. lange Nadeln, F. 269—273° (Abb. im Orig.). Nach erneutem Umkristallisieren aus Me.-Ae. F. 237—242°; aus Me.-W. F. 234—241°; $[\alpha]_D^{17} -24,9^0 \pm 2^0$ ($c = 0,9873$ in Me.). II gibt mit konz. H_2SO_4 Rotfärbung, die nach 2 Min. in braunrot, nach 30 Min. in hellbraun übergeht. Das Maximum der UV-Absorption von II in A. liegt bei ca. 300 μ u. $\log \epsilon$ ca. 3,75. Die beim Auswaschen der Chlf.-A. -Auszüge erhaltenen wss. Lsgg. wurden zur Trockne verdampft, der mit wenig W. verflüssigte Rückstand mit A. versetzt, filtriert u. dies 4mal wiederholt. Der Trockenrückstand aus den Filtraten wurde in Me. gelöst u. wieder mehrmals mit A. gefällt. Schließlich wurde der Rückstand in W. gelöst u. 2mal mit je 6 cm^3 Chlf.-A. (2:1) ausgeschüttelt, die im Vakuum eingengte Lsg. mit Kohle gereinigt u. aus dem hinterbleibenden Sirup durch 24std. Kochen mit 5%ig. methanol. HCl das α -Methylglykosid erhalten u. identifiziert. F. (aus Me.) 168—169,5°; $[\alpha]_D^{15} +165,4^0 \pm 2^0$ ($c = 1,288$ in Me.). — *Desglucohellebrinacetat*. 40 mg II wurden in 1 cm^3 Pyridin mit 0,9 cm^3 Acetanhydrid versetzt, nach 15 Std. Stehen bei 20° 1 Std. auf 45° erwärmt u. ergaben 43 mg Roh-acetat, welches auch nach dem Chromatographieren nicht krist. erhalten wurde. —

Spaltung von II. 320 mg II wurden mit 16 cm³ Aceton (Ac.) u. 0,16 cm³ konz. HCl 24 Std., dann mit weiteren 5 cm³ Ac. u. 0,05 cm³ konz. HCl weitere 10 Std. geschüttelt. Die Lsg. wurde nach 15tägigen Stehen bei 18° im Vakuum auf 10 cm³ eingengt, mit 20 cm³ W. versetzt, im Vakuum das Me. entfernt u. nach Ergänzen des Vol. mit W. zu 20 cm³ mit 20 cm³ Me. versetzt u. 1/2 Std. gekocht. Sodann wurde nach Einengen im Vakuum bei 20° auf 9 cm³ 6mal mit je 20 cm³ Chlf. ausgeschüttelt. Der in üblicher Weise erarbeitete Auszug hinterließ 300 mg Rückstand, der (nicht kristallisiert) chromatographiert wurde. Die Eluierung erfolgte in 13 Fraktionen mit Bzl.-Chlf., Chlf., Chlf.-Me. (99:1—4:1). Aus den mittleren Fraktionen wurden die Geneine erhalten u. durch fraktionierte Kristallisation getrennt. — *Hellebrigenin A (V)*, C₂₄H₃₂(₃₄)O₆, Platten aus Ac.-Ae., F. 150—153°. — *Hellebrigenin B (VI)*, C₂₄H₃₂(₃₄)O₆, in Chlf. leichter lösl., F. 254—255,5°. Die Einheitlichkeit beider Geneine ist unsicher. Die Tetranitromethanprobe ist bei beiden negativ, mit konz. H₂SO₄ geben beide orange Färbung, die nach 10 Min. orangegelb, nach ca. 30 Min. hellgelb wird. Das Maximum der UV-Absorption liegt für V (in A.) bei ca. 296 m μ u. log ϵ = ca. 3,82; für VI (in A.) bei ca. 298 m μ u. log ϵ = ca. 3,72. — *Nachweis von l-Rhamnose (VII)*, C₆H₁₂O₅. Die salzsaure wss. Lsg. von der Spaltung von II wurde von Chlf. befreit, mit Ag₂CO₃ geschüttelt, abgenutscht, u. das Filtrat nach Behandlung mit H₂S filtriert. Das Filtrat wurde im Vakuum eingedampft u. der mit W. verflüssigte Rückstand mit Me. ausgezogen. Aus dem im Vakuum eingedampften Filtrat kristallisierte nach Zusatz von IV u. Animpfen VII. Identifizierung durch Misch-F. mit authent. VII. $[\alpha]_D^{19}$ 0°; nach 10 Min. -7,3° \pm 1°; nach 8 Std. konstant (c = 2,057 in W.). *Hellebrinoxim*, C₃₆H₅₃O₁₅N. 50 mg I in 4,5 cm³ Me. wurden mit 14 mg Hydroxylaminhydrochlorid u. 10 mg K-Acetat in wenig W. 2 Std. gekocht, sodann nach Zusatz von 1 cm³ W. Me. im Vakuum entfernt. Die ausgeschiedenen Kristalle bildeten nach Umkristallisieren aus Me.-Bzl. u. Me.-W. 18,5 mg Nadelbüschel, F. 234—238°. Das Maximum der UV-Absorption (in A.) lag bei ca. 298 m μ u. log ϵ ca. 3,58. (Pharmac. Acta Helvetiae 22. 373—80. 28/6. 1947.)

v. GRZYCKI. 3450

A. Katz und T. Reichstein, Glykoside und Aglykone. 23. Mitt. *Adonitoxin*, das zweite stark herzwirksame Glykosid aus *Adonis vernalis*. (22. vgl. vorst. Ref.) Vff. isolierten aus der Adonidosid-Fraktion des Extraktes des Krautes von *Adonis vernalis*



nach vereinfachter Meth. das schon früher von REICHSTEIN u. ROSENMUND erhaltene, zweite herzwirksame Glykosid, das sie als neu erkannten u. I nannten. Es ist isomer mit Convallatoxin (III) u. enthält gleichfalls l-Rhamnose sowie eine Aldehydgruppe. Das Aglykon von I enthält wahrscheinlich 2 sek. u. 1 tert. OH-Gruppe, das Aglykon von III (Strophanthidin) 1 sek. u. 2 tert. OH-Gruppen. Es wird eine hypothet. Teilformel (IV) für das Genin vorgeschlagen. I ist für den Frosch etwas stärker, für die Katze merklich weniger giftig als *Cymarin*.

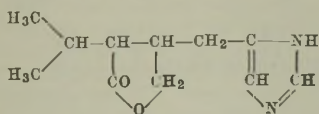
Versuche (alle FF. auf KOFLER-Block bestimmt u. korr.): Isolierung von *Adonitoxin (I)*, C₂₉H₄₂O₁₀. 100 g „*Adovern*“ (großtechn. hergestellter Extrakt der Firma HOFFMANN-LA ROCHE & Co. A.-G.) wurden mit 2 Liter Chlf. u. 1 Liter W. geschüttelt. Die Chlf.-Lsg. wurde auf *Cymarin* verarbeitet, die wss. Lsg. mit Soda neutralisiert, im Vakuum auf 0,5 Liter eingengt u. 6mal mit je 0,8 Liter Chlf.-A. (2:1) ausgeschüttelt. Diese Chlf.-A.-Auszüge wurden mit Sodalsg. gewaschen, getrocknet, bei 40—50° im Vakuum eingedunstet. Der Rückstand (13,75 g) wurde in 70 cm³ W. gelöst u. leicht eingengt. Nach dem Animpfen kristallisierte I (4 g). I wurde durch Verteilung zwischen wenig Barytwasser u. viel Chlf.-A. (2:1) von sauren Anteilen befreit u. lieferte nach Umkristallisieren aus Methanol (Me.)-Ae. 1,05 g; Plättchen, F. 240—250°, nach weiterem Aufarbeiten weitere 1,37 g. Durch weiteres Umkristallisieren aus Me. u. aus 50%ig. A. wurde schließlich das I-Hydrat erhalten. (Abb. im Original). Nadelbüschel, F. 200—240° (Zers.). Aus absol. A. reines I, F. 262—265°; $[\alpha]_D^{16}$ -25,7° \pm 5° (c = 0,388 in 50%ig. A.). LEGAL-Rk. in Pyridin positiv, KELLER-KILLIANI-Rk. negativ. Alkal. Silberdiamminsg. wird schwach reduziert. Farbrk. in konz. H₂SO₄: orange, nach 1/2 Min. zinnoberrot, nach 4 Min. karminrot. In 80—90%ig. H₂SO₄: gelb-zinnoberkarminrot. Maximum der UV.-Absorption bei 218 m μ u. log ϵ = ca. 4,10. *Adonitoxinoxim* war nicht krist. zu erhalten. *Adonitoxinacetat (V)* wurde durch Acetylierung von I bei 18° sowie bei 60° in Pyridin erhalten. Nach der üblichen Aufarbeitung traten flache Prismen u. flache Nadeln von unregelmäßigem Verh. beim Schmelzen auf. Die Substanz wurde durch Chromatographie gereinigt. So erhielt man Kristalle. nach Umkristallisieren aus Me. u. Aceton-Ae. Plättchen, erster F. 145—155°; E. 180°; zweiter F. 230—240°; $[\alpha]_D^{14}$ -61,0° \pm 2° (c = 1,001 in Chlf.) bzw. $[\alpha]_D^{17}$ -57,3° \pm 2° (c =

0,980 in Chlf.). Die Analyse ergab Werte, die wie die früher von ROSEN MUND u. REICHSTEIN (Pharmac. Acta Helvetiae 17, [1942.] 176) erhaltenen Werte auf ein *Tetraacetat* am besten passen, nach 12std. Trocknen bei 120° im Hochvakuum. V gab positive LEGAL-Rk. u. reduziert in Me. alkal. Silberdiamminlösung. Färbung in H₂SO₄ orange, dann braunrot, karminrot, gelb, in 80%ig. H₂SO₄ orange, dann zinnoberrot, schließlich karminrot. *Adonitoxinacetatoxim*, körnige Kristalle, F. 254—256° (Zers.); $[\alpha]_D^{14} -43,70 \pm 3^0$ (c = 1,0166 in Chlf.). Rkk. wie V. — *Adonitoxinacetatsäure* (VI), durch Oxydation von V mit CrO₃ in Eisessig. Kristalle, F. 237—240°; $[\alpha]_D^{16} -52,5^0 \pm 3^0$ (c = 0,9341 in CHCl₃). *Adonitoxinacetatsäuremethylester*, aus VI bei 0° mit Diazomethan in Ae., Nadelbüschel, F. 138—141°; $[\alpha]_D^{15} -48,5^0 \pm 2^0$ (c = 0,990 in Chlf.). LEGAL-Rk. u. Red. wie V, Färbung in H₂SO₄ citronengelb, grüngelb, nach 5 Min. grünlich. — *Adonitoxigenin* (VII), C₆₃H₃₂O₇, durch Hydrolyse von I mit HCl in Aceton bei 18°, aus A.-Ae. F. 172—178°. Rkk. wie I. *Adonitoxigeninacetat* (VIII) aus krist. VII, aus Me.-Ae. Quader, F. 256—262° (Zers.); $[\alpha]_D^{17} -25,5^0 \pm 2^0$ (c = 1,099 in Chlf.), nach 4std. Trocknen bei 110°, Triacetat oder Diacetat-Halbhhydrat, methoxylfrei. LEGAL-Rk. u. Red. wie V, in H₂SO₄ gelb, dann orange, rosa, nach 15 Min. rot. VIII aus den chromatographierten Mutterlaugen von VII ergab mehrere Fraktionen von verschied. FF. — Als Zuckerkomponente von I wurde *l*-Rhamnose isoliert, F. des Hydrats 66—78°; $[\alpha]_D^{15} +8,8^0 \pm 3^0$ (c = 0,741 in W.). β -Naphthylhydrazon, C₁₆H₂₂O₄N₂, aus Me.-Ae. Blättchen, F. 191—195°. — Rohe *Adonitoxigeninacetatsäure* (IX), aus VIII mit CrO₃ in Eisessig, F. 235—255°. *Adonitoxigeninacetatsäuremethylester*, aus IX, chromatograph. gereinigt. Nadeln F. 218—226°; positive LEGAL-Rk., schwache Red. von Silberdiamminlösung. (Pharmac. Acta Helvetiae 22, 437—59. 23/8. 1947.)

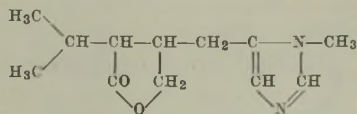
v. GZYZYCKI. 3450

Alkaloide.

A. G. Natradse und Je. Je. Michlina, *Untersuchungen in der Reihe der Pilocarpin-alkaloide*. 20. Mitt. *Synthese von racemischen Isopropylpilosinin*. Um festzustellen, inwieweit dem Pilocarpin analog gebaute Alkaloide eine physiol. Wrkg. besitzen, wurde von Vff. nach der Meth. von PREOBRAHENSKI u. Mitarbeitern (Ber. dtsh. chem. Ges. 68, [1935.] 850) *Isopropylpilosinin* aufgebaut: Isovaleriansäure (I) wird in α -Bromisovaleriansäureäthylester (II) übergeführt, der mit Na-Malonester *2*-Methylbutantricarbonsäure-(3.4.4)-triäthylester (III) liefert. Durch Verseifung u. Decarboxylierung wird aus III *Isopropylbernsteinsäure* (IV) erhalten. IV wurde über ihr Anhydrid (V) in den IV-Diäthylester (VI) übergeführt. Bei Einw. von Ameisensäureäthylester u. Na-Alkoholat auf VI wird α -Formyl- β -isopropylbernsteinsäureäthylester (VII) gebildet, der bei Hydrierung mit Al-Amalgam α -Isopropyl- β -oxymethylbernsteinsäureäthylester (VIII) liefert, welcher bei Dest. in α -Isopropylparaconsäureäthylester (IX) übergeht. Die letzte Substanz wird durch fraktionierte Dest. in eine stabile u. eine instabile Form getrennt. Die stabile Form der α -Isopropylparaconsäure (X) wird über das Chlorid (XI) mit CH₂N₂ in Diazomethyl- $[\alpha$ -isopropylparaconyl]-keton (XII) übergeführt. XII geht mit A. u. Ag₂O in den α -Isopropylhomoparaconsäureäthylester (XIII) über. Nach erneuter Verseifung wird über das Säurechlorid Diazomethyl- $[\alpha$ -isopropylhomoparaconyl]-keton (XIV) erhalten, welches bei Ggw. von Acetanhydrid u. Eisessig Acetoxy-methyl- $[\alpha$ -isopropylhomoparaconyl]-keton (XV) liefert. XV gibt bei Kondensation mit NH₃ u. Formaldehyd *Isopropylpilosinidin* (XVI), dieses mit Formaldehyd u. Ameisensäure *Isopropylpilosinin* (XVII).



XVI



XVII

Versuche: α -Bromisovaleriansäureäthylester (II), C₇H₁₃O₂Br, Kp. 91—92°, Isovaleriansäure, PCl₃ u. Br₂ bis zur vollständigen Entfärbung erwärmen u. absol. A. zugeben; die Mischung mit Eis zers. u. mit Ae. aufnehmen. — *2*-Methylbutantricarbonsäure-(3.4.4)-triäthylester (III), C₁₄H₂₄O₆, Kp.₁₈ 172—173°, durch Erhitzen von II mit einer Mischung von Na-Alkoholat u. Malonester bis zur neutralen Reaktion. — *Isopropylbernsteinsäure* (IV), C₇H₁₂O₄, F. 107°, durch Kochen von III mit konz. HCl. *Anhydrid* (V), C₇H₁₀O₃, Kp.₁₀ 136°, durch Kochen von IV mit Acetanhydrid. *Diäthylester* (VI), C₁₁H₂₀O₄, Kp.₁₁ 129°, aus V u. alkoh. HCl. — α -Isopropylparaconsäureäthylester (IX), C₁₀H₁₆O₄, VI u. Äthylformiat werden in der Kälte mit Na-Alkoholat ver-

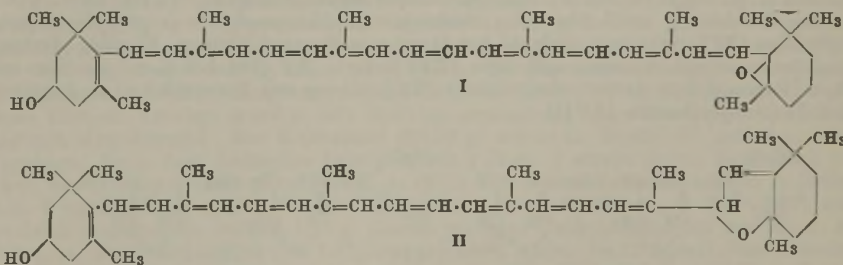
mischt, nach 3 Tagen wird mit W. zers., die wss. Schicht (Na-Salz von VII) mit H₂SO₄ angesäuert, Nd. in Ae. aufgenommen u. in äther. Lsg. mit Al-Amalgam hydriert. Der erhaltene VIII wird fraktioniert dest., wobei eine stabile Form von IX, Kp.₁₂ 166 bis 167°, u. eine labile Form, Kp.₁₂ 175—176°, erhalten werden. — α -Isopropylparaconsäure (X), C₈H₁₂O₄, F. 83—84°, aus IX u. W.-HCl. Chlorid (XI), C₈H₁₁O₃Cl, Kp.₈ 139 bis 140°, aus X u. Thionylchlorid bei 60°. — Diazomethyl- $[\alpha$ -isopropylparaconyl]-keton (XII), C₉H₁₂O₃N₂, F. 137,5—138,5°, aus XI u. CH₂N₂ bei -14°. — α -Isopropylthomoparaconsäureäthylester (XIII), C₁₁H₁₈O₄, Kp.₉ 161—163°, aus XII u. absol. A. bei Ggw. von Ag₂O. — α -Isopropylthomoparaconsäure, C₉H₁₄O₄, F. 100°, durch 16std. Kochen von XIII u. 20%ig. HCl. Chlorid, C₉H₁₃O₃Cl, Kp.₁₁ 162—163°, aus der Säure u. Thionylchlorid. — Diazomethyl- $[\alpha$ -isopropylthomoparaconyl]-keton (XIV), C₁₀H₁₄O₃N₂, F. 84—85°, aus dem Chlorid u. CH₂N₂. — Acetoxymethyl- $[\alpha$ -isopropylthomoparaconyl]-keton (XV), C₁₂H₁₈O₅, Kp.₄ 181—183°, aus XIV, Eisessig u. Acetanhydrid auf dem Wasserbad. — Isopropylpilosinidin (XVI)-Nitrat C₁₁H₁₇O₅N₃, F. 122,5—125,5°, durch ltsd. Erhitzen von XV mit Cu-Acetat u. CH₂O in ammoniakal. Lsg.; durch H₂S wird Cu aus der Lsg. ausgefällt, nach Abfiltrieren bis zur Trockne eingedampft, der Rückstand mit Chlf. extrahiert u. dann mit HNO₃ versetzt. — Isopropylpilosinin (XVII), F. 86—88°, aus dem Nitrat u. 40%ig. Pottasche. — Isopropylpilosinin (XVII), Nitrat, C₁₂H₁₉O₅N₃, F. 138—139°, durch 15std. Kochen von XVI, CH₂O u. Ameisensäure. Nach Abdampfen der Lsg. wird der Rückstand mit HNO₃ neutralisiert u. eingedampft. 1-Oxymethylimidazol, Hydrochlorid, F. 102—104°, aus l-Sorbose, CH₂O u. NH₃ bei Ggw. von Cu-Acetat. — 1-Oxymethyl-5-methylimidazol, Pikrat, C₁₁H₁₁O₇N₅, F. 92—94°, aus 1-Oxymethylimidazol mit CH₂O u. HCOOH. (Журнал Общей Химии [J. allg. Chem.] 17 (79). 1718—27. Sept. 1947. Moskau, Lomonossow-Inst. für chem. Technologie.)

GULINSKIJ. 3500

Natürliche Farbstoffe.

E. F. Hartree, *Magnetische Eigenschaften von Hämätinderivaten*. Übersicht. Nach einem Hinweis auf die Best. der magnet. Susceptibilität, der Elektronenkonfiguration u. des magnet. Momentes wird nach in der Literatur erschienenen Arbeiten (45 Zitate) zunächst über Struktur u. Nomenklatur der Hämätinderiv. berichtet. Es folgen die Ergebnisse magnet. Messungen an folgenden Verb.: Hämoglobin, Methämoglobin, Myoglobin, Häm, Hämatin, Häm u. Hämochromogenen, Cytochrom-c, Katalase u. Peroxydase. Über die Art der Bindung des Fe wurden weitere Unters. angestellt. Ferner wird kurz die Analogie zwischen den magnet. u. opt. Eigg. der Deriv. besprochen. (Annu. Rep. Progr. Chem. 43. 287—96. 1946; herausgeg. 1947.) R. KÖNIG. 3550

H. v. Euler, P. Karrer und E. Jucker, *Zur Konstitution des Kryptoxanthinmonoepoxyds und des Kryptoflavins*. (Vgl. KARRER u. JUCKER, C. 1946. I. 207.) Das aus dem Kryptoxanthinmonoepoxyd (I) durch Umlagerung dargestellte Kryptoflavin (II) besitzt mit 50 γ pro Tag keine Vitamin-A-Wirkung. Der im Kryptoxanthin unsubstituierte β -Jononring liegt nicht mehr vor. Deshalb kommen I u. II folgende Formeln zu:



(Helv. chim. Acta 30. 1159—60. 1/8. 1947. Stockholm, Vitamininst.; Zürich, Univ. Chem. Inst.) OFFE. 3550

P. Karrer und E. Krause-Voigt, *Über die Carotinoide in den Blüten des Besenginsters (Sarothamnus scoparius)*. Aus Besenginsterblüten war von KARRER u. JUCKER (C. 1945. II. 1608) neben Chrysanthemaxanthin (I) u. Xanthophyll (II) gelegentlich auch Flavoxanthin (III) u. ein Farbstoff IV erhalten worden, der in CS₂-Lsg. Absorptionsbanden bei 470 u. 500 m μ aufwies. Bei Chromatographie an (vielleicht ZnCl₂-haltigem ?) ZnO wird er wieder in I, II u. III zerlegt. Es wurde nunmehr nachgewiesen, daß es sich bei IV um Xanthophyllepoxyd, C₄₀H₅₆O₃, F. 192°, handelt. IV wird von Chlf., das Spuren HCl enthält, in I u. III umgewandelt. — Außer den hypophas. Carotinoid-

Pigmenten I, II, III u. IV kommen als epiphys. in Besenginsterbüthen α -, β - u. γ -Carotin vor. (Helv. Chim. Acta 30. 1158—59. 1/8. 1947. Zürich, Univ., Chem. Inst.)

OFFE. 3550

Hans Brockmann und Henning Pini, Aktinorhodin, ein roter Farbstoff aus Aktinomyceten. Beschreibung eines blauen, im sauren Bereich rot erscheinenden, aus dem Substrat einer *Aktinomyceten*kultur isolierten Farbstoffes. Der Stoff, der *Aktinorhodin* genannt wird, kristallisiert in haarfeinen, roten Nadelchen. Kein Schmelzpunkt, löslich in Pyridin, Tetrahydrofuran u. Dioxan, in den übrigen organ. Lösungsmitt. sehr schwer u. in W. nicht löslich. In Alkali mit leuchtendblauer Farbe löslich. Grenze der Löslichkeit in Phosphatpuffer bei p_H 6,8. Summenformel: $C_{23}H_{20}O_{10}$. Die Substanz enthält ein Chinonsyst. u. 3 freie Hydroxylgruppen, ferner mindestens eine Carboxylgruppe. In Pufferlsg. p_H 7,2 ist *Aktinorhodin* noch in einer Verdünnung von 1/100000 gegen *Staphylococcus aureus* bakterioinaktiv. Auch im Mycel des *Aktinomyceten*stammes finden sich noch rote Farbstoffe, die noch nicht isoliert werden konnten. Einer dieser Stoffe ist im alkal. Bereich gelb u. im sauren rot. (Naturwissenschaften 34. 190. März 1947. Göttingen, Univ., Organ.-chem. Inst.) J. KEIL. 3550

Terpene.

Georges Quesnel und Frank Tatibouet, Über einige Bornylketone. Ketone der Zus. $C_{10}H_{17}COR$, wo $C_{10}H_{17}$ den Bornylrest bedeutet, werden durch Umsetzung von *Camphersäurechlorid* (I) mit MgR_X in Ggw. von $FeCl_3$ erhalten. Mit Ausbeuten von 40—80% wurden folgende Ketone erhalten: *Phenylbornylketon*, α -*Naphthylketon*, *Isopropylbornylketon*, *n*-*Butylbornylketon*, *tert*-*Butylbornylketon*, *Dibornylketon*.

Versuche: Langsames Eintropfen der Mg -Verb. (5% Überschuß) mit 1% $FeCl_3$ in die äther. Lsg. des Säurechlorids bei -5° unter Rühren in N_2 -Atmosphäre, nach Zersetzen der Mg -Verb. mit Lauge extrahieren. — *Phenylbornylketon*, Kp_{10} 174^o, hellgelbe Fl., n_D^{23} 1,5420, $[\alpha]^{15}_{578}$ $-5,04^\circ$, -1° , 1,60^o (10, 50, 75%, Pyridin), $[\alpha]^{15}_{578}$ 4,10^o, $[\alpha]^{15}_{436}$ 8,20^o (100%), $[\alpha]^{15}_{578}$ $-3,08^\circ$, $[\alpha]^{15}_{436}$ -10° (5%, A.), D_{18} 1,020; Ausbeute 80%. *Oxim*, F. 143^o (A.), $[\alpha]^{15}_{578}$ -10° , $[\alpha]^{15}_{436}$ 36,4^o (5%, Bzl.), $[\alpha]^{15}_{578}$ $-8,8^\circ$, $[\alpha]^{15}_{436}$ 10,8^o (2,5%, Bzl.). *Semicarbazon*, F. 148^o (Butyläther), $[\alpha]^{15}_{578}$ $-23,50^\circ$, $[\alpha]^{15}_{436}$ -81° (4%, A.); 30%. — α -*Naphthylbornylketon*, F. 102^o (A.), $[\alpha]^{15}_{578}$ 48^o, $[\alpha]^{15}_{436}$ 109^o (5%, Bzl.); $[\alpha]^{15}_{578}$ 40,5^o, 84,8^o (Butyläther); 70%. — *Isopropylbornylketon*, Kp_9 121—123^o, $[\alpha]^{15}_{578}$ $-63,09^\circ$, $[\alpha]^{15}_{436}$ $-162,76^\circ$ (100%), $[\alpha]^{15}_{578}$ -64° , $[\alpha]^{15}_{436}$ -160° (5%, A.), $[\alpha]^{15}_{578}$ $-71,6^\circ$, $[\alpha]^{15}_{436}$ $-178,6^\circ$ (5%, Bzl.), n_D^{20} 1,47332, D_{16} 0,932; 40%. — *n*-*Butylbornylketon*, Kp_8 136—137^o, hellgelbe Fl., $[\alpha]^{15}_{578}$ $-46,25^\circ$, $[\alpha]^{15}_{436}$ 116^o (100%), $[\alpha]^{15}_{578}$ $-52,8^\circ$, $[\alpha]^{15}_{436}$ 132^o (5%, A.), $[\alpha]^{15}_{578}$ -55° , $[\alpha]^{15}_{436}$ 140^o (Bzl.), n_D^{15} 1,4761, D_{20} 0,94; 66%. *Oxim*, F. 71^o (A.), $[\alpha]^{15}_{578}$ $-65,5^\circ$, $[\alpha]^{15}_{436}$ -140° (5%, A.). — *tert*-*Butylbornylketon*, Kp_{16} 140^o, $[\alpha]^{15}_{578}$ $-38,8^\circ$, $[\alpha]^{15}_{436}$ $-88,10^\circ$ (100%), $[\alpha]^{15}_{578}$ $-41,4^\circ$, $[\alpha]^{15}_{436}$ $-93,6^\circ$ (5%, A.), $[\alpha]^{15}_{578}$ $-46,3^\circ$, $[\alpha]^{15}_{436}$ $-107,7^\circ$ (Bzl.), n_D^{20} 1,4730, D_{20} 0,95; 36%. — *Dibornylketon*, Kp_4 165^o, gelbe, viscosa Fl., $[\alpha]^{15}_{578}$ $-43,7^\circ$, $[\alpha]^{15}_{436}$ $-126,6^\circ$ (4%, A.), $[\alpha]^{15}_{578}$ $-46,7^\circ$, $[\alpha]^{15}_{436}$ $-135,6^\circ$ (5%, Bzl.), n_D^{22} 1,5019, D_{20} 0,91. (Bull. Soc. chim. France, Mém. [5] 14. 1079—80. Nov./Dez. 1947. École Normale Supérieure, Labor. de Chim.) K. MAIER. 3600

W. M. Nikitin, Untersuchung der Produkte der thermischen Isomerisation von α -Pinen. 15. Mitt. Über die direkte Gewinnung von *Alloocimen* aus *Terpentin*. Es wird eine Meth. zur direkten Gewinnung von *Alloocimen* (I) durch therm. Isomerisation von *Terpentin* ohne α -Pinen-Abscheidung vorgeschlagen u. gezeigt, daß es auf diese Weise möglich ist, die Ausbeute an I in bezug auf das verarbeitete *Terpentin* bedeutend zu erhöhen.

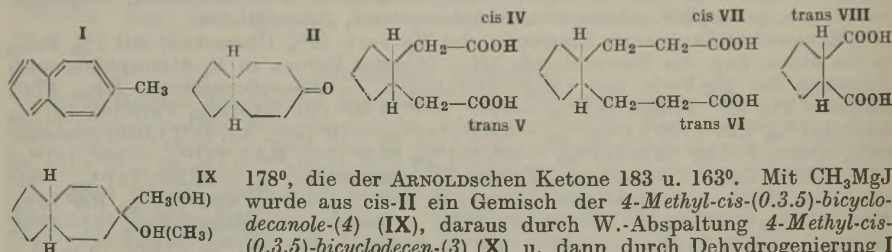
Versuche: 10 kg *Terpentin* mit einem α -Pingenh. von ca. 60% wurden durch ein auf 400^o erhitztes Eisenrohr hindurchgeleitet, wobei die Rk.-Dauer 4—5 Sek. betrug, Fraktionierung des Rk.-Prod. ergab ca. 2,75 kg reines *Alloocimen* (I), Kp_{192} ; n_D^{20} 1,5410; D_{20} 0,820. Auf diese Weise gelang es, die I-Ausbeute auf 27—28% zu steigern, während Isomerisationsverss. an reinem α -Pinen nur eine Ausbeute von 19% an reinem I ergaben. (Журнал Прикладной Химии [J. appl. Chem.] 20. 1036—37. Okt. 1947. Archangelsk, Kuibyschew-Inst. für Forsttechnik, Lehrstuhl f. organ. Chemie.)

WILIP. 3600

R. Croes, Die Chemie der Triterpene. Übersicht auf Grund der Arbeiten von RUCICKA u. a. Autoren. Strukturbest. (Methoden) der Triterpene u. ihre Einordnung: β -u. α -Amyrin-, Lupeolgruppe (Zusammenhänge zwischen den einzelnen Verbb., bes. der β -Amyrinreihe), Elemisäuregruppe mit Lanosterol u. verwandten 4-cycl. Verbb. sowie außerhalb dieser Gruppen-Squalen, Ambrein u. Senegenin. (Meded. vlaamsche chem. Vereen. 9. 81—92. April 1947. Gent, Rijksuniv., Centrum voor Biochem., Labor. voor Phys. Biochem.)

v. DECHEND. 3600

F. Šorm und J. Fajkos, *Über Terpene. I. Mitt. Über die Synthese des 6-Methylazulens*. Im Gegensatz zur ARNOLDSchen Synth. (C. 1943. II. 1870) des 6-Methylazulens (I) durch Ringerweiterung eines Indenderiv. nach DEMJANOV wurde ein anderer Weg zur Darst. der (0.3.5)-Bicyclodecanone-(4) (II) eingeschlagen, durch den die Lage der Ketongruppe im Ring gesichert ist. Durch Hydrolyse von Carbäthoxymethylcyclopentylcyanessigsäureäthylester (III) wurde nach LINSTAD u. MEADE nicht nur cis-Cyclopentan-1.2-diessigsäure (IV), sondern auch eine kleine Menge der entsprechenden trans-Säure (V) erhalten, deren Konst. trotz etwas höheren F. gegenüber anders hergestellter V durch die Überführung in die trans-Cyclopentan-1.2-dipropionsäure (VI) sichergestellt wurde. Aus IV gewann man nach dem Verf. von ARNDT-EISTERT über das Säurechlorid u. das Bisdiazoketon die cis-Cyclopentan-1.2-dipropionsäure (VII), da der aniotrope Charakter der letzten Rk. keine Konfigurationsänderung der Rk.-Teilnehmer zuläßt. Aus Methylenbromid u. Äthylmalonat wurde nach PERKIN trans-Cyclopentan-1.2-dicarbonensäure (VIII) erhalten u. aus dieser durch doppelte Anwendung der ARNDT-EISTERTschen Rk. VI, wobei ein kleiner Teil VIII bei der Chlorierung durch HCl in die cis-Form überging (Wrkg. der COOH am tert. C-Atom!), so daß das Bisdiazoketon nicht kristallisierte; dann aber wurde durch Kristallisation der Rk.-Folgeprod. wieder die reine trans-Reihe gewonnen. Nach dem VOGELschen Verf. zur Suberondarst. wurde aus VI u. VII trans-II bzw. cis-II erhalten. Die kleinere Ausbeute an trans-II dürfte auf einer geringen intramol. Spannung beruhen, welche das cis-II nicht hat, dessen Ausbeute sogar doppelt so groß wie die des auch spannungsfreien, aber erst bei höherer Temp. entstehenden Suberons ist. Die FF. der Semicarbazone sind von cis-II 185°, von trans-II



178°, die der ARNOLDSchen Ketone 183 u. 163°. Mit CH_3MgI wurde aus cis-II ein Gemisch der 4-Methyl-cis-(0.3.5)-bicyclodecanole-(4) (IX), daraus durch W.-Abspaltung 4-Methyl-cis-(0.3.5)-bicyclodecen-(3) (X) u. dann durch Dehydrogenierung I (F. 83°, nach ARNOLD fl. gewonnen; Pikrat F. 137°, nach ARNOLD 108,5°; Trinitrobenzoladdukt F. 141°, nach ARNOLD 144—145°. Da die ARNOLDSchen Konstanten prakt. mit denen von PLATTNER für 5-Methylazulen gefundenen übereinstimmen, wird angenommen, daß ARNOLD diesen KW-stoff erhalten hat.

Versuche: IV, $\text{C}_9\text{H}_{14}\text{O}_4$. Darst. durch 10std. Kochen von 93 g III mit konz. HCl, Abdampfen der HCl im Vakuum, Lösen des Rückstands mit gesätt. NaHCO_3 -Lsg., Extrahieren mit Bzl., Ansäuern der wss. Schicht, Nd. aus W. krist., F. 166°. Ausbeute 35 g. — V, $\text{C}_9\text{H}_{14}\text{O}_4$. 1. Aus der benzol. Schicht der vorigen Darst. wurde das Bzl. abdestilliert, der Rückstand 8 Std. mit 25 ml konz. HCl + 10 ml W. gekocht, nach Verdünnung auf 100 ml u. Zusatz von Tierkohle filtriert u. im Vakuum eingedampft, der Rückstand in NaHCO_3 -Lsg. gelöst, mit Ae. extrahiert, die wss. Schicht mit verd. Säure gefällt, der Nd. aus W. krist., F. 138°. 2. 15 g VIII wurden gerade bis zur Auflsg. der Säure auf dem W.-Bad mit 40 ml SOCl_2 erwärmt, das ölige Chlorid in Ae. aufgenommen u. diese Lsg. zu einer Lsg. von CH_2N_2 (aus 88 g Nitrosomethylharnstoff [XI]) in Ae. gegeben. Das nach Abdestillieren des Ae. im Vakuum verbleibende ölige Bisdiazoketon wurde mit 350 ml Dioxan + 150 ml 25%ig. NH_4OH + 4,5 g AgNO_3 , in 15 ml W. gelöst, 35 Min. auf dem W.-Bad erwärmt, der aus Ag + Ag_2O bestehende Nd. abfiltriert, die Lsg. eingedampft u. nach Zugabe von Tierkohle durch Umkristallisieren das Diamid der V gewonnen, das, 1 Std. mit 15%ig. HC. gekocht, V ergibt. Aus W. kleine Prismen, F. 135°. Ausbeute 7,8 g. Keine Erniedrigung des F. beim Mischen der nach 1. u. 2. gewonnenen Präparate. — VII, $\text{C}_{11}\text{H}_{18}\text{O}_4$. 15 g IV wurden mit 25 ml SOCl_2 bis zum Aufhören der Gasentw. unter Rückfluß erwärmt, dann das SOCl_2 abdest., das Öl in trockenem Ae. aufgenommen u. diese Lsg. teilweise in 10 Min. zu einer eisgekühlten Lsg. von CH_2N_2 (aus 75 g XI) in Ae. gegeben, nach einer Std. der Ae. im Vakuum abdest., das krist. Bisdiazoketon (15,4 g) nach Waschen mit wenig PAe. abfiltriert. Dieses wurde in ähnlicher Weise wie bei der Darst. der V in das Diamid (F. des Rohprod. 182°) der VII umgewandelt, das 2 Std. mit 100 ml konz. HCl + 70 ml W. gekocht wurde u. nach Vakuumdest. krist. VII hinterließ. Zweimal aus W. krist. lange Nadeln, F. 135°, leichtlösl. in sd., wenig in kaltem Wasser. — VI, $\text{C}_{11}\text{H}_{18}\text{O}_4$. Darst. entsprechend VII aus 5 g V über das Säurechlorid, Bisdiazoketon (5,4 g) u. das Diamid (F. 206°) der VI

u. Kristallisation aus W.: perlmutterartige Platten, F. 165°, in sd. W. viel weniger lösl. als VII. — Cis-II, C₁₀H₁₆O. 3 g VII, mit 3 g red., feinem Fe-Pulver u. 0,15 g fein gemahlenem, krist. Ba(OH)₂ langsam erwärmt, zeigen Rk.-Beginn bei 260° u. werden bis 360° weiter dest., das Destillat wird in Ae. gelöst, mit gesätt. K₂CO₃-Lsg., dann mit W. gewaschen, mit Na₂SO₄ getrocknet, der Ae. abdest. u. durch Vakuumdest. 1,65 g Keton gewonnen; Kp.₁₂ 110°, von terpenartigem Geruch. Ausbeute 77,5%. — Trans-II, C₁₀H₁₆O. Darst. wie von cis-II. Kp.₁₇ 126°, von etwas schwächerem Geruch. Ausbeute 47%. — IX, C₁₁H₂₀O. 4,9 g cis-II in 40 ml Ae. wurden zu einer aus 4 g Mg + 12 g CH₃J in 120 ml Ae. bereiteten CH₃MgJ-Lsg. gegeben, 4 Std. auf 50° erwärmt, mit Eis u. konz. NH₄Cl-Lsg. gespalten, die Ae.-Schicht kurz mit K₂CO₃ getrocknet, der Ae. abdest. u. durch Vakuumdest. der Alkohol erhalten: Kp.₉ 108—110°, leichtblau, Ausbeute 94%. — X, C₁₁H₁₈. 4,9 g IX wurden 10 Min. mit 3,75 g geschmolzenem KHSO₄ auf 180° erwärmt, nach Abkühlung mit Ae. aufgenommen, die Lsg. mit W. gewaschen, mit Na₂SO₄ getrocknet u. der Ae. abdest., durch Vakuumdest.: 3,9 g X, Kp.₈ 80—82°. Ausbeute 95%. — I, C₁₁H₁₀. Beim Erhitzen von 3,6 g X mit 2,7 g gepulvertem S in N₂-Atmosphäre destilliert rohes I bei 14 mm von 70—115°. Die Fraktion von 100—115° wurde zur Darst. der Doppelverb. benutzt; Pikrat, purpurbraune Nadeln; Trinitrobenzoldaddukt, ebenso von etwas hellerer Farbe. Aus dem letzten wurde durch Chromatographie auf Al(OH)₃-Säule mittels Hexan reines I erhalten; purpurblaue Kristalle. (Collect. Trav. chim. Tchecoslov. 12. 81—92. Jan./Febr. 1947. Prague, Inst. Technol., Fac. chem. Engng., Dep. organ.)

METZENER. 3600

F. Šorm, Z. Šormová und L. Šedivý, Über Sesquiterpene. 3. Mitt. Synthese von 4,6-Dimethylazulen. (2. vgl. C. 1947. E. 711.) Die von ŠORM u. FAJKOŠ (Chem. Obzor 19. [1944.] 172. 181) beschriebene Azulen-Synthese ermöglichte die Darst. bisher unzugänglicher 5- u. 6-Monoalkylderivate. Es ergab sich so auch ein Weg zum noch nicht beschriebenen 4,6-Dimethylazulen (XII).

Versuche: Carbothoxyäthylcyclopentanoncarbonsäureäthylester (I, C₁₅H₂₀O₃): 20 g Na-Staub in 600 cm³ Toluol suspendiert, mit 137 g Cyclopentanoncarbonsäureäthylester nach erster Rk. 2 Std. auf 110°, dann mit α-Brompropionsäureäthylester versetzt u. 4 Std. auf gleiche Temp. erhitzt. Rk.-M. mit W. ausgeschüttelt u. wie üblich isoliert. Nach erneuter Dest. (Kp.₁ 140°) (Ausbeute) 85% der Theorie—Cyclopentanonylmethyllessigsäure (II): 189 g I 12 Std. gekocht mit 800 cm³ konz. HCl, Überschuß der Säure im Vakuum abdest., Rest mit wss. Na₂CO₃-Lsg. entfernt, Lsg. des Na-Salzes von II mit Ae. ausgeschüttelt, freie II mit HCl abgeschieden u. mit Ae. wiederholt extrahiert, dieser im Vakuum abdestilliert. 52% der Theorie, Kp._{1,5} 154°, ölige Substanz. Liefert leicht Semicarbazon (C₉H₁₅O₃N₃) aus wss.-sodaalkal. Lsg., aus A., F. 188°. — Cyclopentanonylpropionsäureäthylester (III, C₁₀H₁₆O₃): 25 g II, über das Semicarbazon gereinigt, in 100 cm³ absol. A. mit HCl-Gas gesättigt; nach 3tägigem Stehen A. im Vakuum abdest., Rest. mit K₂CO₃ in Eiswasser gelöst u. III mit Ae. ausgeschüttelt. Ausbeute 24,5 g, Kp._{0,5} 81—83°. — Carbothoxypropylcyclopentylidenyansessigsäureäthylester (IV, C₁₅H₂₁O₄N): In 60 cm³ absol. A. 8,5 g K gelöst, nach Auskühlen 24 g Cyanessigsäureäthylester u. 20,5 g III zugefügt. 8 Tage bei Raumtemp., dann auf Eis mit überschüssiger H₂SO₄ gegossen. 35% der Theorie, Kp._{0,7} 150—160°. — Carbothoxypropylcyclopentylcyanessigsäureäthylester (V, C₁₅H₂₃O₄N): 11 g IV in 100 cm³ A. mit 200 mg PtO₂ (ADAMS) bei n. Temp. u. Druck hydriert binnen 6,5 Stunden. 82% der Theorie, Kp._{0,75} 155°. V ist durch Kochen (10 Std.) mit konz. HCl verseifbar. Ölige Substanz mit Wasserdampf dest., Destillat mit K₂CO₃ gesättigt, ausgeäthert. Durch Dest. 0,5 g 2-Methyl-(0.3.3)-bicyclooctanon-(3), Semicarbazon (C₁₀H₁₇ON₃) aus CH₃OH, F. 204°. Aus verbleibender wss. Lsg. nach Eindampfen zur Trockne mit Sodalg. behandelt, diese Lsg. mit Bzl. ausgeschüttelt u. mit HCl angesäuert. 0,4 g Substanz, die nach mehrfachem Umkristallisieren aus W. sich als cis-Methylcyclopentandiessigsäure-(1.2) (C₁₀H₁₆O₄), F. 180° erwies. — Carboxymethylcyclopentylmethylcyanessigsäureäthylester (VI, C₁₅H₂₃O₄N): 5 g Na-Staub in 400 cm³ Bzl. suspendiert, 60 g Carbothoxypropylcyanessigsäureäthylester zugefügt u. 2 Std. gekocht. Der klaren Lsg. 35g Methyljodid zusetzen u. über Nacht in Wärme stehenlassen. Anderntags 5 Std. auf 70° erhitzt. Neutrale M. mit W. gewaschen. Aus Bzl.-Schicht wie üblich VI als Öl isoliert. Kp._{0,6} 157—159°, 81% der Theorie — cis- u. trans-Cyclopentanmethylidiessigsäure-(1.2) (VIIc u. VIIt, C₁₀H₁₆O₄): 49 g VI 20 Std. mit 500 cm³ konz. HCl gekocht. Nach Auskühlen u. Umkristallisieren aus W. 18 g VIIc, F. 181°. Aus Mutterlauge durch Einengen 2 g VIIt, F. 159°. — Eine 3. Fraktion enthält VIIc—VIIt-Gemisch u. vermutlich noch eine dritte Säure. — cis-Methylcyclopentandipropionsäure-(1.2) (VIII, C₁₀H₂₀O₄). Aus 6 g VIIc u. 12 cm³ SO₂Cl das VIIc-Chlorid, das in äther. Lsg. bei 0° in trockene äther. Diazomethan-Lsg. mit 42 g Nitrosomethylharnstoff zugetropft wird. Nach 2 Std. Stehen bei Raumtemp. Ae. im schwachen Vakuum abdest., verbliebene Kristalle von

Diazoketon mit PAe. verreiben, absetzen lassen u. sofort in ein Gemisch von 130 cm³ Dioxan, 60 cm³ 25%ig. wss. NH₃ u. 1,4 g AgNO₃ in 4 cm³ W. eintragen. Nach 1 Std. Erwärmen auf W.-Bad kristallisiertes Diamid abscheiden u. ohne Reinigung durch 3std. Kochen mit Gemisch von 40 cm³ konz. HCl u. 14 cm³ W. verseifen. Nach Eindampfen Kristalle; Umkristallisieren aus W., F. 153°. — *2-Methyl-(0.3.5)-bicyclodecanon-(4)* (IX): 7,5 g VIII mit 7,5 g red. Fe u. fein zerriebenem kristallisiertem Ba(OH)₂ vermischt u. destilliert. 83% der Theorie, Kp.₁₃ 128°. Identifiziert als *Semicarbazon* in Pyridinlsg., umkristallisiert aus CH₃OH, C₁₂H₂₁ON₃, F. 207—208°. — *cis-2.4-Dimethyl-(0.3.5)-bicyclodecanol-(4)* (X, C₁₂H₂₂O): zu MgCH₃J aus 3,4 g Mg u. 10,2 g CH₃J in 120 cm³ Ae. äther. Lsg. von 4,15 g IX, 4 Std. auf 50° erwärmt, dann mit Eis u. NH₄Cl zerlegt. Äther. Lsg. des Carbinols mit K₂CO₃ getrocknet u. der Alkohol durch Dest. isoliert. Kp.₁₆ 135—136°. 94% der Theorie. — *cis-2.4-Dimethyl-(0.3.5)-bicyclodecan-(3) bzw. -(4)* (XI, C₁₂H₂₀): 4 g X mit 3 g fein verriebenem KHSO₄ 10 Min. lang auf 180° erhitzt. KW-stoff mit Ae. aufgenommen, mit Na₂SO₄ getrocknet u. abdestilliert. Kp.₁₆ 108—108,5°. 88% der Theorie. — XII. Aus XI durch Dehydrieren bei 340—360° mit Aktivkohle mit 10% Pd. Sammeldestillat mit PAe. verdünnt u. mit 80%ig. H₃PO₄ behandelt. XII scheidet man aus saurer Schicht mit W. ab. Aus 2,7 g XI 450 mg XII. Identifiziert als Mol.-Verb. mit *Trinitrobenzol* (C₆H₃O₆N₃), dunkelgefärbte Nadeln aus A., F. 143°. XII durch Chromatographie auf Al₂O₃-Säule in Pentanlsg. freigesetzt, hellviolette Fl., bisher nicht kristallisiert. (Chem. Listy Vědu Průmysl 41. 30—34. 10/2. 1947. [Orig.: tschech.] Collect. Trav. chim. Tchécoslov. 12. 554—63. Sept./Okt. 1947. [Orig.: engl.] Praha, T.H., Inst. f. organ. Technol.

FREYTAG. 3600

Gallensäuren.

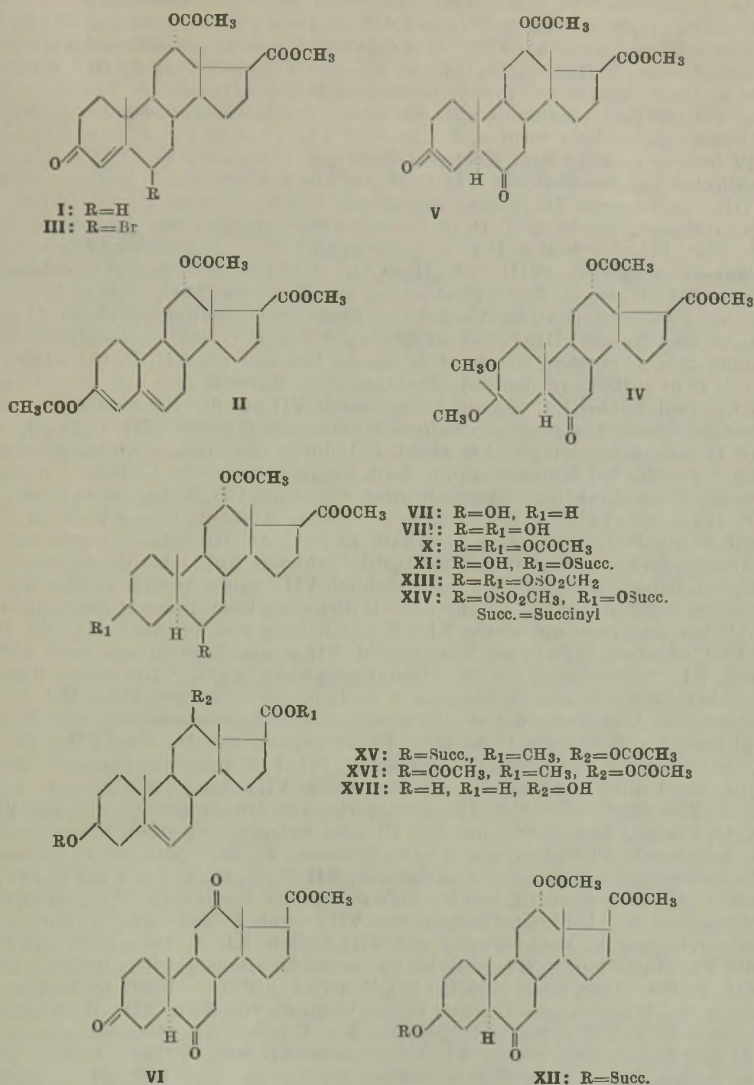
Robert P. Jacobsen, George M. Pieha, Charles Weinstein und Louise Romanoff, *Einige jodierte Derivate von Cholsäure*. Da Jod-Derivv. der Cholsäure, wenn sie im Gallen-trakt angereichert würden, die Röntgen-diagnose der Gallenblase ermöglichen könnten, beschreiben Vff. die Herst. folgender Derivv., beobachten aber keine Anreicherung: *3-Jod-7.12-diketocholansäure* (I) wird aus dem *3-p-Tosylat* des *3-Oxy-7.12-diketocholansäuremethylester* (III) hergestellt, der durch Oxydation aus dem *3-p-Tosylcholsäuremethylester* (IV) gewonnen wird. I, das bei katalyt. Hydrierung in *7.12-Diketocholansäure* übergeht, wird über das Säurechlorid in *3-Jod-7.12-diketoglykocholansäure* (II) übergeführt.

Versuche (alle FF. korr.): *Cholsäuremethylester-3-p-toluolsulfonat* (IV) aus *Cholsäuremethylester* mit *p-Tosylchlorid* in Pyridin (vgl. BARNETT u. REICHSTEIN, C. 1938. II. 4075). — *3-Oxy-7.12-diketocholansäuremethylester-3-p-tosylat* (III), C₃₂H₄₄O₇S, aus IV mit CrO₃ in Eisessig, aus Methanol, krist. Prod., F. 142,5—143,5°. — *3-Jod-7.12-diketocholansäuremethylester* (Ia), C₂₅H₃₇O₄J, aus III durch 3std. Kochen mit NaJ u. wenig Na₂S₂O₃ in Acetylaceton, aus Methanol, F. 171,5—172°. — *3-Jod-7.12-diketocholansäure* (I), C₂₄H₃₅O₄J, aus Ia durch Verseifen mit methanol. KOH, aus wss. Methanol, F. 229—232°. — *3-Jod-7.12-diketoglykocholansäure* (II), C₂₆H₃₉O₅NJ, aus I mit SOCl₂, 3std. Rühren einer Suspension des festen Säurechlorids in einer Lsg. von Glycerin in NaOH, 20std. Stehen bei 20°, 3std. Rühren bei 60° u. Ansäuern. Durch Extraktion mit Aceton Kristalle, F. 197,5—199° (Zers.). — *7.12-Diketocholansäure*, aus I durch Hydrierung in wss.-methanol. NaOH über Pd-Norit. Aus Bzl.-Neohexan krist. Prod., F. u. Misch-F. 175,5—177°. (J. biol. Chemistry 171. 87—90. Nov. 1947. Shrewsbury, Worcester Found. Exp. Biol.; Medford, Mass., Tufts Coll., Dep. of Physiol.)

SCHIEDT. 3700

R. Jeanloz, D. A. Prins und J. von Euw, *Über Gallensäuren und verwandte Stoffe*. 42. Mitt. *3β.12α-Dioxyätiocolen-(5)-säure*. (41. vgl. Helv. chim. Acta 29. [1946.] 1374.) Vff. beschreiben die Synth. von *3β.12α-Dioxyätiocolen-(5)-säure* (XVII) aus *3-Keto-12α-acetoxyätiocolen-(4)-säuremethylester* (I) nach einem Verf. von REICH u. LARDON (C. 1946. I. 2396) über das nicht gereinigte Enolacetat II, den bromierten Ester III u. den *3.6-Diketo-12α-acetoxyätiocolansäuremethylester* (V), der durch Verseifung, Methylierung u. Oxydation *3.6.12-Triketoätiocolansäuremethylester* (VI) lieferte. Katalyt. Hydrierung von V führte zum *3.6-Diol* (VIII), neben wenig *6β-Oxy-12α-acetoxyätiocolansäuremethylester* (VII), wenn man zunächst wenig PtO₂ verwendet u. die Hauptmenge erst nach 1 Mol. H₂-Aufnahme hinzugibt. Die Charakterisierung von VIII erfolgte als Triacetat (X). Die Aufarbeitung erfolgt am besten durch Succinylierung u. Trennung des Prod. in saure u. neutrale Anteile. Die sauren Anteile liefern mit CH₂N, *3β-Succinoyoxy-6β-oxy-12α-acetoxyätiocolansäuredimethylester* (XI), die neutralen enthalten vorwiegend VII. Partielle Hydrierung von V lieferte nach Succiny-

lierung ein Gemisch von **XI** u. 3β -Succinoxy-6-keto-12 α -acetoxyätiolcholsäuredimethylester (**XII**), der zu **XI** weiter hydriert werden kann. **XI** entsteht auch bei Succinylierung von reinem **VIII** u. liefert bei CrO₃-Oxydation **XII** zurück. **XI** führte über



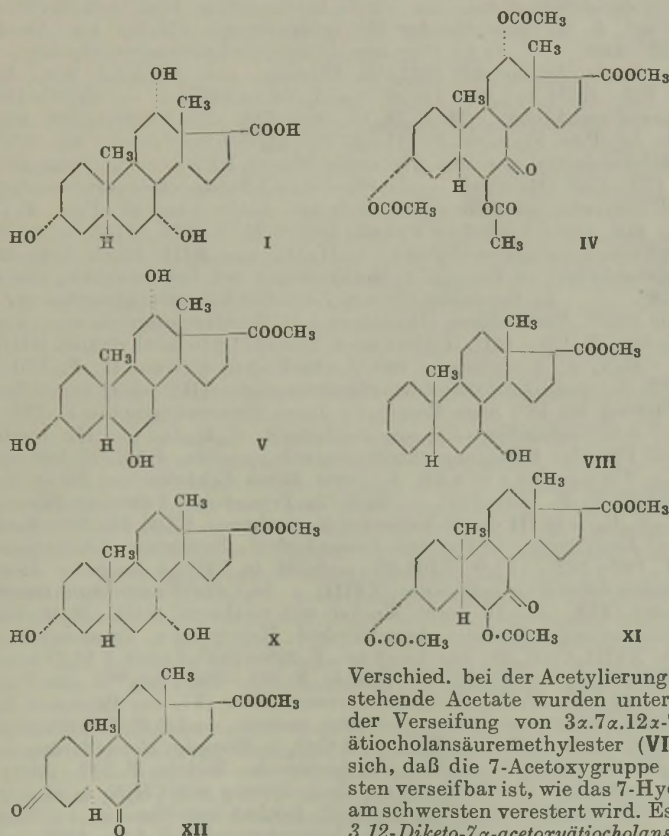
das Mesylat (**XIV**) u. den Δ^5 -ungesätt. Methylester (**XV**) nach dessen Verseifung zu **XVII**. Auch **VIII** lieferte über das amorphe Dimesylat **XIII** u. 3β -12 α -Diacetoxyätiolcholen-(5) säuremethylester (**XVI**) die gewünschte Verb. **XVII**.

Versuche: (FF. KOFLER-BLOCK; korr.) 3-Keto-12 α -acetoxyätiolcholen-(4)-säuremethylester (**I**), nach von EUW u. REICHSTEIN (Helv. chim. Acta 29. [1946.] 654), F. 206 bis 210°; $[\alpha]_D^{19} +192,8 \pm 2^\circ$ (c = 1,712 in Aceton); 45% (Ausbeute). — 6-Brom-3-keto-12 α -acetoxyätiolcholen-(4)-säuremethylester (**III**), C₂₃H₃₁O₅Br, aus **I** mit Acetanhydrid u. CH₃COCl durch 4 $\frac{1}{2}$ std. Kochen (CaCl₂-Verschluß), krist. Rückstand (**II**) wurde in Aceton mit einer Bromacetamid-Na-Acetat-Essigsäure-W.-Lsg. innerhalb 5 Min. versetzt u. 1 Std. stehen gelassen, Aceton wird abgedampft, in Chlf.-Ae. aufgenommen u. wie üblich aufgearbeitet, aus Ae.-PAe. flache Prismen, F. 175—177° (Zers.) nach 1std.

Trocknen im Hochvakuum bei 60°; $[\alpha]_D^{15} + 93,7 \pm 2^0$ ($c = 0,961$ in Aceton). — 3.6-Di-keto-12 α -acetoxyätiolcholsäuremethylester (V), C₂₃H₃₂O₆, a) aus rohem III mit methanol. HCl durch 12std. Stehen u. 2 1/2std. Kochen u. übliche Aufarbeitung, aus Aceton-Ae.-PAe., flache Nadeln, nach Sublimation bei 190—220° Bad-Temp. u. 0,01 mm, F. 227—229°; $[\alpha]_D^{16} + 114,4 \pm 2^0$ ($c = 1,670$ in Aceton); 50% (bezogen auf I), b) aus kristallinem III wie unter a); 47%. — 3.6-Diketo-12 α -acetoxyätiolcholsäuremethylesterdimethylacetal-(3) (IV), C₂₅H₃₂O₆, aus III mit 1%ig. methanol. HCl durch 2std. Kochen u. 12std. Stehen bei Zimmertemp.; nach Wasserzugabe u. Vakuumverdampfung des CH₃OH fielen Kristalle aus, die — wie der Rückstand des Ae.-Auszuges des wss. Filtrats — acetyliert wurden, F. 236—238°; $[\alpha]_D^{18} + 93,2 \pm 2^0$ ($c = 0,815$ in Aceton). IV lieferte nach 15 Min. Kochen mit 80%ig. Essigsäure V: 97%. — 3.6.12-Tri-ketoätiolcholsäuremethylester (VI), C₂₁H₂₈O₆, aus V durch 1/2std. Kochen mit methanol. KOH. HCl-saurer Ae.-Auszug wurde mit CH₂N₂ versetzt u. wie üblich aufgearbeitet. Rohprod. wurde mit CrO₃ in Eisessig 6 Std. oxydiert, aus Aceton-Ae. Nadeln, F. 262—265°; $[\alpha]_D^{17} + 96,6 \pm 1^0$ ($c = 1,499$ in Chlf.). — 3 β .6 β -Dioxy-12 α -acetoxyätiolcholsäuremethylester (VIII), C₂₃H₃₆O₆ u. 6 β -Oxy-12 α -acetoxyätiolcholsäuremethylester (VII), C₂₃H₃₆O₅, durch Hydrierung von V mit viel PtO₂·H₂O in Eisessig, aus Aceton-Ae.-PAe. umkristallisiert wurden 4 Fraktionen erhalten: Fraktion 1) gab aus Aceton-Ae. Nadeln von VIII, F. 237—239°; $[\alpha]_D^{19} + 99,8 \pm 0,02^0$ ($c = 0,912$ in Aceton), Fraktionen 2) u. 4) ergaben aus Ae.-PAe. flache Prismen von VII, F. 181—183°; $[\alpha]_D^{16} + 110,7 \pm 4^0$ ($c = 0,515$ in Aceton), Fraktion 3) u. Mutterlaugen von 2) u. 4) wurden succinyliert (vgl. nachst.) u. das nicht reagierende VII aus der Neutralfraktion isoliert. 3 β -Succinoxy-6 β -oxy-12 α -acetoxyätiolcholsäuremethylester (XI), C₂₈H₄₂O₈, a) aus VIII mit Bernsteinsäureanhydrid in absol. Bzl. durch zweimaliges Abdampfen, 48 Std. Stehen mit Pyridin bei Zimmertemp. u. 2std. Erhitzen auf 100°. Übliche Aufarbeitung ergab wenig Neutralfraktion. Säuren wurden mit äther. CH₂N₂-Lsg. methyliert, Blättchen, F. 144—146°; $[\alpha]_D^{20} + 71,8 \pm 2^0$ ($c = 1,002$ in Aceton); b) aus V durch Hydrierung mit wenig PtO₂ in Eisessig innerhalb 14 Std., Ae.-Rückstand wurde mit Bernsteinsäureanhydrid u. Pyridin durch 3 1/4std. Erhitzen auf dem W.-B. succinyliert. Neutralprod. lieferte aus Chlf.-Ae. hauptsächlich VII. Saure Anteile wurden wie bei a) methyliert u. ergaben aus Ae. XI. Erneute Hydrierung kristalliner Mutterlaugen ergab nach üblicher Aufarbeitung wenig XI. Wiederholung von b), nach 1 1/2 Std. Hauptmenge PtO₂ zugeben, lieferte als Neutralprod. VII u. als saure Anteile nach Methylierung 68% XI. Neutralprod. wurde chromatographiert (Al₂O₃). Die ersten PAe.-Bzl.-Eluate gaben Gemisch von mindestens 3 Stoffen, die folgenden PAe.-Bzl. (1:4)- u. (1:9)-Eluate aus Aceton-Ae. 6-Keto-12 α -acetoxyätiolcholsäuremethylester, F. 202 bis 203° (vgl. nachst.). Weitere Bzl.-Ae. (8%)-Eluate ergaben aus Ae.-PAe. VII u. Bzl.-Ae., Ae.- u. Ae. + wenig Chlf.-CH₃OH-Essigester (1:1:1)-Eluate ein Gemisch mehrerer Stoffe, die nicht untersucht wurden. Zuletzt wurde VIII eluiert, aus Aceton-Ae. feine Nadeln, F. 238—239°. — 6-Keto-12 α -acetoxyätiolcholsäuremethylester, aus VII mit 2%ig. CrO₃-Eisessig-Lsg. 24 Std. bei 20°. Übliche Aufarbeitung ergab Neutralprod., aus Aceton-Ae. rhomb. Plättchen, aus Aceton Prismen, F. 202—204°. — 3 β -Succinoxy-6-keto-12 α -acetoxyätiolcholsäuremethylester, XII, C₂₈H₄₀O₈, a) aus V mit H₂PtO₂·H₂O in Eisessig (Abbruch nach 1,2 Mol H₂-Aufnahme), aus Aceton-Ae.-PAe. unreines VIII u. Mutterlaugen (C). Umkristallisation von VIII ergab F. 225—235° u. Mutterlaugen (B). Succinylierung u. Methylierung von VIII lieferte XI, F. 144—146°. (25,6% bezogen auf V). Mutterlaugen B succinyliert u. saure Anteile methyliert lieferten aus Ae.-PAe. XII, F. 184—186°, feine Nadeln; $[\alpha]_D^{18} + 71,4 \pm 2^0$ ($c = 0,897$ in Aceton). Succinylierung von Mutterlaugen C ergab analog Gemisch von XI u. XII. Hydrierung von XII Gemisch XI u. XII u. Mutterlaugen von B u. C gaben XI. Gesamtausbeute an XI 53%. b) Aus XI mit CrO₃ wie bei VI; Ausbeute an XII 90%, F. 188—189°. — Hydrierung von reinem XII an PtO₂·H₂O in Eisessig gab aus Ae.-PAe. 88% XI. — 3 β .6 β -12 α -Triacetoxyätiolcholsäuremethylester (X), C₂₇H₄₀O₈, aus VIII mit Pyridin-Acetanhydrid 12 Std. bei Raumtemp. u. 2 Std. bei 100°, übliche Aufarbeitung, aus Ae.-PAe. kurze dicke Prismen, F. 220°; $[\alpha]_D^{17} + 57,7 \pm 3^0$ ($c = 0,797$ in Aceton). — 3 β -Succinoxy-6 β -mesyloxy-12 α -acetoxyätiolcholsäuremethylester (XIV), C₂₉H₄₄O₁₁S, aus XI mit Mesylechlorid in Pyridin 16 Std. bei 5°, übliche Aufarbeitung, aus Ae. Blättchen, F. 159—160°; $[\alpha]_D^{18} + 53,2 \pm 4^0$ ($c = 0,507$ in Aceton); 85%. Aus Mutterlaugen noch wenig XII. — 3 β -Succinoxy-12 α -acetoxyätiolcholen-(5)-säuremethylester (XV), C₂₈H₄₀O₈, aus XIV mit Pyridin im evakuierten Rohr 17 Std. bei 134°, übliche Aufarbeitung, aus Ae.-PAe. rhomb. oder hexagonale Blättchen, weitere Mengen aus Sodauszügen nach Methylierung; F. 124—125°; $[\alpha]_D^{17} + 58,3 \pm 3^0$ ($c = 0,687$ in Aceton); 90%. Rk. mit Tetranitromethan positiv. — 3 β .12 α -Dioxyätiolcholen-(5)-säure (XVII), a) aus XV mit methanol. KOH 3 Std. bei Siedetemp., dann mit W. verd., CH₃OH im Vakuum entfernt

u. mit Ae. ausgeschüttelt, übliche Aufarbeitung, alkal.-wss. Lsg. gab nach Ansäuern mit HCl u. Ausschütteln mit Chlf.-Ae. (1:3), Trocknen u. Einengen Kristalle, aus Dioxan-Aceton, F. 292—294° (Zers.). Weitere Mengen durch Hochvakuumsublimation bei 240° Badtemp. aus Mutterlauge; 94% b) aus XVI wie unter a); aus Dioxan-Ae., F. 292 bis 294° (Braunfärbung). β . 12 α -Diacetoxyätiocolen-(5)-säuremethyl ester (XVI), C₂₅H₃₈O₆, aus VIII mit Methylchlorid analog XIV. Rohes Dimesylat (XIII) kristallisierte nicht. Es wurde mit Ag-Acetat 1 Std. erhitzt u. wie üblich aufgearbeitet, aus Ae.-PAe. feine Nadeln, F. 190—192°; schwache Gelbfärbung mit Tetranitromethan; $[\alpha]_D^{18} +71,4 \pm 3^{\circ}$ (c = 0,575 in Aceton); 55%. (Helv. chim. Acta 30. 374—84. 1/2. 1947. Basel, Univ., Pharmaz. Anstalt.) HALLMANN. 3700

A. Lardon, Über Gallensäuren und verwandte Stoffe. 43. Mitt. *Derivate und Umwandlungsprodukte der Ätiocolsäure.* (42. vgl. vorst. Ref.) Ätiocolsäure (I) wurde aus 3 α .7 α .12 α -Trioxypregnan-20-on dargestellt, das nach MEYSTRE u. MIESCHER (C. 1946. I. 961, 970) aus Cholsäure erhalten wird. Es wurden verschied. Acetate von I dargestellt u. in ihrer Konst. aufgeklärt. Aus 3 α .12 α -Diacetoxy-7-ketoätiocolsäuremethyl ester (II) konnte über den 6-Brom-3 α .12 α -diacetoxy-7-ketoätiocolsäuremethyl ester (III) durch alkal. Verseifung 3 α .6.12 α -Triacetoxy-7-ketoätiocolsäuremethyl ester (IV) erhalten werden; die Konst. von IV wurde gesichert. Durch Red. nach WOLFF-KISHNER wurde IV in den amorphen 3 α .6.12 α -Trioxypregnan-20-on (V) übergeführt.



der 7 α -Oxyätiocolsäuremethyl ester (VIII) dargestellt werden. Aus dem 3 α .12 α -Dioxy-7 α -acetoxyätiocolsäuremethyl ester (IX) wurde durch Schutz der 3-Oxygruppe, Oxydation u. Red. nach WOLFF-KISHNER 3 α .7 α -Dioxyätiocolsäuremethyl ester (X) erhalten, der sich über das 7-Keton in 3 α .6-Diacetoxy-7-ketoätiocolsäuremethyl ester (XI) überführen ließ. Aus XI konnte unter Isomerisierung am C₍₅₎ 3,6-Diketoätiocolalcoholäuremethyl ester (XII) dargestellt werden.

Versuche: (FF. nach KOFLER u. korr.; Fehler $\pm 2\%$): 21-Benzalpregnan-3 α .7 α .12 α -triol-20-on-triacetat, aus Pregnan-3 α .7 α .12 α -triol-20-on-7-monoacetat durch Umsetzung mit Benzaldehyd u. Na in absol. A. u. Acetylierung mit Acetanhydrid in Pyridin; nicht kristallisierendes Öl. — *Ätiocholsäure* (I), aus vorst. Verb. durch Oxydation mit CrO₃ in Eisessig; aus Aceton-Ae., F. 266—270°. *Methylester* (XIII), C₂₁H₃₄O₅, aus I durch Methylierung mit CH₂N₂; aus Bzl., F. 194—195°; $[\alpha]_D^{14} + 66,0^0$ (c = 0,984 in CHCl₃). *Methylesterhydrat* (?), aus Aceton-Ae., F. 110—125°, nach Wiedererstarren F. 190—194°. — 3.7.12-Triketoätiocholansäuremethylester, aus XIII durch Oxydation mit CrO₃ in Eisessig; aus Ae.-PAe. bzw. Aceton-Ae. feine Nadeln, F. 253—257°. — *Ätiocholsäuremethylestertriacetat* (VI), aus XIII durch Acetylierung mit Acetanhydrid in Pyridin, aus Ae.-PAe., F. 133—135°. — 3 α .12 α -Diacetoxy-7 α -oxyätiocholansäuremethylester (XIV), 3 α .7 α -Diacetoxy-12 α -oxyätiocholansäuremethylester (XV) u. 3 α -Acetoxy-7 α .12 α -dioxyätiocholansäuremethylester (XVI), aus XIII durch Acetylierung mit 1% HCl enthalten dem Eisessig bei 18°, Trennung u. Reinigung durch Chromatographie an Al₂O₃; VI, C₂₂H₄₀O₈, aus Ae.-PAe. Körner, F. 135—137°; $[\alpha]_D^{14} 117,6^0$ (c = 1,334 in CHCl₃); XIV, C₂₅H₃₈O₇, als amorphe Substanz; XV, aus Ae.-PAe. Nadeln, F. 171—172°; $[\alpha]_D^{18} + 55,3^0$ (c = 1,139 in CHCl₃); XVI als amorphe Substanz. — 3 α -Acetoxy-7.12-diketoätiocholansäuremethylester, C₂₃H₃₂O₆, aus XVI durch Oxydation mit CrO₃ in Eisessig; aus Ae. Prismen, F. 239—244°; $[\alpha]_D^{17} + 86,5^0$ (c = 1,387 in CHCl₃). — *Ätiolithocholsäuremethylester*, aus vorst. Verb. durch Red. mit Hydrazinhydrat u. Na in absol. A. u. nachfolgender Methylierung mit CH₂N₂, aus Ae.-PAe. Nadeln, F. 142—146°. — 3 α .7 α -Diacetoxy-12-ketoätiocholansäuremethylester, C₂₅H₃₆O₇, aus XV durch Oxydation mit CrO₃ in Eisessig, aus Ae.-PAe. bzw. Aceton-Ae. Nadeln, F. 225—227°; $[\alpha]_D^{18} + 110,4^0$ (c = 1,204 in CHCl₃). — 3 α .12 α -Diacetoxy-7-ketoätiocholansäuremethylester, (II) C₂₅H₃₆O₇, aus XIV durch Oxydation mit CrO₃ in Eisessig, aus Ae.-PAe. Prismen, F. 171—173°; $[\alpha]_D^{18} + 98,9^0$ (c = 0,990 in CHCl₃). — *Ätiodesoxycholsäuremethylester* aus II, nach WOLFF-KISHNER u. Methylierung mit CH₂N₂; F. 110—120° (Hydrat). — 3 α .12 α -Dioxy-7-ketoätiocholansäuremethylester, aus XIII durch Umsetzung mit Bromacetamid in wss. Aceton; aus Ae.-PAe., F. 175—176°. Acetylierung mit Acetanhydrid in Pyridin liefert II, F. 171—173°. — 3 α -Succinoxy-7 α .12 α -dioxyätiocholansäuredimethylester, C₂₆H₄₀O₈, aus XIII durch Umsetzung mit Bernsteinsäureanhydrid in Pyridin u. Methylierung mit Diazomethan; aus Ae.-PAe., F. 176—178°. — 3 α -Succinoxy-12 α -oxy-7-ketoätiocholansäuredimethylester (XVII), C₂₆H₃₈O₈, aus vorst. Verb. durch Oxydation mit Bromacetamid in wss. Aceton; aus Ae.-PAe. Nadeln, F. 158—161°. Liefert nach Verseifung in methylakoh. KOH, Methylierung mit CH₂N₂ u. Acetylierung mit Acetanhydrid-Pyridin II, F. 170—172°. — 6-Brom-3 α .12 α -diacetoxy-7-ketoätiocholansäuremethylester (III), aus II durch Bromierung mit Brom-Eisessig bei 18°; nach Reinigung durch Chromatographie F. 212—214°. — 12 α -Acetoxy-7-ketoätiocholadien-(3.5)-säuremethylester, C₂₃H₃₀O₅, aus III durch Kochen mit AgNO₃ in Pyridin; Reinigung chromatograph., aus Ae.-PAe., F. 189—191°; UV-Spektr.: λ_{max} . 278 m μ (log ϵ = 4,43; A.), oder durch Erhitzen von III in Pyridin im Rohr im Xylobad; F. 189—191°. — 3 α .6.12 α -Triacetoxy-7-ketoätiocholansäuremethylester (IV), C₂₇H₃₈O₉, aus III durch Verseifen in methanol. KOH bei 20°, Methylierung mit CH₂N₂ u. Acetylierung in Pyridin-Acetanhydrid; Reinigung chromatograph., aus Ae.-PAe., F. 180—182°; $[\alpha]_D^{22} + 103,6^0$ (c = 2,161 in CHCl₃). Isomerer 3 α .6.12 α -Triacetoxy-7-ketoätiocholansäuremethylester (XVIII) u. 3 α .7.12 α -Triacetoxy-6-ketoätiocholansäuremethylester (XIX), aus IV durch Kochen mit methanol. KOH, Methylierung mit CH₂N₂ u. Acetylierung in Pyridin-Acetanhydrid; Reinigung u. Trennung durch Chromatographie: XVIII, C₂₉H₃₈O₉, aus Ae.-PAe., F. 238—242°; $[\alpha]_D^{18} + 57,2^0$ (c = 1,293 in CHCl₃); XIX, C₂₇H₃₆O₉, aus Aceton-Ae. Nadeln, F. 255—260°; $[\alpha]_D^{18} + 124,2^0$ (c = 1,143 in CHCl₃). — 3 α .6.12 α -Trioxyätiocholansäuremethylester (V), aus IV durch Red. nach WOLFF-KISHNER; konnte nicht krist. erhalten werden. — 3.6.12-Triketoätiocholansäuremethylester, aus V durch Oxydation mit CrO₃ in Eisessig, Methylierung mit CH₂N₂ u. Reinigung durch Chromatographie; aus Aceton-Ae. Nadeln, F. 257—264°; oder aus XVIII durch Red. nach WOLFF-KISHNER, Methylierung mit CH₂N₂ u. Oxydation mit CrO₃ in Eisessig; das rohe Prod. wurde durch Kochen mit Eisessig + 1 Tropfen HCl umgelagert u. mit CH₂N₂ methyliert; nach Chromatographie F. 259—263°. — 3 α .6.12 α -Triacetoxyätiocholansäuremethylester, aus V durch Acetylierung mit Acetanhydrid-Pyridin; amorph. — 3 α .6-Dioxy-12 α -acetoxyätiocholansäuremethylester (XX), aus vorst. Verb. durch 40std. Verseifen mit K₂CO₃-NaHCO₃ in wss. Methanol bei 20°, Methylierung mit CH₂N₂ u. Chromatographie; amorph. — 3.6-Diketo-12 α -acetoxyätiocholansäuremethylester, aus XX durch Oxydation mit CrO₃ in Eisessig; aus Ae.-PAe., F. 228 bis 230°. — 3 α .6-Dimesyloxy-12 α -acetoxyätiocholansäuremethylester, aus XX durch Umsetzung mit Mesylchlorid in Pyridin bei 0°; amorph. — 3 β .12 α -Diacetoxyätiocholen-(5)-

säuremethylester, aus vorst. Verb. durch Kochen mit Silberacetat in Eisessig; aus Ae.-Pae. Nadeln, F. 191—194°. — *3 α -Succinoy-12 α -acetoxy-7-ketoätiocolansäuredimethylester*, C₂₈H₄₀O₉, aus XVII durch Acetylierung mit Acetanhydrid-Pyridin; aus Aceton-Ae. Nadeln, F. 182—184°. Bromierung mit Brom-Eisessig, Verseifen in methanol. KOH bei 20°, Methylierung u. Acetylierung wie üblich, sowie Reinigung durch Chromatographie, ergibt IV u. XVIII. — *3 α -Oxy-7 α -12 α -diacetoxyätiocolansäuremethylester (XXI)*, C₂₈H₃₈O₇, aus VI durch Verseifen mit K₂CO₃ in wss. Methanol bei 20° u. Methylierung mit CH₂N₂; aus Ae., F. 182—184°; $[\alpha]_D^{15} + 106,5^0$ (c = 1,633 in CHCl₃). — *3 α -12 α -Dioxy-7 α -acetoxyätiocolansäuremethylester (IX)*, C₂₃H₃₆O₆, aus VI durch Kochen mit K₂CO₃ in wss. Methanol u. Methylierung mit CH₂N₂; aus Ae.-Pae. Nadeln, F. 172—174°; $[\alpha]_D^{18} + 44,4^0$ (c = 1,328 in CHCl₃). — *3-Keto-7 α -12 α -diacetoxyätiocolansäuremethylester*, C₂₈H₃₈O₇, aus XXI durch Oxydation mit CrO₃ in Eisessig; F. 166—168°; $[\alpha]_D^{18} + 107,8^0$ (c = 2,968 in CHCl₃). — *3-12-Diketo-7 α -acetoxyätiocolansäuremethylester (VII)*, C₂₃H₃₂O₆, aus IX durch Oxydation mit CrO₃ in Eisessig; F. 208—212°; $[\alpha]_D^{17} + 97,8^0$ (c = 1,083 in CHCl₃). — *7 α -Oxyätiocolansäuremethylester (VIII)*, C₂₁H₃₄O₃, aus VII durch Red. nach WOLFF-KISNER u. Methylierung mit CH₂N₂; aus Ae.-Pae., F. 148—152°; $[\alpha]_D^{15} + 30,7^0$ (c = 2,274 in CHCl₃). — *7-Ketoätiocolansäuremethylester*, C₂₁H₃₂O₃, aus VIII durch Oxydation mit CrO₃ in Eisessig; aus Pae. Nadeln, F. 122—123°; $[\alpha]_D^{15} - 38,6^0$ (c = 0,926 in CHCl₃). — *12 α -Oxyätiocolansäuremethylester*, C₂₁H₃₄O₃, aus 3-Keto-12 α -oxyätiocolansäuremethylester durch Red. nach WOLFF-KISNER u. Methylierung mit CH₂N₂; aus Methanol, F. 122—123° (Umwandlung 112—114°); $[\alpha]_D^{15} + 83,1^0$ (c = 0,914 in CHCl₃). — *12-Ketoätiocolansäuremethylester*, C₂₁H₃₂O₃, aus vorst. Verb. durch Oxydation mit CrO₃ in Eisessig; aus Ae.-Pae. Blättchen, F. 159—163°; $[\alpha]_D^{14} + 141,6^0$ (c = 0,995 in CHCl₃). — *3 α -Succinoy-7 α -acetoxy-12 α -oxyätiocolansäuredimethylester*, C₂₈H₄₀O₉, aus IX durch Erhitzen mit Bernsteinsäureanhydrid in Pyridin u. Methylierung mit CH₂N₂; aus Ae.-Pae. Nadeln, F. 166—167°. — *3 α -Succinoy-7 α -acetoxy-12-ketoätiocolansäuredimethylester*, C₂₈H₄₀O₉, aus vorst. Verb. durch Oxydation mit CrO₃ in Eisessig; aus Ae. Nadeln, F. 135—136°. — *3 α -7 α -Dioxy-12-ketoätiocolansäuremethylester*, C₂₁H₃₂O₆, aus vorst. Verb. durch Kochen mit KOH in wss. Methanol u. Methylierung mit CH₂N₂; aus Ae.-Pae. Nadeln, F. 210—212°. — *3 α -7 α -Dioxyätiocolansäuremethylester (Chenoätiocolansäuremethylester; X)*, C₂₁H₃₄O₄, aus der vorst. Verb. durch Red. nach WOLFF-KISNER u. Methylierung mit CH₂N₂; aus Ae.-Pae. Nadeln, F. 159—163°; $[\alpha]_D^{16} + 2,0^0$ (c = 1,487 in CHCl₃). — *3-7-Diketoätiocolansäuremethylester*, C₂₁H₃₀O₄, aus X durch Oxydation mit CrO₃ in Eisessig; aus Aceton-Ae., F. 178—181°; $[\alpha]_D^{14} - 13,4^0$ (c = 1,117 in CHCl₃). — *3 α -Succinoy-7 α -oxyätiocolansäuredimethylester*, aus X durch Erhitzen mit Bernsteinsäureanhydrid in Pyridin u. Methylierung mit CH₂N₂; das Prod. konnte nicht krist. erhalten werden. — *3 α -Succinoy-7-ketoätiocolansäuredimethylester (XXII)*, C₂₈H₃₈O₇, aus vorst. Verb. durch Oxydation mit CrO₃ in Eisessig; aus Aceton-Ae., F. 154—155°. — *3 α -6-Diacetoxy-7-ketoätiocolansäuremethylester (XI)*, C₂₆H₃₆O₇, aus XXII durch Bromierung mit Brom-Eisessig, Kochen mit methylalkoh. NaOH u. Methylierung u. Acetylierung wie üblich; aus Ae.-Pae., F. 204—209°. — *3-6-Diketoätiocolansäuremethylester (XII)*, aus XI durch Red. nach WOLFF-KISNER; die Säuren wurden methyliert u. mit CrO₃ in Eisessig oxydiert u. dann durch Kochen mit Eisessig + 1 Tropfen HCl umgelagert. Das methylierte Rohprod. wurde chromatographiert; aus CHCl₃-Ae., F. 237—245°. — *3 α -Acetoxy-7-ketoätiocolansäuremethylester*, aus XXII durch Kochen mit methanol. KOH, Methylierung u. Acetylierung wie üblich; F. 193—200°. — *6-Brom-3 α -acetoxy-7-ketoätiocolansäuremethylester*, aus vorst. Verb. durch Bromierung mit Brom-Eisessig; aus Ae.-Pae., F. 216—225°. — Durch HBr-Abspaltung aus vorst. Verb. durch Kochen mit AgNO₃ in Pyridin bzw. Erhitzen im Rohr in Pyridin im Xylobad wurde eine Verb. F. 199—202° unbekannter Konst. erhalten. (Helv. chim. Acta 30. 597—620. 15/3. 1947.)

FRUHSTORFER. 3700

A. Katz, *Über Gallensäuren und verwandte Stoffe*. 44. Mitt. *3 β -11 α -Diacetoxyätiocolansäuremethylester*. (43. vgl. vorst. Ref.) Vf. beschreibt die Synth. von *3 β -11 α -Diacetoxyätiocolansäuremethylester (V)* aus dem von LONG, MARSHALL u. GALLAGHER J. biol. Chemistry 165. [1946.] 197) dargestellten *3 α -11 α -Diacetoxyätiocolansäuremethylester (I)* über *3 α -Oxy-11 α -acetoxyätiocolansäuremethylester (II)* u. *3-Keto-11 α -acetoxyätiocolansäuremethylester (III)*. Letztere kann man katalyt. zu einem Gemisch von *3 α -* u. *3 β -Oxy-11 α -acetoxyätiocolansäuremethylester (II bzw. IV)* hydrieren, das sich durch Fällung mit Digitonin nicht trennen ließ, weil IV kein schwerlös. Digitonid bildet. Deshalb wurde die Mischung acetyliert u. die beiden sich in der Kristallform unterscheidenden Diacetoxyverb. I u. V unter der Lupe ausgelesen.

Versuche: *3 α -Oxy-11 α -acetoxyätiocolansäuremethylester (II)*, C₂₃H₃₆O₅, I in Methanol + Dioxan wird mit K₂CO₃ 22 Std. stehen gelassen. Dann wird 1/2 Std. CO₂ eingeleitet, salzsauer gemacht u. ausgeäthert. Der Ae.-Extrakt wird an Al₂O₃ chromato-

CH₃J in 2-Methylacetyl- Δ^1 -cyclopenten (XIX) überführt. Additionsverss. von HCN an das ungesätt. Keton schlugen fehl.

Versuche: *Methylheptylcyanid* (II), aus Methylheptyljodid + KCN in wss. A. durch 12std. Erhitzen am Rückfluß, Kp._{6,5} 64—66°. — *2,6-Dimethylheptansäure* (III), C₉H₁₈O₂, aus II mit 30%ig. methanol. KOH (36 Std. Rückfluß), Kp._{5,5} 108°. *Amid*, C₉H₁₉ON, F. 97°. — ω -*Brommethyl-sek.-isooctylketon* (V), C₁₀H₁₉OBr; das Säurechlorid aus III (mit SOCl₂) wurde in Ae. mit Diazomethan behandelt u. nach 1std. Stehen in der Kälte langsam mit 48%ig. HBr versetzt, Kp.₅ 95°. — *Diester*, C₁₇H₃₀O₅ (VI), Kp.₅ 168°, aus V durch Zugeben innerhalb einer Std. unter Kühlen zu Na-Malonester in Bzl. u. 16 Std. Kochen am Rückfluß. — δ -*Isohexylhomolävulinsäure* (VII), C₁₂H₂₂O₃, aus VI mit HCl (1:1) durch 24std. Kochen am Rückfluß, Kp.₃ 150°. δ -*Isohexylhomolävulinsäure-äthylester* (VIII), C₁₄H₂₆O₃, aus VII, absol. A. u. konz. H₂SO₄ (16std. Kochen am Rückfluß), Kp.₂ 122°. *Lacton* (IX), C₁₇H₃₀O₄, nach REFORMATZKI aus VIII mit α -Brompropionsäureäthylester in Bzl. mit Zinkwolle, Kp.₄ 170°. — α -*Methyl- β -sek.-isooctyladipinsäure-diäthylester* (XII), C₁₉H₃₆O₄, Kp.₆ 175°; IX langsam mit PBr₅ versetzen u. das Gemisch über Nacht bei Zimmertemp. halten, in gut gekühlten absol. A. gießen, 1/2 Std. am Rückfluß erhitzen, in W. gießen u. mit Ae. extrahieren; der im Vakuum getrocknete Ae.-Rückstand wurde in Eisessig gelöst u. langsam mit Zn-Staub versetzt, 20 Std. am Rückfluß erhitzt, mit Sodalg. neutralisiert, nach Einengen mit W. verd. u. mit Ae. extrahiert. — *2-Methyl-3-sek.-isooctylcyclopentanon-5-carbonsäureäthylester* (XII), C₁₇H₃₀O₃; Kp.₅ 145°, XI in Bzl. mit Na am Rückfluß erhitzen, mit verd. H₂SO₄ zers. u. mit Ae. extrahieren. — *2-Methyl-3-sek.-isooctylcyclopentanon* (XIII), C₁₄H₂₆O, Kp.₈ 122°, aus XII durch 24std. Kochen am Rückfluß mit konz. HCl. *Semicarbazon*, C₁₅H₂₉ON₃, aus wss. A., F. 180—181°. — *2-Methyl- Δ^1 -cyclopenten-1-nitril* (XV), Kp.₂₀ 76—78°, das aus XIII dargestellte Cyanhydrin wurde mit Pyridin u. SOCl₂ versetzt, 2 Std. auf dem Dampfbad erhitzt, mit Eis u. HCl zers. u. mit Ae. extrahiert. — *2-Methyl-1-acetyl- Δ^1 -cyclopenten* (XIX), C₉H₁₂O, Kp.₅ 103°; aus XV mit Methyl-Mg-Jodid. *Semicarbazon*, C₉H₁₅ON₃, aus wss. A., F. 200—201°. (J. Indian chem. Soc. 24. 425—32. Nov. 1947. Calcutta, Univ., Coll. of Science and Techn.)

SCHORRE. 3700

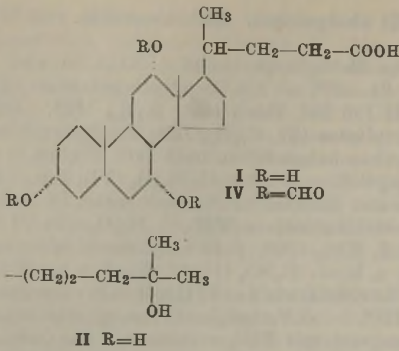
P. Bagchi und D. K. Banerjee, *Synthetische Untersuchungen über Sterine, Gallensäuren, Hormone usw.* 5. Mitt. *Synthese von 7-Methylbicyclo-[0.3.3]-octan-1-on-3-carbonsäure*. (4. vgl. C. 1946. II. 1113.) Der aus dem entsprechenden *Cyclopentylidencyanessigester* durch Red. erhaltene *2-Methyl-2-carbäthoxycyclopentylcyanessigsäureäthylester* liefert bei der Kondensation mit Bromessigester den entsprechenden *Cyanbernsteinsäureester*, der zu *2-Methyl-2-carboxycyclopentylbernsteinsäure* hydrolysiert wird. Deren *Triäthylester* wird nach DIECKMANN zu *7-Methylbicyclo-[0.3.3]-octan-1-on-2,3-dicarbon säure-diäthylester* kondensiert, der zu *7-Methylbicyclo-[0.3.3]-octan-1-on-3-carbonsäure* (I) hydrolysiert wird. I liefert bei der Oxydation mit HNO₃ *cis-1-Methylcyclopentan-1,2-dicarbon säure*, wodurch auch die *cis*-Struktur von I bewiesen wird.

Versuche: *2-Methyl-2-carbäthoxycyclopentylidencyanessigsäureäthylester*, Kp.₄ 150°, aus 21 g Cyanessigsäureäthylester u. 32 g 2-Methylcyclopentanon-2-carbonsäureäthylester in sd. Eisessig, Bzl. u. CH₃COONH₄; 32,3 g (Ausbeute). — *2-Methyl-2-carbäthoxycyclopentylcyanessigsäureäthylester*, Kp._{3,5} 138°, aus 32 g vorst. Verb. u. Al-Amalgam in Ae. (7 Tage stehen); 31 g. — α -*Cyan- α -[2-methyl-2-carbäthoxypentyl]-bernsteinsäure-diäthylester*, C₁₈H₂₇O₈N, Kp._{7,8} 207°, aus 15,6 g vorst. Verb. wird mit KOC₂H₅ in A.-Toluol das K-Salz bereitet u. mit Bromessigsäureäthylester umgesetzt; 20 g. — *2-Methyl-2-carboxycyclopentylbernsteinsäure*, C₁₁H₁₆O₆, F. 208—211° (Sintern bei 200°; verd. HCl); aus vorst. Verb. u. sd. konz. HCl (50 Std.) *Triäthylester*, C₁₇H₂₈O₆, Kp.₅ 170°. — *7-Methylbicyclo-[0.3.3]-octan-1-on-2,3-dicarbon säure-diäthylester*, C₁₅H₂₂O₅, Kp.₉ 168°, aus 10,4 g vorst. Esters u. Na-Staub in sd. Bzl.; 6,5 g. — *7-Methylbicyclo-[0.3.3]-octan-1-on-3-carbonsäure* (I), C₁₀H₁₄O₃, Kp.₅ 162—165°, aus 6 g vorst. Verb. u. sd. 20%ig. H₂SO₄; 3 g. *Semicarbazon*, C₁₁H₁₇O₃N₃, F. 234°. — *cis-1-Methylcyclopentan-1,2-dicarbon säure*, C₈H₁₂O₄, F. 124—126° (verd. HCl), aus I u. HNO₃ (D. 1,4). (J. Indian chem. Soc. 24. 12—14. Jan. 1947. Calcutta, Univ., Coll. of Sci. and Technol., Sir P. C. Ray Fellow's Labor.)

H.-J. Koch/Berlin. 3700

W. H. Pearlman, *Die Darstellung von C-27-Steroiden aus Gallensäuren*. 1. Mitt. *Koprostantetrol-3 α .7 α .12 α .25*. Zur Unters. des Intermediärstoffwechsels bei der biol. Umwandlung von Cholesterin in Cholsäure (I) wurde *Koprostan-3 α .7 α .12 α .25-tetrol* (II) aus I über *25-Homocholsäure* (III) partialsynthet. bereitet.

Versuche: *Triformylderiv. des 25-Diazo-25-homocholan-3 γ .7 α .12 α -triol-24-on* (V), C₂₈H₄₀O₇N₂, aus dem Chlorid der *Triformylcholsäure* (IV) nach RUZICKA u. Mitarbeitern (C. 1945. I. 160), Platten aus Essigester + PAe., F. 134,5—135°. — *25-Homocholsäure* (III), C₂₈H₄₂O₅, aus V mit Ag₂O in Methanol, 55—65°, 4 Std., nach Abtrennung kolloidalen Ag durch Filtrieren über Al₂O₃ u. nach Verseifung mit methanol. KOH rechteckige Platten



aus Aceton, F. 219,5—220°. *Methylester* (VI), C₂₆H₄₄O₅, Nadeln aus Aceton, F. 150—151° u. 166—167°. — *Koprostan-3α,7α,12α,25-tetrol* (II), C₂₇H₄₈O₄, aus VI mit CH₃MgJ in Bzl., nach Verseifung u. Abtrennung von unverändertem III Kristalle aus Aceton, F. 188 bis 189°, Farbbrk. mit kalter konz. H₂SO₄ orangerot, HAMMARSTEN-Test positiv. *Tetraacetat*, C₃₅H₅₆O₈, mikrokrist. Prod. aus Methanol, F. 142,5°. (J. Amer. chem. Soc. 69, 1475—76, Juni 1947. Philadelphia, Jefferson Med. Coll., Biochem. Dep.) OFFE, 3700

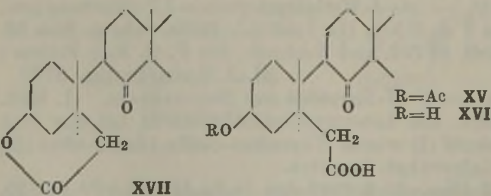
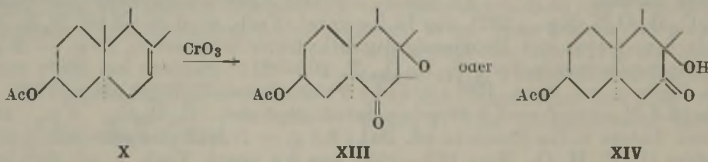
András Krámlí, Darstellung von 7-Dehydrocholesterin und von 7-Oxycholesterin.

Das aus 7-Ketocholesterin (I) mit Na in Bzl.-Methanol gewonnene 7-Oxycholesterin (II) wurde mit wss. Oxalsäurelsg. zu 7-Dehydrocholesterin dehydratisiert.

Versuche: 7-Oxycholesterin (II), F. 176—178° (A.). Zu einem Gemisch von 2 g I in 100 cm³ Bzl. u. 180 cm³ absol. Methanol wurden 16 g Na so zugegeben, daß die Temp. nicht über 20° anstieg. Das Rk.-Gemisch wurde auf W. gegossen, die Bzl.-Schicht abgetrennt, mit verd. NaOH u. W. gewaschen, mit Na₂SO₄ getrocknet u. eingedampft. Der Rückstand krist. beim Verreiben mit Petroläther. — 7-Dehydrocholesterin, F. 140° (Ae.-Methanol). 10 g II in 50 cm³ sd. A. wurden zu einer heißen Lsg. von 100 cm³ 60%ig. wss. Oxalsäurelsg. gegeben, der A. abgedampft, das Gemisch 1—1½ Std. weiter erhitzt u. anschließend mit Ae. extrahiert. (Arch. biol. hungarica [2] 17, 343—45, 1947. Tihany, Lake Balaton, Hungarian Biol. Res. Inst.) SCHORRE, 3700

András Krámlí, Anodische Oxydation von Cholesterinderivaten. Vf. gibt eine Meth. an, Cholesterinderiv. durch elektrol. Oxydation an der Anode darzustellen, bei der mittels eines Kunstknives eine Verstopfung des angewandten CLAY-Diaphragmas verhindert wird. Als Beispiele werden beschrieben: 1. Darst. von 3-Acetoxyäthylcholesterin aus Dihydrocholesterylacetat, isoliert als Semicarbazon, F. 260—262°. — 2. Androsteron aus Epidihydrocholesterylacetat, ebenfalls als Semicarbazon isoliert. — 3. Dehydroandrosteron, F. 148° (PAe.), aus Cholesterylacetatdibromid. — Semicarbazon, F. 270 bis 275° (Chlf.-Methanol). (Arch. biol. hungarica [2] 17, 337—43, 1947. Tihany, Lake Balaton, Hungarian Biol. Res. Inst.) NIEMITZ, 3700

W. Buser, γ-Cholestenon und epi-γ-Cholestenon. (Vgl. Ruzicka u. Mitarbeiter, Helv. chim. Acta 17, [1934.] 1407.) Da durch MATTOX u. Mitarbeiter (J. biol. Chemistry 164, [1946.] 569) die OH-Gruppe der Desoxycholsäure am C₃ als α-ständig bewiesen wurde, so war damit auch die OH-Gruppe im Cholesterin als β-ständig gesichert. Um die β-Stellung der OH-Gruppe auf direktem Wege zu klären, stellte Vf. sowohl nach



SCHLENK, BUCHHOLZ u. WIESE (Ber. dtsch. chem. Ges. 69, [1936.] 2696), als auch nach WINTERSTEINER u. MOORE (C. 1945. I. 1376, 1377) das γ-Cholestenol [Cholesten-(7)-ol-(3β)] her. Falls γ-Cholestenylacetat mit O₃ die δ-Oxysäure liefert, sollte diese, falls die

OH-Gruppe β-ständig ist, ein Lacton bilden. In 10%ig. Ausbeute konnte ein nicht krist. Neutralstoff isoliert werden, der möglicherweise als ein Lacton anzusehen ist. Doch wurden die Verss. hier abgebrochen. Epi-γ-cholestenol [Cholesten-(7)-ol-(3α)] sollte dagegen nicht zur Lactonbildg. befähigt sein.

Versuche: (alle FF. auf KOFLER-Block bestimmt. Fehlergrenze $\pm 2^{\circ}$). 7-Ketocholesterylacetat (I), C₂₉H₅₆O₄; Cholesterylacetat wurde nach WINDAUS u. Mitarbeitern (Liebigs Ann. Chem. 520. [1935.] 98) in Eisessig mit CrO₃ oxydiert, Nadeln, F. 158 bis 159° (Hauptprod.) u. F. 153—158°. Aus Mutterlauge durch Umkryst. aus Ae., F. 63—64°. Red. von 7-Ketocholesterylacetat nach MEERWEIN-PONNDORF. I wurde nach WINDAUS u. Mitarbeitern (l. c.) mit Al-Isopropylat in Isopropylalkohol 10 Std. dest., mit einer methanol. KOH-Lsg. 30 Min. stehen gelassen, mit W. verd. u. mit Ae. ausgeschüttelt. Nach Einengen mit PAe. versetzt, Nd. (A) abfiltriert, F. 120—150°. A in Pyridin benzoiliert, gab aus Ae.-Methanol Nadeln, F. 172—173°, (7,, $\alpha^{\prime\prime}$ -Oxycholesteryldibenzoat; II). Ein Teil der Mutterlauge von A über Al₂O₃ chromatographiert, eluiert mit PAe.-Bzl. (9:1 u. 8:1), aus Methanol Nadelchen, F. 158—160°, (7,, $\beta^{\prime\prime}$ -Oxycholesteryldibenzoat; III). Mit PAe.-Bzl. (1:1) aus Ae.-Methanol Nadeln, vom F. 171—172° (II). Mit reinem Bzl. aus PAe. Nadeln, F. 192—194° [wahrscheinlich 7,, $\alpha^{\prime\prime}$ -Oxycholesterylmnonobenzoat-(3)]. Mit Bzl.-Ae. (9:1) Körnchen aus PAe., F. 167—168° (vermutlich 7,, $\beta^{\prime\prime}$ -Oxycholesterylmnonobenzoat-(3), C₃₄H₅₀O₃). Nach Benzoilieren der Mutterlauge von A u. Chromatographieren über Al₂O₃ gaben die mit PAe.-Bzl. (4:1 u. 1:1) eluierten Fraktionen nach Umkryst. aus Methanol Nadeln, F. 158—160°. Keine Depression mit III, F. von III nach BORR u. Mitarbeitern (J. chem. Soc. [London] 1936. 1437) 150—151°, nach WINTERSTEINER u. RITZMANN (C. 1942. I. 2779) 151—152,5°. — 7-Dehydrocholesterylbzenzoat (IV); II wurde nach HASLEWOOD (C. 1938. I. 4330) mit Dimethylanilin unter Rückfluß gekocht, mit HCl versetzt u. mit Ae. ausgeschüttelt, aus Chlf.-Aceton dreieckige Tafelchen, F. 138—140°. — 7-Dehydrocholesterin (V); IV (in wenig Bzl. gelöst) wurde in eine sd. Lsg. von KOH in absol. A. getropft, aus Ae.-Methanol schmale Tafelchen, F. 140 bis 142°. — 7-Dehydrocholesterylacetat, Blättchen, F. 122—124°. — γ -Cholestenol (VI); V in absol. A. wird mit Na versetzt u. nach beendeter Rk. mit H₂O behandelt u. ausgeäthert; das Rohprod. in Propylalkohol gelöst, mit Na versetzt, aus Methanol Blättchen, F. 118—122°; $[\alpha]_D^{16}$ —35,00 \pm 1° (c = 1,794 in Chlf.). Wegen zu starker Linksdrehung wurde Red. mit Na u. Propylalkohol wie oben wiederholt, F. 118—122°; $[\alpha]_D^{16}$ —20,0 \pm 2° (c = 1,466 in Chlf.); γ -Cholestenylacetat, F. 117—119°; $[\alpha]_D^{18}$ —10,00 \pm 1,5° (c = 1,993 in Chlf.). — 7-Ketocholestanylacetat (VII). I in Eisessig wurde durch Al₂O₃ filtriert u. in 3 Std. mit PtO₂-H₂O hydriert, aus Methanol Nadeln, F. 147—149°. — 7,, $\beta^{\prime\prime}$ -Oxy- (VIII) u. 7,, $\alpha^{\prime\prime}$ -Oxycholestanylacetat (IX); VII in Eisessig wird mit PtO₂-H₂O hydriert. Aus Methanol tafelförmige Kristalle, F. 113—116° (β). Mutterlauge durch Abdampfen mit absol. Bzl. getrocknet, in PAe. gelöst, über Al₂O₃ chromatographiert. Die mit PAe.-Bzl. (1:1 u. 1:9) eluierten Fraktionen lieferten aus Methanol flache Nadeln, F. 74—75° (α). γ -Cholestenylacetat (X); a) Mit Tosylchlorid. VIII wird mit Tosylchlorid in Pyridin 14 Std. unter Rückfluß gekocht, aus Methanol Nadeln, F. 106—115° b) Mit POCl₃ in der Hitze. VIII wird in Pyridin mit POCl₃ 1 Std. unter Rückfluß gekocht, aus Methanol Nadelchen, F. 116—119°. c) Mit POCl₃ in der Kälte. VIII in Pyridin mit POCl₃ 48 Std. stehenlassen, aus Methanol Nadeln, F. 116—119°; $[\alpha]_D^{18}$ +0,65° \pm 1° (c = 1,978 in Chlf.). — β -Acetoxycholestanol-(7)-epoxyd-(8.14) (XI); X in Chlf. wird mit einer Lsg. von Benzoepersäure in Chlf. versetzt, 8 Tage stehen gelassen, aus Methanol dreieckige Blättchen, F. 120—122°. — Cholestantriol-(β -7.8) (XII), C₂₇H₄₈O₃; X wird in Ae. gelöst, mit OsO₄ versetzt, 8 Tage stehen gelassen u. eingengt. Der Rückstand wird in absol. A. gelöst, mit Na₂SO₃-Lsg. versetzt, 1 1/2 Std. unter Rückfluß gekocht u. das Filtrat eingengt, mit W. versetzt u. mit Ae. ausgeschüttelt, aus Ae. Nadelchen, F. 213 bis 214°; $[\alpha]_D^{22}$ —20,7° \pm 3° (c = 0,981 in Chlf.). XII gab mit methanol. KOH nach 15 Min. Kochen unter Rückfluß aus Ae. Nadelchen vom F. 180—205°; $[\alpha]_D^{24}$ —19,2 \pm 2,5° (c = 0,782 in Chlf.). Diacetat von XII aus Ae.-Methanol Nadelchen vom F. 169 bis 171°; $[\alpha]_D^{22}$ —37,8° \pm 3° (c = 0,9765; Chlf.). — Oxydation von X mit CrO₃. Das in Eisessig gelöste X wird 24 Std. mit CrO₃ stehen gelassen, aus Methanol Blättchen, F. 177 bis 179°, vermutlich XIII oder XIV. Ozonspaltung von X. In eine Lsg. von X in Chlf. wird 30 Min. Ozon eingeleitet, eingedampft, Rückstand in Aceton gelöst u. mit 2,5%ig. KMnO₄ versetzt. Rückstand mit verd. H₂SO₄ angesäuert u. mit Ae. ausgeschüttelt. Da die sauren Anteile nicht krist., wurde die vermutliche β -Acetoxy-8-keto-7.8-cholestan-säure (XV) mit KOH in Methanol unter Rückfluß 15 Min. gekocht. Die so erhaltene wahrscheinliche Säure XVI wurde auf 100° erhitzt u. in saure u. neutrale Anteile getrennt. Säure wie Neutralsubstanz (Lacton XVII?) blieben amorph, Lactonbdg. 10%. — γ -Cholestenol. X wird in Dioxan mit einer Lsg. von KOH in Methanol 15 Min. gekocht unter Rückfluß, aus Methanol Nadelchen, F. 120—122°; $[\alpha]_D^{21}$ 1,6° \pm 2° (c = 1,202 in Chlf.). — γ -Cholestenon[Cholesten-(7)-on-(3)] (XVIII), C₂₇H₄₄O, a) mit Al-Phenolat; IV wird mit Al-Phenolat, absol. Bzl. u. trockenem Aceton 20 Std. unter Rückfluß gekocht. Nach üblicher Aufarbeitung wurde das Rohprod. über Al₂O₃ chromatographiert u. mit PAe.-Bzl. (1:1) eluiert, aus Methanol längliche Tafeln, F. 146—148°;

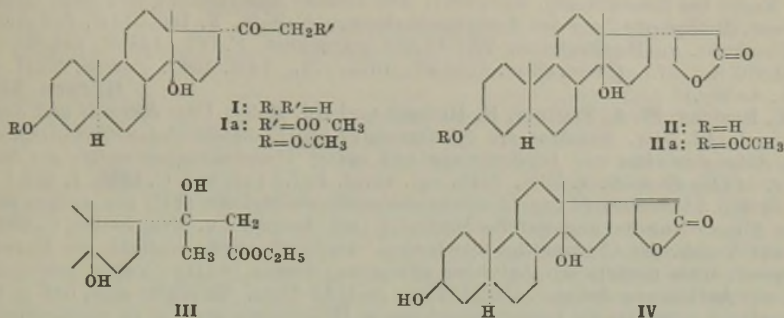
$[\alpha]_D^{20}$ 24,7 \pm 2,0 (c = 1,428 in Chlf.), b) mit CrO₃: **IV** wird in Eisessig mit CrO₃ versetzt, F. 146—148°. — *Epi-γ-cholestenol* [*Cholesten-(7)-ol-(3α)* (**XIX**), C₂₇H₄₆O. **XVIII** wird mit Al-Isopropylat in Isopropylalkohol 5 Std. destilliert. Nach üblicher Aufarbeitung wurde das Rohprod. in Methanol gelöst u. mit einer Lsg. von Digitonin in Methanol versetzt. Nach Zugabe von W. Nd. des Digitonids abgenutscht, F. 165—172°. In einem zweiten Vers. wurde die Red. wie oben ausgeführt u. das Rohprod. über Al₂O₃ chromatographiert u. mit PAe.-Bzl. (4:1) eluiert; aus Ae. Blättchen, F. 171—173°; $[\alpha]_D^{22}$ +11,10 \pm 2,0 (c = 1,021 in Chlf.). — **XVIII** aus **XIX**. **XIX** wird in Eisessig mit Cr₃ versetzt, aus Ae.-Methanol Tafelchen, F. 145—147°. — *Epi-γ-cholesterylacetat* (**XX**), C₂₉H₄₈O₂, [*Cholesten-(7)-ol-(3α)-acetat*]; **XIX** wird mit Pyridin u. Acetanhydrid 30 Min. erwärmt, aus Methanol Blättchen, F. 83—85°; $[\alpha]_D^{16}$ +27,40 \pm 3,0 (c = 1,045 in Chlf.). (Helv. chim. Acta 30. 1379—91. 1/8. 1947. Basel. Univ., Pharmaz. Inst. (Anstalt.) SCHORRE. 3700

Wilhelm Dirscherl und **Helmut Nahm**, *Über die Identität des Cinchols mit β-Sitosterin und die Konstitution des γ-Sitosterins aus Chinarinde*. 20. Mitt. *über Sexualhormone und Sterine*. (19. vgl. C. 1950. I. 1495.) Vff. bauen die Seitenketten von β-Sitosterin u. Cinchol oxydativ ab u. erhalten (+)-6-Methyl-5-äthylheptanon-(2), das mit synthet. dargestelltem dl-6-Methyl-5-äthylheptanon-(2) (**I**) keine F.-Depression ergibt, während mit dem isomeren 5,7-Dimethylheptanon-(2) (**II**) eine F.-Depression erhalten wird. Cinchol, β-Sitosterin u. 22,23-Dihydrostigmasterin sind demnach identisch. Beim oxydativen Abbau von γ-Sitosterin aus Chinarinde erhält man ein Keton, dessen Semicarbazon mit dem Semicarbazon von **I** keine Depression des F. ergibt, wohl aber mit dem von **II**. Es liegt 1-6-Methyl-5-äthylheptanon-(2) vor; β- u. γ-Sitosterin unterscheiden sich sterisch an C₂₄. Durch Oxydation der endständigen Isopropylgruppe der Seitenkette wird auch Aceton erhalten.

Versuche: 6-Methyl-5-äthylheptanon-(2)-semicarbazon (**III**), C₁₁H₂₃ON₃, erhält man aus 17 g Acetylcinchol (F. 126—127°; $[\alpha]_D^{20}$ —38°) in 200 cm³ Eisessig in Ggw. von 15 g K₂S₂O₈ beim Zutropfen von 60 g CrO₃ in 200 cm³ 50%ig. Essigsäure bei Siedehitze während 8 Std., Zugabe von weiteren 50 cm³ Eisessig, Neutralisation des Destillats, Ausäthern der ersten 25 cm³ des Redestillats, Ausschütteln der äther. Lsg. mit 10%ig. NaHSO₃-Lsg., Waschen mit W. u. Einengen. Rückstand in Pyridin mit Semicarbazid-HCl u. einigen Tropfen W. liefert nach Erwärmen u. Ausfällen mit W. **III**. Aus wss. Methanol u. anschließend aus Bzl.-PAe. 45 mg, F. 141—142°. Misch.-F. mit Semicarbazon von **I** (F. 141—142°) gibt keine Depression. Das Gemisch von **III** mit Semicarbazon von **II** (F. 131—132°) schmilzt bei 125—128°. Durch analoge Oxydation von 18 g Acetyl-γ-sitosterin (F. 134°; $[\alpha]_D^{20}$ —43,4° [6,48% in Chlf.]) erhält man **III**, F. 142—143° (10,6 mg). Gemisch von **III** u. Semicarbazon von **I**, F. 141—142°; Gemisch von **III** u. Semicarbazon von **II**, F. 126—127°. Aus den wss. ausgeätherten Lsgg. scheidet sich nach Ansäuern mit HCl u. Zusatz von 2,4-Dinitrophenylhydrazin Aceton-2,4-dinitrophenylhydrazon, C₉H₁₀O₄N₄, aus. Aus A. bzw. Methanol F. 122—124°; (0,55 g). Misch.-F. mit notor. (F. 123—124°) 122—124° (Mischung 1:2). (Liebigs Ann. Chem. 558. 231—34. 1947. Bonn. Univ., Physiol.-Chem. Inst.) K. H. MENZEL. 3700

Pl. A. Plattner, **L. Ruzicka**, **H. Heusser** und **E. Angliker**, *Über Steroide und Sexualhormone*. 141. Mitt. *Synthese von Allouzarigenin. Beitrag zur Konstitutionsaufklärung der Alloaglykone*. (140. vgl. C. 1947. E. 1090.) Vff. haben durch Oxydation des 14-Oxy-17-iso-5,14-diallopregnanolons (**I**) mit Bleitetraacetat 3β,21-Diacetoxy-14-oxy-20-keto-17-iso-5,14-diallopregnanolons (**Ia**) hergestellt. Umsetzung nach REFORMATZKI mit Bromessigester u. Zn lieferten das erwartete 14-Oxy-17-isoaglykon **II** bzw. **Ila**. Die Ausbeuten waren etwas geringer als gewöhnlich bei Verb., denen die 14-Oxygruppe fehlt. Aus den Mutterlaugen wurde eine Verb. C₂₇H₄₄O₆ isoliert. Es wird ihr die Konst. eines 14,20-Dioxyäthylesters (**III**) zugeschrieben, wahrscheinlich bei der REFORMATZKI-Synth. aus Verunreinigungen durch **I** entstanden. — Für *Uzarigenin* ist die Formel **IV** wahrscheinlich. Das synthet. Prod. **II** unterscheidet sich nur durch die Isostellung am C 17 von **IV** u. besitzt Beziehungen zu den Alloaglykonen. Vff. nennen **II** deshalb *Allouzarigenin*. **IV** selbst ist nicht bekannt, da bei der Spaltung des Uzarins in Zucker u. Aglykon bis jetzt stets nur die beiden (α bzw. β) Anhydroaglykone, die sich durch die Lage der neu gebildeten Doppelbindung (in 14,15 bzw. 8,14) unterscheiden, erhalten wurden. Vff. haben zum Vgl. von **II** mit den Anhydrouzarigeninen aus **Ila** mit POCl₃-Pyridin W. abgespalten. Das Rk.-Prod. erwies sich, wie zu erwarten, als von den beiden Aglykonen verschieden (Iso-Konfiguration an C 17). — Die biol. unwirksamen, sogenannten Alloverbb. entstehen aus den wirksamen digitaloiden Glykosiden durch enzymat. Umlagerung. In ihnen sind noch alle funktionellen Gruppen unverändert erhalten. Eine Isomerisierung des Lactonrings scheint nach KATZ u. REICHSTEIN (C. 1945. I. 1375) unwahrscheinlich. Da sich aus Alloaglykonen mit Alkali keine Isoaglykone bilden, wird für die Isomeren schon lange eine Umkehrung der Zentren C 14 u. C 17

vermutet. BLOCH u. ELDERFIELD (J. org. Chemistry 4. [1939.] 289) begründen eine Isomerisierung an C 14, während andere Autoren eine solche an C 17 für wahrscheinlich halten. Für letztere Auffassung sprechen auch die Befunde der Vff., da bei Ausschaltung des Asymmetriezentrums C 14 der Unterschied zwischen der normalen u. der Allo-Reihe bestehen bleibt. — Wird aus den normalen Aglykonen das Hydroxyl an C 14 abgespalten, so ist, je nach der Lage der neu gebildeten Doppelbindung (in 8.14 bzw. 14.15), eine Drehungsverschiebung von +20° bis +30° bzw. —10° bis —32° zu beobachten, während bei Alloaglykonen einheitlich die Δ^{14-15} -Anhydroverb. entsteht, deren



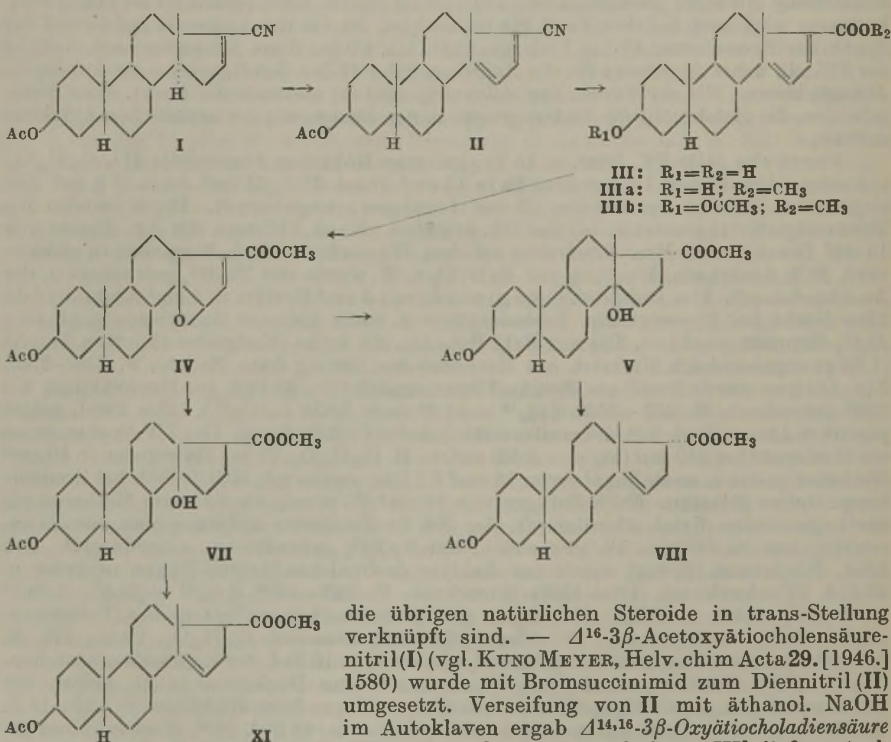
Entstehung mit einer Drehungsänderung von im Mittel +85° verknüpft ist (Beispiele). Letzteres wird auch bei dem Prod. IIa beobachtet. Da für das Lacton II auf Grund der Synth. die Konst. einer 17-Iso-Verb. gesichert ist, bilden diese Analogien nach Ansicht der Vff. ein neues Argument für die Zuordnung der 17-Iso-Konfiguration zu den sogen. Alloaglykonen. Mit der Synth. des *Allouzarigenins* ist erstmals die Herst. einer Verb. gelungen, die gleichzeitig die 14-Oxygruppe u. den Lactonring der natürlichen Aglykone enthält.

Versuche (alle FF. korr. u. in evakuierten Röhren bestimmt): II₁, C₂₅H₃₈O₅, aus einem Ansatz von 1,3 g rohem Ia in 15 cm³ absol. Bzl., 15 cm³ Ae. u. 3 g mit Jod angeätzten Zinkflittern wurden 3 cm³ Lösungsm. abgedampft. Dann wurden 6 g Bromessigester zugesetzt u. bis zur Rk. erwärmt. Nach Abflauen der Rk. Zusatz von 10 cm³ Dioxan u. 15 Min. Erwärmen auf dem Wasserbad. Nach Eingießen in eiskalte verd. HCl, Ausäthern, Waschen mit NaHCO₃ u. W. wurde mit Na₂SO₄ getrocknet u. der Ae. abgedampft. Das Rohprod. (1,85 g) wurde mit 5 cm³ Pyridin u. 5 cm³ Acetanhydrid über Nacht bei Zimmertemp. nachacetyliert u. nach üblicher Aufarbeitung an 60 g Al₂O₃ chromatographiert. Die mit Bzl., Bzl.-Ae., Ae. u. Ae.-Essigester eluierten Anteile (1,05 g) ergaben nach Umkrist. aus Methanol-Ae. 200 mg feine Nadeln, F. 248—255°. Zur Analyse wurde 2mal aus Aceton-Hexan umkrist. u. 30 Std. im Hochvakuum bei 130° getrocknet, F. 253—255°, $[\alpha]_D^{16} +21,6^{\circ}$ (c = 0,834 in Chlf.). Das Prod. zeigte positiven LEGAL-Test, mit Tetranitromethan keine Gelbfärbung. Das UV-Spektr. weist ein Maximum bei 210 m μ (log ϵ = 4,55) auf. — II, C₂₃H₃₄O₄, 70 mg IIa wurden in 10 cm³ Methanol gelöst u. nach Zugabe von 10 cm³ 6,5%ig. methanol. HCl 20 Std. bei Zimmertemp. stehen gelassen. Nach Zufügen von 10 cm³ W. wurde im Vakuum Methanol bis zur beginnenden Krist. abgedampft, der Nd. in Essigester aufgenommen, die Essigesterlsg. mit NaHCO₃ u. W. gewaschen, mit Na₂SO₄ getrocknet u. eingedampft. Der krist. Rückstand (70 mg) wurde zur Analyse dreimal aus Aceton-Hexan umkrist. u. 48 Std. (Hochvakuum, 120—130°) getrocknet, F. 227—229°, $[\alpha]_D^{16} +28,6^{\circ}$, +30,7° (c = 0,673; 0,404 in Chlf.). Das Prod. gab positiven LEGAL-Test u. mit Tetranitromethan keine Gelbfärbung. — *Allouzarigeninacetat*, C₂₅H₃₈O₄, 70 mg IIa, in 3,9 cm³ Pyridin gelöst, mit 1,0 cm³ POCl₃ versetzen u. 15 Std. bei Zimmertemp. stehen lassen. Nach üblicher Aufarbeitung wurde der braune Rückstand in Ae. gelöst, mit Kohle versetzt u. durch Al₂O₃ filtriert; aus Aceton-Hexan feine Blättchen, F. 152—154°. Zur Analyse wurde 2mal aus Aceton-Hexan umkrist. u. 48 Std. (60°, Hochvakuum) getrocknet, F. 162—164°, $[\alpha]_D^{18} +98,5^{\circ}$ (c = 0,985 in Chlf.). Positiver LEGAL-Test u. Gelbfärbung mit Tetranitromethan. — *β-Acetoxy-14.20-dioxy-17-isonor-5.14-diallocholansäureäthylester* (III), C₂₇H₄₄O₆. Beim Versetzen der eingedampften Mutterlaugen von IIa mit Hexan nach längerem Stehen Kristalle, F. 120—125°. Kein LEGAL-Test u. keine Gelbfärbung mit Tetranitromethan. Zur Analyse wurde noch 3mal aus Aceton-Hexan umkrist. u. 48 Std. (Hochvakuum, 70°) getrocknet, F. 125—137°, $[\alpha]_D^{19} -7,4^{\circ}$, —11,6° (c = 0,77, 1,13 in Chlf.). — *Δ⁸⁽¹⁴⁾-β-Oxy-5-alloätiocholensäure* (V), C₂₆H₃₀O₃.

95 mg β -Acetoxy-14-oxy-5.14-dialloätiocolansäuremethylester wurden in 15 cm³ mit HCl-Gas gesätt. 80%ig. Methanol gelöst u. 48 Std. bei Zimmertemp. stehen gelassen. Nach Aufnahme in Ae. wurde der Rückstand (amorph) mit 10 cm³ 5%ig. äthanol. KOH 4 Std. am Rückfluß gekocht. Die übliche Aufarbeitung u. Trennung in saure u. Neutralteile gab 67 mg Rohsäure, aus Essigester Nadeln, F. 223—228°. Zur Analyse wurde noch 2mal aus Essigester umkrist. u. im Hochvakuum sublimiert, F. 230—232°. — $\Delta^{14(15)}$ - β -Acetoxy-5-alloätiocolansäuremethylester, C₂₃H₃₄O₄. 48 mg V wurden in Ae. gelöst, mit Diazomethan methyliert. Der rohe Methylester wurde dann (Acetanhydrid/Pyridin) über Nacht bei Zimmertemp. acetyliert. Die übliche Aufarbeitung gab nach Umkrist. aus verd. Methanol 42 mg des Acetylmethylesters, Nadeln, F. 140—144°. Zur Analyse 3mal umkrist. u. (Hochvakuum, 70°) 48 Std. getrocknet, F. 147—148,5°, $[\alpha]_D^{22} + 61,8^\circ$ (c = 0,579 in Chlf.). (Helv. chim. Acta 30. 1073—79. 14/6. 1947. Zürich, ETH, Org. Chem. Labor.)

HECKER. 3700

L. Ruzicka, Pl. A. Plattner, H. Heusser und Kd. Meier, *Über Steroide und Sexualhormone*. 142. Mitt. *Synthese des β -Acetoxy-14-oxy-14-alloätiocolansäuremethylesters, eines Abbauproduktes aus Digitoxigenin und zweier Umwandlungsprodukte des Gitoxigenins. 14-Oxy-Steroide*. 4. Mitt. (141. vgl. vorst. Ref.; 143. vgl. C. 1948. I. 585.) Vff. stellten den β -Acetoxy-14-oxy-14-alloätiocolansäuremethylester (VII) her, indem sie die in der Allocholanreihe angewandte Methodik (vgl. Ruzicka u. Mitarbeiter, C. 1946. I. 497) auf Verb. der Cholanreihe übertrugen. Dadurch wurde erstmals ein Umwandlungsprod. eines natürlichen Aglykons gewonnen, dessen 14-Oxy-Gruppe unverändert ist u. zur Aufklärung der ster. Verhältnisse an C 14 dient. Es ergibt sich, daß in herzwirksamen Aglykonen die Lactonseitenkette u. OH-Gruppe an C 14 in cis-Stellung zur Methylgruppe an C 19 stehen. Die Ringe C u. D sind demnach cis-verknüpft, während



KUNO MEYER, C. 1946. I. 740; Helv. chim. Acta 29. [1946.] 718, IIIb mit Phthalmonopersäure oxydiert zum Δ^{16} - β -Acetoxy-14.15 β -oxidoätiocolansäuremethylester (IV), anschließend hydriert zu zwei an C 17 isomeren 14-Oxyestern (VII u. V). Normaler Ester VII ist ident. mit dem Abbauprod. aus Digitoxigenin (X). Isomere Ester V spaltet mit POCl₃-Pyridin leicht W. ab (VIII) u. unterscheidet sich sehr deutlich vom isomeren ungesätt. Ester (XI). Hydrierung von VIII führte zum β -Acetoxy-14-allo-17-isoäti-

cholansäuremethylester (IX). Er ist ident. mit β -Acetoxy-14-alloötiocolansäuremethylester (vgl. l. c.) (IX), unterscheidet sich deutlich vom bekannten β -Acetoxy-17-isoötiocolansäuremethylester. Die Synth. zeigt, daß der Unterschied nur an C 14 liegen kann. Dem hergestellten Prod. kommt die Konst. einer 14-Allo-17-iso-säure zu, wie (IX), dem Abbauprod. aus Gitoxigenin. Der ster. Verlauf der Hydrierung einer 14.15-Doppelbindung ist von der räumlichen Lage des Substituenten an C 17 abhängig, u. zwar liefert C 17 (Iso-Konfiguration) den 14-Allo-17-isoester (IX), während 14.15-ungesätt. Ester mit normaler 17-Konfiguration in den bekannten β -Acetoxyötiocolansäuremethylester übergeht.

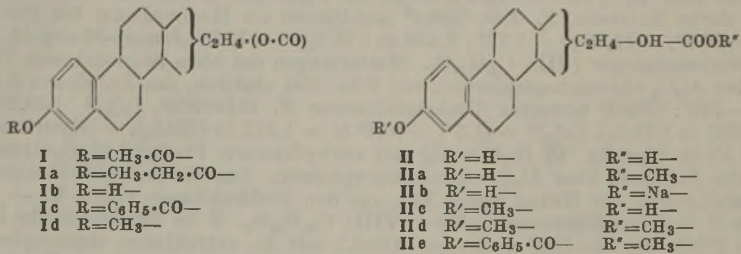
Versuche: Δ^{14-16} - β -Acetoxyötiocoladiensäurenitril (II), C₂₂H₂₉O₂N. I in CCl₄ unter Belichtung 12 Min. mit N-Bromsuccinimid am Rückfluß kochen, öligen Rückstand mit Pyridin aufnehmen, nach 1 Std. Essigsäureanhydrid zusetzen u. $\frac{1}{2}$ Std. am Rückfluß kochen, mit Ae. aufnehmen, waschen u. durch wenig Al₂O₃ filtrieren. Eindampfen gab gelbe Kristalle aus Methanol, F. 154—155°, $[\alpha]_D^{20} + 304^0$ (c = 1,706 in CHCl₃). Durch fünfmaliges Umkristallisieren aus Methanol F. 152—152,5°, $[\alpha]_D^{21} + 371^0$ (c = 1,535 in CHCl₃). $\lambda_{\max} = 286 \text{ m}\mu$ (log $\epsilon = 4,17$). — Δ^{14-16} - β -Acetoxyötiocoladiensäuremethylester (IIIb), C₂₃H₃₂O₄. II verseifen mit NaOH, A. u. H₂O im Einschlußrohr bei 150—155° (6 Std.), mit H₂O verd. u. mit Ae. extrahieren. Durch Ansäuern der wss. Lsg. mit H₂SO₄ fiel die gesuchte Säure in Flocken aus. In Essigester lösen, mit Tierkohle entfärben, auf 0° abkühlen, mit Diazomethan-Lsg. versetzen, Überschuß von Diazomethan mit Eisessig zerstören, mit verd. Sodalg. extrahieren, waschen u. eindampfen. Aus der Sodalg. wurde durch Ansäuern noch unveresterte Säure erhalten. Methyl ester in Pyridin/Essigsäureanhydrid acetylieren. Eindampfen im Vakuum gab braunes Öl, das in Methanol gelöst u. abgekühlt wurde, Kristalle, F. 50—54°. 3maliges Umkristallisieren aus CH₃OH, F. 55—65°, Rest erstarrte bei 81,5—83°; Ausbeute 58%; $[\alpha]_D^{21} + 301^0$ (c = 0,858 in CHCl₃), $\lambda_{\max} = 295 \text{ m}\mu$ (log $\epsilon = 4,04$). — Δ^{14-16} - β -Oxyötiocoladiensäure (III), C₂₀H₂₈O₃. Rohprod. zweimal aus Essigester u. zweimal aus CH₃OH umkristallisieren, F. 255—255,5°. — Δ^{14-16} - β -Oxyötiocoladiensäuremethylester (IIIa), C₂₁H₃₀O₃. Rohe III mit Diazomethan verestert. Ester über Al₂O₃ chromatographiert, mit Bzl. eluiert, F. 178—180°, aus Methanol F. 179 bis 180°, $[\alpha]_D^{21} + 370^0$ (c = 0,990 in CHCl₃). — Δ^{16} - β -Acetoxy-14.15- β -oxidoötiocolansäuremethylester (IV), C₂₃H₃₂O₅. IIIb in absol. Ae. lösen, mit äther. Phthalmonopersäure-Lsg. 64 Std. bei Zimmertemp. stehenlassen. Nach Abdampfen des Ae. aus Ae.-Hexan Rohprod., F. 120—130°. Mutterlauge über Al₂O₃ chromatographieren, mit PAe.-Bzl. eluieren, F. 129—132°. Reinstes Oxyd (nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Ae.-Hexan), F. 151,5—152,5°, $[\alpha]_D^{21} + 66,8^0$ (c = 0,912 in CHCl₃). — Hydrierung des IV mit Pt in absol. A. a) β -Acetoxy-14-oxy-14-allo-17-isoötiocolansäuremethylester (V), C₂₃H₃₆O₅. IV in absol. A. mit vorhydriertem Pt-Oxyd in H₂-Atmosphäre, schütteln. Rohprod. über Al₂O₃ chromatographieren, mit PAe.-Bzl. u. Bzl.-Ae. eluieren, aus Ae.-Hexan derbe Kristalle, F. 200—200,5° (sublimiert im Hochvakuum bei 175—180°); $[\alpha]_D^{22} - 10,9^0$; $-12,0^0$ (c = 1,227; 1,456 in CHCl₃). — b) β -Acetoxy-14-oxy-14-alloötiocolansäuremethylester (VII), C₂₃H₃₆O₅. Mutterlauge des oben beschriebenen Prod. erneut über Al₂O₃ chromatographieren, mit PAe.-Bzl. eluieren, aus Ae.-Hexan Kristalle, F. 147—149°. Nach weiterem Umkristallisieren F. 151—152°, $[\alpha]_D^{21} + 38,2^0$; $+41^0$ (c = 0,887 in CHCl₃), $[\alpha]_D^{20} + 41,3^0$; $+40,8^0$ (c = 1,212 in CHCl₃). — Hydrierung von IV mit Pt in Eisessig. IV in Eisessig mit vorhydriertem Pt-Oxyd in H₂-Atmosphäre schütteln, Rohprod. über Al₂O₃ chromatographieren. Aus den ersten Fraktionen nach Umkristallisieren aus Hexan reines VII, aus den Endfraktionen reines V. — Δ^{14} - β -Acetoxy-17-isoötiocolansäuremethylester (VIII), C₂₃H₃₄O₄. V im Einschlußrohr in Pyridin mit POCl₃ auf 90—100° erwärmen (5 Std.), mit Ae. extrahieren, eindampfen, chromatograph. reinigen, aus Ae.-PAe. umkristallisieren u. bei 115° im Hochvakuum sublimieren, F. 134—135°, $[\alpha]_D + 91,3^0$ (c = 0,722 in CHCl₃). — β -Acetoxy-17-iso-14-alloötiocolansäuremethylester (IX), C₂₃H₃₆O₄. Die krist. Mutterlauge von VIII wurden in Eisessig gelöst u. mit Pt-Oxyd in H₂-Atmosphäre geschüttelt. Rohprod. aus Ae.-Hexan viermal umkristallisieren, F. 152—153°, $[\alpha]_D + 28,6^0$ (c = 0,740). (Helv. chim. Acta 30. 1342—49. 1/8. 1947.)

SCHORRE. 3700

Robert P. Jacobsen, Steroidlactone. I. Mitt. Die Oxydation von Östronacetat zum Lactonacetat der Östrolsäure. WESTERFELD (vgl. C. 1943. I. 527) hatte durch alkal. Oxydation von Östron mit H₂O₂ ein schwer lösl. Lacton vom F. 335° (Acetat: F. 143,5 bis 145°, Methyläther: F. 166—168°) erhalten, welches bei mäßiger östrogenen Aktivität (ca. $\frac{1}{15}$ des Östrons) die bemerkenswerte Eig. besaß, die Ausscheidung gonadotroper u. adrenocorticotroper Hypophysenhormone anzuregen. Vf. nimmt diese Verss. auf u. beschreibt ein verbessertes Verf. zur Gewinnung des Lactonacetates (I) einer Dioxysäure, welche er als Östrolsäure (II) bezeichnet. Die vom Vf. beschriebenen Stoffe

besitzen hinsichtlich der FF. unverkennbare Ähnlichkeit mit den gleichen Prodd. von WESTERFELD, doch sind die letzteren im ALLEN-DOISY-Test rund 6mal wirksamer u. regen die Hypophyse an, während II u. ihre Abkömmlinge die Ausschüttung gonadotroper Hormone bei der infantilen weiblichen Ratte hemmen. Die Frage der Identität ist also noch offen. Die Unters. werden fortgesetzt u. auf weitere Steroide ausgedehnt.

Versuche: *Oxydation von Östronacetat* in Eisessig mit H₂O₂: 2 g Östronacetat (F. 125—126°) in 20 cm³ Eisessig werden mit 13,5 cm³ 30%ig. H₂O₂ im Dunkeln bei 35° belassen. Nach 60 Std. wird durch W.-Zusatz ein krist. Rk.-Prod. ausgefällt, F. 144 bis 148°; (Ausbeute) ca. 57—63% an Rohprod. I; aus den wss. Mutterlaugen ist kein Kristalliat zu erhalten. — *Östrolacton (Ib)*: 6,94 g rohes I werden in 150 cm³ Methanol suspendiert, mit 25—30 cm³ 10%ig. NaOH versetzt u. auf dem W.-Bad bis zur Lsg. erhitzt. Diese wird verd., auf 15° gekühlt, mit CO₂ gesätt. u. 0,32 g ausfallendes unverändertes Östron abgetrennt. Das Filtrat wird auf 65° erwärmt, zuvor stark mit HCl angesäuert u. so völlige Lactonisierung der ausfallenden Säure II zu Ib erzielt, welches aus lockerer, feinkrist. Nd. vom F. 330° gewonnen wird; aus Cyclohexanon oder Methylcellosolve schmale Prismen, F. 339° (Block). — *Gereinigtes Lactonacetat I*: 5,7 g rohes Ib werden in einem Gemisch von 10 cm³ Essigäthydrat mit 15 cm³ Pyridin 2 Std. auf dem W.-Bad erhitzt. Das in CCl₄ gelöste Acetylierungsprod. wird durch eine Säule (2·8 cm) von Al₂O₃ (Alorco, Korn 80 Maschen) getrieben u. aus Methanol kristallisiert; schwere diamantähnliche Kristalle, F. 149—150,5°, [α]_D +42° (WESTERFELD: F. 143—145°). — *Ia (Propionat von Ib)*: 0,2 g rohes Ib werden 2 Std. mit 1 cm³ Propionsäureanhydrid + 1 cm³ Pyridin erhitzt, aus Methanol-W. Nadeln, F. 146—148,5°. — *Ic (Benzoat von Ib)*: Darst. wie beim Propionat aus 0,2 g Ib, 1 cm³ Benzoylchlorid + 1 cm³ Pyridin, dünne Nadeln aus A. oder Aceton, F. 241—242°. — *Id (Methyläther von Ib)*: 0,43 g Ib werden mit einer Lsg. von 0,17 g KOH in 20 cm³ n-Propanol unter Rückfluß erhitzt u. das völlig verseifte Prod. nach Abdampfen des Alkohols im Vakuum in Ggw. von 10 cm³ W. mit 1,2 cm³ Dimethylsulfat bei 60° unter Zusatz von etwas KOH geschüttelt. Das in gelblichen Brocken abgeschiedene Rohprod. wird alkal. (methanol. KOH) verseift, dann mit starker Säure behandelt u. mehrfach aus wss. Methanol umkristallisiert; F. 172,5—174° (WESTERFELD: 166—168°). Der gleiche Methyläther kann mit CH₃J u. Ag₂O aus Ib bereitet werden. — *Östrolsäure (II)*: 250 mg I werden mit überschüssiger wss. NaOH verseift, die Lsg. wird bei 15° mit HCl auf pH 3 angesäuert, die sich abscheidende II in warmem Aceton gelöst (wobei etwas schwerlös. Ib abgetrennt wird) u. durch Anspritzen mit W. auskristallisiert. F. (beim raschen Erhitzen) 225° unter Aufschäumen. *Methylester (IIa)*, aus II mit äther. Diazomethanlsg., aus wss. Methanol glitzernde Nadeln, welche beim Trocknen trübe werden, F. 95—97° (1 Mol Kristallmethanol). *Na-Salz (IIb)*: 1,4 g I werden mit wss.-methanol. NaOH total verseift (15 cm³ 10%ig. NaOH + 15 cm³ CH₃OH), dann mit 50 cm³ W. verdünnt, mit CO₂



gesätt. u. unterhalb 40° konz., aus A. feine Nadeln, F. 225° (Block); 1,35 g; liegt als sehr stabiles Dihydrat vor. *3-Methyläther (IIe)*. Der Methyläther von Ib wird mit wss.-methanol. KOH verseift, die methanolfreie Lsg. vorsichtig angesäuert, aus Aceton-W. länglich-hexagonale Plättchen, F. 135—136° unter Aufschäumen. Das Prod. geht beim Behandeln mit äther. Diazomethanlsg. in den *3-Methyläthermethylester (IId)* über, F. 64,5—65,5°, glitzernde Nadelchen, welche beim Trocknen bei 65° trübe werden u. dann bei 77,5—78,5° schmelzen. *Benzoat des Methylesters IIa (IIe)*: Nach dem Erwärmen des 3-Oxymethylesters IIa mit Pyridin-Benzoylchlorid fällt eine schwer lösl. Fraktion u. ein Öl an. Aus der ersteren läßt sich statt des gesuchten Esterbenzoates IIe nur das *Benzoat des Lactons Ib (Ic)* isolieren, aus welchem letzterem es mit dem gleichen F. 241—244° bereitet werden kann. Aus dem schließlich doch kristallisierten Öl werden schwere Blätter vom F. 168—171° abgetrennt, welche an Al₂O₃ sehr fest adsorbiert u. nur zu etwa 50% durch heiße 80%ig. Essigsäure abgelöst werden, Natur unbekannt.

Benzoylierung bei tiefer Temp. liefert die gleichen Ergebnisse. — Verss., aus dem Oxy-methylester II₃ W. abzuspalten (durch Erhitzen mit Pyridin-Essig-anhydrid oder POCl₃ in Pyridin oder mit Xylol u. Jod) schlugen sämtlich fehl. Desgleichen lieferten Verss., I nach CLEMMENSEN zu reduzieren, stets das Oxy-lacton Ib u. daneben eine kleine Menge unbekannter Säuren vom F. 205—225°. (J. biol. Chemistry 171. 61—70. Nov. 1947. Medfort, Mass., Tufts Coll. Med. School, Dep. of Physiol.; Shrewsbury, Worcester Found. for Exp. Biol.)

DANNENBAUM. 3700

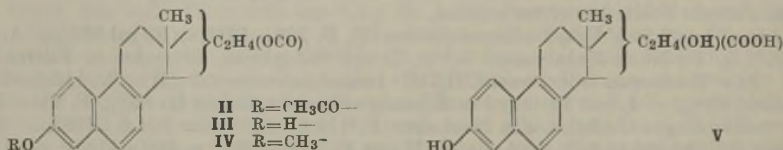
Harold Levy und Robert P. Jacobsen, *Steroidlactone*. 2. Mitt. *Darstellung der Isoandrolsäure und verwandter Verbindungen*. (1. vgl. vorst. Ref.) Es wird die Oxydation einiger 17-Ketosteroide zu den entsprechenden Ring D-Lactonen beschrieben; diese sind oder können als abgeleitet betrachtet werden vom Androsteron, Isoandrosteron, Dehydroisoandrosteron, Testosteron u. Androstan-3.17-dion. — Red. von I liefert II, das isomere Ätiocholan-3β-ol-17-onacetat wurde hierbei nicht ermittelt; II wird zudem in 2 polymorphen Formen isoliert. — Oxydation von II mit H₂O₂ liefert das entsprechende Lacton III, das nach Verseifung u. nachfolgender Relactonisierung das Oxy-lacton IV, das als *Isoandrolacton* bezeichnet wird, liefert. Das Vorhandensein eines Lactonringes wird durch die Umwandlung von IV in V bzw. VI bewiesen. Oxydation von IV liefert das entsprechende 3-Ketolacton VII. — Bei der Oxydation von VIII wird das Acetoxylacton IX, daraus nach Hydrolyse u. Relactonisierung X erhalten. Bromierung von I liefert das 5.6-Dibromid XI, dieses nach Oxydation das Lactondibromid XII, dieses nach Debromierung das ungesätt. Acetoxylacton XIII u. nach Hydrolyse XIV, aus dem nach Oxydation XV erhalten wird. Über die physiol. Eigg. der vorst. Verbb. wird an anderer Stelle berichtet werden.

Versuche: 2,00 g *Dehydroisoandrosteron* (I), F. 168—169°, in 30 ml 95%ig. A. mit 0,5 g 10%ig. Pd-Norit-Katalysator bei n. Druck reduzieren, filtrieren u. Filtrat einengen. Aus Neohexan oder wss. CH₃OH *Isoandrosteronacetat* (II), F. 116,5—117°; (Ausbeute) 82%. — I, mit Pt-Oxyd in Eisessig reduziert, liefert II; 65%; F. 114—117°. Durch mehrmaliges Umkryst. aus Neohexan F. 116,5—117° oder 104,5—105°. — Red. von I mit Pd-Chlorid in 95%ig. A. liefert II mit F. 100—103,5° u. 109—115,2°. — 0,25 g II in 20 ml Eisessig u. 1,5 ml 28%ig. wss. H₂O₂ 53 Std. bei 35° im Dunkeln stehenlassen, W. tropfenweise zugeben: Rohes *Lacton III* (0,21 g) in 3 ml CH₃OH u. 1,1 ml 10%ig. methanol. KOH 90 Min. am Rückfluß verseifen, Lsg. im Vakuum zur Trockne eindampfen, Rückstand in W. lösen u. mit Chlf. extrahieren, wss. Lsg. mit 3nHCl ansäuern u. Suspension 1 Std. auf dem Dampfbad erhitzen. Nd. mit Ae. aufnehmen, getrockneten Extrakt einengen, mit 2 ml Acetanhydrid u. 5 Tropfen Pyridin 1 Std. auf dem Dampfbad acetylieren u. Lsg. im Vakuum einengen: aus Bzl.-Neohexan *Isoandrolactonacetat* (III), C₂₁H₃₂O₄, Platten, F. 158—159,5°. — 0,274 g II in 2,0 ml Eisessig mit 5 ml einer Lsg. von Peressigsäure in Eisessig in Ggw. von 20 mg p-Toluolsulfonsäure 23 Std. bei 35° im Dunkeln oxydieren: III, Ausbeute 89—92%, F. 158,5—159,5°. — 0,1 g III in 4 ml CH₃OH u. 0,5 ml W. 1 Std. mit 0,55 ml 10%ig. methanol. KOH verseifen, Lsg. mit 0,55 ml 3nHCl ansäuern, mit 5 ml W. verdünnen, 1 Std. auf dem Dampfbad u. unter Durchleiten von N₂ erhitzen; aus Äthylacetat-Neohexan *Isoandrolacton* (IV), C₁₉H₃₀O₃, F. 169,7—169,9°. — 0,29 g IV unter N₂ 90 Min. auf dem Dampfbad mit 1,5 ml 10%ig. wss. NaOH u. 15 ml W. erhitzen, auf 20° abkühlen, filtrieren, Filtrat auf 15° abkühlen u. mit 1,3 ml 3nHCl auf p_H 3 ansäuern; aus Äthylacetat *Isoandrolsäure* (V), C₁₉H₃₂O₄, Platten, F. 170,5—171,3°; 72%. — Zu 0,10 g V in 20 ml eiskaltem Ae. Überschuß von eiskaltem äther. Diazomethan geben, Diazomethan durch Erwärmen entfernen, filtrieren u. zur Trockne eindampfen; aus Äthylacetat-Neohexan *Methylisoandrolat* (VI), Büschel, F. 115—118,9°; 85%. — 0,33 g IV 6 Std. am Rückfluß mit 0,35 g Al-Isopropoxyd in 3,5 ml Cyclohexanon u. 10 ml trockenem Toluol oxydieren, abkühlen, mit Ae. verd., mit 3nHCl, W., gesätt. NaHCO₃-Lsg. u. W. waschen u. Ae. einengen; aus Äthylacetat-Neohexan *3-Ketolacton* (VII), C₁₉H₂₂O₃, Rosetten dicker Platten, F. 166—167,7°; 49%; durch längere Erhitzungsdauer kann die Ausbeute erhöht werden. — 0,17 g *Androsteronacetat* (VIII), F. 165—165,5°, wie oben mit Peressigsäure oxydieren u. mit W. fällen; aus Äthylacetat-Neohexan *Androlactonacetat* (IX), C₂₁H₃₂O₄, Nadeln, F. 184,1—185,4°; 79%. — 0,12 g IX wie die Isoverb. u. das Oxy-lacton umwandeln; aus Äthylacetat *Androlacton* (X), C₁₉H₃₀O₃, Platten, F. 229,6—232°; 237—237,5° (Block); 90%. — 0,5 g I in 10 ml kaltem CCl₄ durch tropfenweisen Zusatz von 0,26 g Br in 6,35 ml CCl₄ bei 2—5° bromieren u. im Vakuum einengen; aus Bzl.-Neohexan oder Äthylacetat-Neohexan *5.6-Dibrom-β-acetoxylandrostan-17-on* (XI), C₂₁H₃₀O₃Br₂, F. 162,9—163,2° (Zers.); 94%; Ausbeute bei 20° (statt 2—5°) 57%. — Oxydation von XI mit Pcessigsäure wie oben liefert aus Äthylacetat-Neohexan das *Lactondibromid* (XII), C₂₁H₃₀O₄Br₂, Nadelrosetten, F. 170,5—170,9°; 86—93%. — 0,81 g XII u. 2,0 g NaJ in 50 ml Butanon 5 Std. am Rückfluß kochen, abkühlen, mit wss. Na-Bisulfid schütteln, Ketonschicht im

Vakuum einengen, Rückstand in Äthylacetat lösen, mit wss. NaCl-Lsg. waschen, trocknen u. einengen; aus Bzl.-Neohexan *Dehydroisoandrolactonacetat* (XIII), C₂₁H₃₀O₄, F. 183—185°; 84%. — 0,87 g XIII in 25 ml CH₃OH 4 Std. am Rückfluß mit 1,8 g K₂CO₃ in 13 ml W. hydrolysieren, warme Lsg. mit 9 ml 3nHCl ansäuern, 1 Std. unter N₂ auf dem Dampfbad erhitzen, mit 50 ml W. verd. u. auf 15° abkühlen; aus Äthylacetat *Dehydroisoandrolacton* (XIV), C₁₉H₂₈O₃, F. 238—242,2°; 98%. — 0,3 g XIV, 0,3 g Al-Isopropoxyd, 3 ml Cyclohexanon u. 9 ml Toluol 48 Std. am Rückfluß kochen, abkühlen, mit Ae. verdünnen, mit 3nHCl, wss. NaHCO₃ u. gesätt. NaCl-Lsg. waschen, Ae.-Lsg. trocknen, einengen, bei 0,5 mm u. 90° trocknen, Rückstand in wenig Äthylacetat aufnehmen u. mit Neohexan verd.: *Testolacton* (XV), C₁₉H₂₆O₃, Nadelrosetten, F. 205—207°; 91%, UV-Absorptionsmaximum 238 mμ. (J. biol. Chemistry 171. 71—79. Nov. 1947.)

H. P. FIEDLER. 3700

Robert P. Jacobsen, George M. Picha und Harold Levy, Steroidlactone. 3. Mitt. *Die Darstellung von Bisdehydroöstrolsäure und ihren Derivaten.* (2. vgl. vorst. Ref.) Beschrieben wird die Oxydation von Equilenin zum Lactonacetat der Bisdehydroöstrolsäure. Chem. Eigg. des Lactons sind ähnlich wie bei anderen Oxydationsprod. von 17-Ketosteroiden. Equileninacetat (I) wurde in geringer Ausbeute bei 35° mit H₂O₂ in Essigsäure zum Lactonacetat (II) oxydiert. Ausbeute bei Oxydation mit Peressigsäure bei 35° 20%, bei 10° Anstieg auf etwa 60% fast reines II. Verseifung (Erhitzen u. Ansäuern) u. Relactonisierung von II ergibt das Oxylacton (III); Verseifung bei pH 5 u. tiefer Temp. ergibt *Bisdehydroöstrolsäure* (V). III-Methyläther (IV) durch Verseifung von II u. Verätherung der warmen alkal. Lsg. mit Dimethylsulfat.



Versuche: *Lactonacetat der Bisdehydroöstrolsäure* (II), C₂₀H₂₀O₄, aus I (F. 154,5 bis 157°) mit 30%ig. wss. H₂O₂ in Eisessig bei 60std. Stehen bei 35° mit geringer Ausbeute. Oxydation mit Peressigsäure in Eisessig mit p-Toluolsulfonsäurezusatz 100 Std. bei 10°, Nadeln, F. 156°; (Ausbeute) 55%. — *Oxylacton* (III), C₁₈H₁₈O₃, F. 292°, durch Verseifen von II mit 2%ig. wss. NaOH 2½ Std. bei 100°, Ansäuern mit HCl u. Abkühlen. — IV, C₁₉H₂₀O₃, F. 197—199,5°. — V, C₁₈H₂₀O₃, F. 135° (Zers.). *Östrolactonacetat*, F. 144—149°, aus Östronacetat (15,6 g), p-Toluolsulfonsäure (0,18 g) in 180 cm³ einer Mischung von Peressigsäure (0,001 Mol/cm³) u. Eisessig bei 100std. Stehen bei 10°; 13,8 g = 80—85%. (J. biol. Chemistry 171. 81—85. Nov. 1947.) SCHORRE. 3700

G. A. D. Haslewood, Digitonide von Steroidketonen. Folgende C₃-Sterone lassen sich aus ihrer mit Digitonin aus 90%ig. A. gefällten Verb. in guter Ausbeute zurückgewinnen: Δ⁴- u. Δ⁵-Cholestenon (I bzw. II), Cholestanon (III), Δ⁴-β-Sitostenon (IV) u. Progesteron (V). Koprostanon u. Δ¹-Cholestenon geben erst in viel stärkeren Konz. als Cholesterin (VI), Niederschläge. Die Konstante 1000/c, wo c = Mindestkonz. (mg/100 cm³), bei der innerhalb 24 Std. bei 18—20° Nd. auftritt, bedeutet, beträgt annähernd für Cholestanol u. VI > 5000, Koprosterin 167, II u. III 17, IV 6,2, I 2,8 u. V 1,0. Die Digitoninfällbarkeit der C₃-Sterone scheint allg. abzuhängen von der Löslichkeit, der Polarität bei C₃ u. dem Bau des Moleküls. (Biochem. J. 41. XLI. 1947. Guys Hosp. Med. School.)

DEGNER. 3700

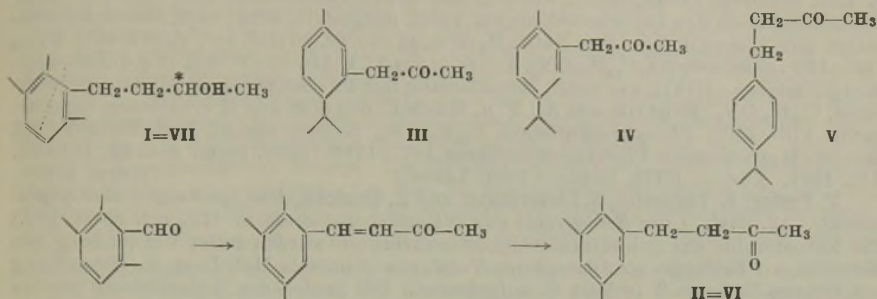
Hormone.

M. Protiva, Polycyclische Säuren mit östrogener Wirksamkeit. Übersicht über die synthet. Arbeiten auf dem Gebiete der *Doisynolsäuren*, bes. der *Bisdehydrodoisynolsäure* (I). Die physiol. Eigg. verschied. Deriv. von I werden behandelt. 13 Literaturhinweise. (Chem. Listy Vědu Průmysl 41. 166—68. Juli 1947.)

A. EMR/Prag 3750

V. Prelog, J. Führer, R. Hagenbach und H. Frick, Untersuchungen über Organextrakte. 11. Mitt. *Über die Konstitution des Alkohols C₁₃H₂₀O aus dem Harn trächtiger Stuten.* (10. vgl. C. 1946. I. 754.) Der l. c. beschriebene Alkohol C₁₃H₂₀O (I) besitzt ein UV-Absorptionsspekt., das ebenso wie das seines *Allophanats* auf die Anwesenheit eines Benzolkerns im Mol. hinweist. Mit CrO₃ liefert I ein *Keton* C₁₃H₁₈O (II). II ist opt. inaktiv u. gibt positive Jodoform-Rk., enthält also eine CH₃CO-Gruppe. Die UV-Absorptionsspektren des II-Semicarbazons u. des II-Phenylsemicarbazons weisen auf Konjugation der C=O-Gruppe mit dem Benzolkern hin. — Zum Vgl. mit II wurden einige Ketone C₁₃H₁₈O synth. dargestellt. [5-Methyl-2-isopropylphenyl]-aceton (III) u. [2-Methyl-5-isopropylphenyl]-aceton (IV) wiesen zwar in Form ihr Semicarbazone prakt. ident. UV-

Absorptionsspektren auf, waren aber verschieden von II. 1-[4-Isopropylphenyl]-butanon-(3) (V) u. II zeigten als Semicarbazone davon versch. UV-Absorptionsspektren. Das daraufhin dargestellte 1-[2.3.6-Trimethylphenyl]-butanon-(3) (VI), war nach UV-Absorptionsspekt., F. u. Misch-F. der Semicarbazone u. Phenylsemicarbazone mit II identisch. I muß deshalb das (—)-1-[2.3.6-Trimethylphenyl]-butanol-(3) (VII) sein. Die Verb. wird im Zusammenhang mit der Isoprenhypothese diskutiert u. ihre mögliche Verwandtschaft mit 7 weiteren C₁₃-Verbb. aus Stutenharn u. Verbb. ähnlicher Zus. aus dem Bibergeil (vgl. LEDERER, Nature [London] 157. [1946.] 231) diskutiert. In Formel I

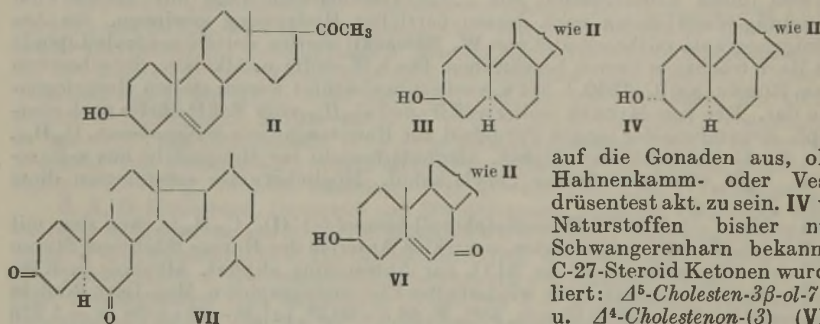


deutet die punktierte Linie den möglichen Aufbau aus 2 Isoprenresten u. 1 C₃-Rest an. Zur Synth. von III wurde [1-Oxy-5-methyl-2-isopropylcyclohexyl]-essigsäureäthylester acetyliert u. nach Essigsäureabspaltung dehydriert zur [5-Methyl-2-isopropylphenyl]-essigsäure (VIII), die über das Chlorid mit Dimethylcadmium in das Keton III überging. IV wurde aus [2-Methyl-5-isopropylphenyl]-essigsäure über deren Chlorid mit Dimethylcadmium dargestellt. V entstand aus Cuminalaceton durch partielle Hydrierung. VI ließ sich durch Kondensation von 2.3.6-Trimethylbenzaldehyd mit Aceton zum [2.3.6-Trimethylbenzal]-aceton nach dessen partieller Hydrierung gewinnen. Im Anhang (röntgenograph. mitbearbeitet von W. Nowacki) werden weitere neutrale Lipide aus dem Harn trächtiger Stuten beschrieben. Die KW-stoffe u. Alkohole, die schon von MARKER u. ROHRMANN (C. 1940. I. 381 u. vorher) beobachtet waren, stellen Homologengemische dar. Der von MARKER isolierte KW-stoff C₂₆H₅₈ vom F. 61° dürfte nach röntgenograph. Ermittlung der langen Periode d zur Hauptsache aus *n*-Nonakosan, C₂₆H₆₀, bestehen; das Gemisch höherer aliph. Alkohole besteht zur Hauptsache aus *n*-Hexakosanol-(1), C₂₆H₆₄O, wie auch der Cerylalkohol. Möglicherweise entstammen diese Verbb. der Nahrung.

Versuche: (—)-1-[2.3.6-Trimethylphenyl]-butanol-(3) (I), C₁₃H₂₀O, aus den mit GIRARD-Reagens T nicht reagierenden, neutralen Anteilen des Harnes trächtiger Stuten (95,6 g) durch Chromatographie an Al₂O₃ zur Abtrennung aliph. Alkohole u. KW-stoffe (essigsäure adsorbiert), nach wiederholter Chromatographie u. Mol.-Dest. Nadeln aus PAe., nach Sublimation (0,01 mm, 55°), F. 88,5—90,5°, [α]_D²⁴ —5° (±2°) (c = 1,276 in Chlf.) (350 mg). — 1-[2.3.6-Trimethylphenyl]-butanon-(3) (II), C₁₃H₁₈O, aus II mit CrO₃ in Eisessig, 3 Std., 20°, Öl nach Chromatographie. Semicarbazon, C₁₄H₂₁ON₃, Kristalle aus Methanol, F. 178—180°, [α]_D²⁴ 0° (±2°) (c = 0,852 in Chlf.). Phenylsemicarbazon, C₂₀H₂₅ON₃, Kristalle aus Methanol, F. 168—169,5°. — Paraffin-KW-stoff C₂₆H₆₀, aus der ersten Fraktion des ersten Chromatogramms mit PAe. bei —10°, glänzende Plättchen aus Essigester, F. 63,8—64,2°, röntgenograph. lange Periode d = 39,4 ± 0,2 Å. — Cerylalkohol, C₂₆H₅₄O, aus den dem Vorst. folgenden Fraktionen des ersten Chromatogramms, Kristalle aus Methanol, Aceton, Essigester, F. 78—79°, opt. inaktiv, d = 71,1 ± 0,3 Å. Acetat, C₂₈H₅₆O₂, Blättchen aus Aceton, F. 61,5—62°. — Carbonsäure C₂₆H₅₂O₂, aus Zweitvorst. mit CrO₃, Blättchen aus Aceton, F. 82—83°, d = 62,8 ± 0,4 Å. — [5-Methyl-2-isopropylphenyl]-essigsäure (VIII), C₁₂H₁₆O₂, aus dem [1-Oxy-5-methyl-2-isopropylcyclohexyl]-essigsäureäthylester durch Köchen (2 Std.) mit Essigsäureanhydrid, nach anschließender Essigsäureabspaltung durch Dest. bei 210—230° unter schwach vermindertem Druck u. Dest. des entstandenen Cyclohexenyl-essigesters bei 135—146°/12 mm sowie nach zweimaliger Dehydrierung durch Auf-tropfen aus einer Capillare auf Pd-Kohle bei 300—350° u. anschließender Verseifung, Kristalle aus PAe., F. 105—106°, sublimiert bei 90° im Hochvakuum. — [5-Methyl-2-isopropylphenyl]-aceton (III), C₁₃H₁₈O, aus VIII über das mit SOCl₂ dargestellte rohe Chlorid, durch dessen Rk. mit Dimethylcadmium in Ae. 2 Std., 35°, nach Reinigung als Semicarbazon, C₁₄H₂₁ON₃, Kristalle aus Methanol, F. 177—178° u. nach dessen Rückspal-

tung mit Phthalsäureanhydrid/W.-Dampf-Dest., farbloses Öl, Kp.₁₂ 122—124°. — [2-Methyl-5-isopropylphenyl]-aceton (IV), C₁₃H₁₈O, aus [2-Methyl-5-isopropylphenyl]-essigsäure über deren Chlorid mit Dimethylleadmüd, nach Abtrennung mit GIRARD-Reagens T, Kp.₁₂ 133 bis 135°. Semicarbazon, C₁₄H₂₁ON₃, Kristalle aus Methanol, F. 157 bis 159°. — 1-[4-Isopropylphenyl]-butanon-(3) (V), C₁₃H₁₈O, aus Cuminalaceton vom Kp._{0,06} 91—93° mit Pd-BaCO₃-H₂ in A., nach Überführung in das Semicarbazon, C₁₄H₂₁ON₃, Kristalle aus Methanol, F. 154—155°, nach dessen Spaltung farbloses Öl, Kp.₁₂ 136 bis 137°. — [2.3.6-Trimethylbenzal]-aceton, aus p-Xylol über das durch Chlormenthylierung u. Red. erhaltene Pseudocumol, aus dem über 3-Brompseudocumol der 2.3.6-Trimethylbenzaldehyd nach den literaturbekannteren Verff. dargestellt wird, nach dessen Kondensation mit Aceton in Ggw. von NaOC₂H₅ in A. (2 Std. 0°, 16 Std. 20°, 1/2 Std. 40°), Kp._{0,2} 115—130°. Semicarbazon, C₁₄H₁₉ON₃, Kristalle aus A., F. 216—217°. — 1-[2.3.6-Trimethylphenyl]-butanon-(3) (VI), aus vorst. Benzalaceton mit Pd-BaCO₃-H₂ in Alkohol. Semicarbazon, C₁₄H₂₁ON₃, Kristalle aus A., F. u. Misch.-F. mit dem aus II erhaltenen Semicarbazon 178—180°, Phenylsemicarbazon, C₂₀H₂₅ON₃, Nadeln aus A., F. u. Misch.-F. mit dem aus II gewonnenen Phenylsemicarbazon 167—171°. (Helv. chim. Acta 30. 113—23. 1/2. 1947. Zürich, ETH, Organ.-Chem. Labor.) OFFE. 3750

V. Prelog, E. Tagmann, S. Liebermann und L. Ruzicka, Untersuchungen über Organextrakte. 12. Mitt. Über Ketosteroide aus Schweinetestesextrakten. (11. vgl. vorst. Ref.) Die Ketosteroide aus Schweinetestes-Acetonextrakten wurden unter Verwendung von Verteilungs-, Fällungs- u. Adsorptions-Verff. sowie mittels Mol.-Dest. u. Behandlung mit GIRARD-Reagens T isoliert u. aufgetrennt. Die Stufen der Aufarbeitung wurden biol. im FUSSGÄNGER-Test verfolgt. Das androgene Hormon befindet sich in der Fraktion digitoninumfällbarer Ketone; es wird durch Ultrarotabsorptionsspekt. sehr wahrscheinlich gemacht, daß es sich um Testosteron (I) handelt, obgleich keine Kristalle isoliert werden. Das androgene Hormon der Schweinetestes scheint komplexer Natur zu sein, während aus Hengst- u. Stiertestes-Extrakten I leichter isoliert werden konnte. Ferner wurden folgende Ketosteroide mit 21 C-Atomen isoliert: Allopregnan-3β-ol-20-on (III), Δ⁵-Pregnen-3β-ol-20-on (II), Allopregnan-3α-ol-20-on (IV). II übt eine Wrkg.



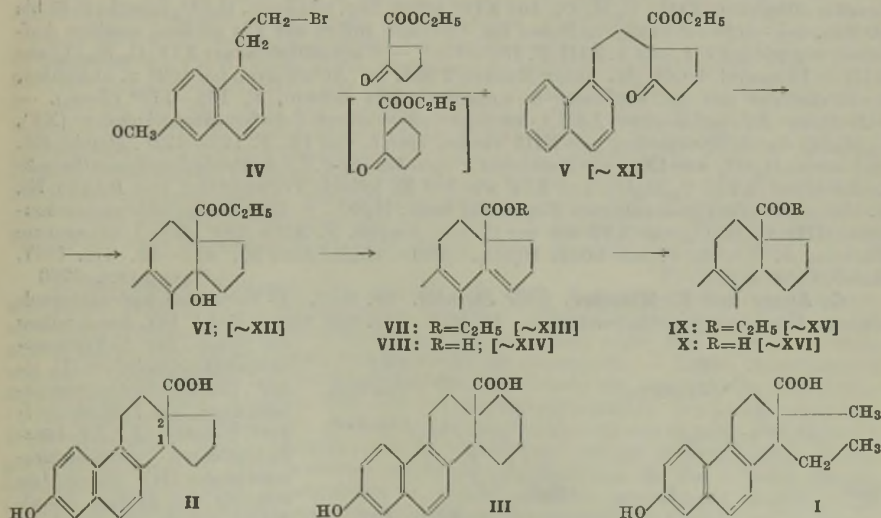
auf die Gonaden aus, ohne im Hahnenkamm- oder Vesiculardrüsentest akt. zu sein. IV war aus Naturstoffen bisher nur aus Schwangerenharn bekannt. An C-27-Steroid Ketonen wurden isoliert: Δ⁵-Cholesten-3β-ol-7-on (V) u. Δ⁴-Cholestenon-(3) (VI), die möglicherweise während der

Arbeitung durch Oxydation von Cholesterin (VIII) entstanden sind, sowie Cholestandion-(3.6) (VII), das bisher nicht in Organextrakten gefunden wurde. In diesem Zusammenhang wird auf das Vork. von 3.6-Dioxycholansäure (Hyodesoxycholsäure) in Schweinegalle hingewiesen.

Versuche: Acetonextrakt (3,54 kg) aus 209 kg Schweinetestes, in 25 Liter Ae. gelöst, filtriert, mit verd. KOH entsäuert (2,37 kg Neutralteil), mit 4 Liter tiefsd. PAE. geschüttelt, vom Cholesterin (VIII) (225 g, Kristalle aus Aceton, F. 146,5—147,5°) filtriert, mit PAE. auf 12 Liter verd., 20mal mit 2 Liter 70%ig. A. extrahiert, alkoh. Lsg. bei 25—38° unter CO₂ konz., in der Mol.-Dest.-App. bis 150° dest. (136,9 g), mit 200 cm³ tiefsd. PAE. digeriert u. filtriert; Rückstand = VIII (27,0 g). Der Rückstand der PAE.-Lsg. (109,7 g) 4mal mit GIRARD-Reagens T behandelt; Abtrennung von 5,0 g reagierender Anteile mit ca. 66% der androgenen Wirksamkeit; im Nichtketonischen (96,1 g) ca. 33% der Wirksamkeit. Die Ketone in 240 cm³ A. gelöst, mit 6 g Digitonin u. 120 cm³ W. versetzt, Digitonid (0,78 g) filtriert (enthält prakt. keine androgene Wirksamkeit), mit Pyridin u. Ae. zerlegt, nochmals mit GIRARD-Reagens behandelt (500 mg Ketone), in PAE. gelöst, an 20 g Al₂O₃ chromatographiert (37 Fraktionen). Daraus isoliert: Cholestandion-(3.6) (VII), C₂₇H₄₄O₂, Kristalle aus Methanol, F. u. Misch.-F. 167—169°. — Δ⁵-Pregnen-3β-ol-20-on (II), C₂₁H₃₂O₂, Prismen aus Chlf.-PAE., F. 186—187°, [α]_D¹⁵ +34° ± 5° (c = 0,412 in Chlf.). — Δ⁵-Cholesten-3β-ol-7-on (V), C₂₇H₄₄O₂, Nadeln aus

Aceton-PAe., F. u. Misch-F. 158—170°, $[\alpha]_D^{17} -111^\circ \pm 2^\circ$ ($c = 1,426$ in Chlf.). *Acetat*, Blättchen aus Methanol, F. u. Misch-F. 154—156°. — Digitonin-Nichtfällbares (2,97 g), enthält prakt. alle androgen wirksamen Ketone, in PAe. gelöst, an Al_2O_3 chromatographiert (61 Fraktionen). Daraus isoliert: *Cholestandion-(3.6)* (VII), $C_{27}H_{44}O_2$, Kristalle aus Ae.-PAe., F. u. Misch-F. 166—167°, $[\alpha]_D^{17} +14^\circ \pm 4^\circ$ ($c = 0,541$ in Chlf.). *Dioxim*, $C_{27}H_{46}O_2N_2$, Kristalle aus Methanol, F. 203—205°. — Weitere Fraktionen, nach der opt. Drehung zu „Gruppen“ zusammengefaßt, erneut an aktiverem Al_2O_3 chromatographiert; eine Fraktion, $[\alpha]_D +40^\circ \dots +48^\circ$, „molekular“ dest., erneut chromatographiert, Kristalle des Δ^4 -*Cholestenon-(3)* (VI) aus Methanol, F. 76—79°, $[\alpha]_D^{19} +81^\circ \pm 4^\circ$ ($c = 0,570$ in Chlf.), UV-Absorptionsmaximum in alkoh. Lsg. bei 2450 Å, $\log \epsilon = 4,2$. *o-Tolylsemicarbazon*, $C_{35}H_{55}ON_3$, F. u. Misch-F. 229—230°. — Aus weiteren Fraktionen nach Mol.-Dest. *Allopregnan-3 α -ol-20-on* (IV), $C_{21}H_{34}O_2$, Nadeln aus Aceton-PAe., F. u. Misch-F. 168—170°, $[\alpha]_D^{16} +96^\circ \pm 4^\circ$ ($c = 0,477$ in Chlf.). *Acetat*, F. u. Misch-F. 138° bis 140°. — Nachw. des *Testosterons* (I); aus einer mittleren „Gruppe“ von Fraktionen mit der Hauptwirksamkeit wurde nach Mol.-Dest. u. erneuter Chromatographie aus den Fraktionen mit der Hauptwirksamkeit eine Anzahl vereinigt, die, in Bzl. gelöst, mit konz. HCl ausgeschüttelt wurden. Die HCl-Lsg. wurde verd., mit Ae. extrahiert, der Ae. mit Sodalg. ausgeschüttelt. Aus dem Ae.-Rückstand nach Chromatographieren fast farbloses Öl, $[\alpha]_D +28^\circ \pm 2^\circ$ ($c = 1,42$ in Chlf.), UV-Absorptionsmaximum bei 2400 Å, $E_{1cm}^{1\%} = 19$, Infrarotspekt. in CS_2 mit Banden bei 3610 cm^{-1} (OH-Gruppe), 1678 cm^{-1} (C-3-Ketogruppe, α,β -ungesättigt), mehrere für I charakterist. Banden zwischen 1180 u. 875 cm^{-1} . (Helv. chim. Acta 30. 1080—90. 14/6. 1947.) OFFE. 3750

L. Ehmman und K. Miescher, *Über Steroide*. 57. Mitt. *Cyclobisdehydroisynolsäuren*. *Über östrogene Carbonsäuren*. 14. Mitt. (56. vgl. C. 1946. I. 1247.). Vff. beschreiben *Cyclobisdehydroisynolsäure* (II) u. entsprechende (entspr.) *1.2-Cyclohexano-Verb.* (III) zur Unters. des Zusammenhangs zwischen Konst. u. östrogenen Wrkg. im Vgl. mit Bisdehydroisynolsäure (I). Analog der vereinfachten Synth. von I (vgl. ANNER u. MIESCHER, C. 1946. I. 970) wurden II u. III synthetisiert. 1- $[\beta$ -Bromäthyl]-6-methoxynaphthalin (IV) gab mit der K-Verb. des Cyclopentanon- α -carbonsäureesters



in Xylol *Ketoester* (V) u. analog XI. Ringschluß erfolgte unter Tiefkühlung mit 80%ig. H_2SO_4 , wobei unter Lsg. charakterist. Rotfärbung auftrat (vgl. Ringschluß nach Ruzicka u. Mitarbeitern, Helv. chim. Acta 16, [1933.] 833) durch mehrtägiges Kochen in 50%ig. H_2SO_4 . Prim. Kondensationsprodd. (VI u. XII) wurden nicht isoliert, sondern ungesätt. Ester (VII u. XIII) in ster. einheitlicher Form. Erwärmen auf $160-165^\circ$ mit konz. KOH ließen aus den Estern *freie Säure* (VIII bzw. XIV) entstehen. Hydrierung von VII bzw. XIII mit PtO_2 u. H_2 in Eisessig führte zum 7-*Methoxy-1.2-cyclopentano-1.2.3.4-tetrahydrophenanthren-2-carbonsäureäthylester* (IX) bzw. zur entspr. 1.2-Cyclohexano-Verb. (XV). Entspr. gaben die freien Säuren in alkal.-wss. Lsg. mit RUPPE- oder RANEY-Ni die gesätt. Säuren (X u. XVI). Keine epimeren Säuren aus Mutterlaugen. Analog

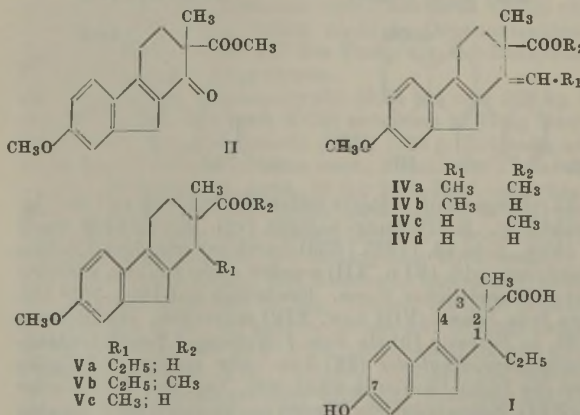
β -I (Iso) lösen sich gesätt. Säuren in konz. H_2SO_4 mit Orangefarbe unter Gasentwicklung. Spaltung mit KOH bei 210° ergab aus X bzw. XVI II bzw. III. X u. XVI zeigen in HCO_3^- -haltigem W. bei subcutaner Gabe Schwellenwert zwischen 200 u. 700 γ . Gabe von 1 mg führte zum Östrus von 2—3 Tagen. Entspr. *Methoxyester IX* u. XV in Öl waren per os u. subcutan bis zu 1 mg wirkungslos, ebenso ungesätt. Ester u. Säuren. Damit sind II u. III ohne Wirkung. Möglicherweise entsprechen sie ster. in 1- u. 2-Stellung der wirkungslosen β -I (iso-)Verbindung.

Versuche: Darst. von II: 2-[β -(6'-*Methoxynaphthyl-1'*)-äthyl]-2-carbäthoxycyclopentanone-(I) (V), $C_{21}H_{24}O_4$, Lsg. von K u. Dimethyläthylcarbinol in trockenem Xylol u. Zugabe von Cyclopentanone- α -carbonsäureäthylester bei 60° . Nach Zugabe von IV u. Xylol wurde 45 Std. im N_2 -Strom auf 110° erwärmt, mit Eiswasser versetzt, mit verd. HCl angesäuert u. ausgeäthert, gewaschen. Destillation von V bei 185 — $200^\circ/0,1$ mm gab klares Öl. Erstarrung nach mehrmonatigem Stehen, F. 40° . — Δ^1 -7-Methoxy-1.2-cyclopentano-1.2.3.4-tetrahydrophenanthren-2-carbonsäureäthylester (VII), durch Eintragen äther. Lsg. von V in -10° kalte 80%ig. H_2SO_4 u. 20 Std. Rühren bei gleicher Temp.; Ae.-Extrakt mit eiskalter NaOH-Lsg. waschen; aus A. feine Nadeln, F. 117 — 118° , $C_{21}H_{22}O_3$. — Verseifung von VII in A.-W.-KOH 1 Std. auf sd. W.-Bad u. $1/4$ Std. bei 160 — 170° , in W. lösen, mit verd. HCl ansäuern u. Nd. absaugen, aus Aceton feine Nadeln der ungesätt. Säure (VIII), F. 207 — 209° (Zers.), $C_{19}H_{18}O_3$. — Hydrierung von VII in Eisessig mit PtO_2 u. H_2 bei 20 — 25° ergab IX, aus CH_3OH , F. $95,5$ — 96° ; orangegelbe Farb.-Rk. mit konz. H_2SO_4 mit grüner Fluorescenz, $C_{22}H_{24}O_3$. — 7-Methoxy-1.2-cyclopentano-1.2.3.4-tetrahydrophenanthren-2-carbonsäure (X), $C_{19}H_{20}O_3$, durch Hydrierung von VIII in wss. NaOH mit RUFFE-Ni bei 50° ; mit verd. HCl ausfällen, aus Aceton feine Nadeln, F. 248 — 252° ; mit konz. H_2SO_4 orangegelbe Färbung u. CO_2 -Entwicklung. — 7-Oxy-1.2-cyclopentano-1.2.3.4-tetrahydrophenanthren-2-carbonsäure (II), $C_{18}H_{18}O_3$, aus X mit KOH, CH_3OH u. W. im Bombenrohr 24 Std. bei 210 — 220° , aus W. mit HCl fällen; aus Aceton, F. $216,5$ — $217,5^\circ$; Rk. mit konz. H_2SO_4 wie bei VIII. Analog lieferte IX II von gleichem Schmelzpunkt. — Darst. von III: 2-[β -(6'-*Methoxynaphthyl-1'*)-äthyl]-2-carbäthoxycyclohexanon-(I) (XI), $C_{22}H_{26}O_4$, analog der Darst. von V mit Cyclohexanon- α -carbonsäureäthylester, Kp.₀₋₁ 200 — 210° , n_D^{22} 1,5690. — Methoxyhexahydrochrysen-carbonsäureäthylester (XIII), $C_{22}H_{24}O_3$, aus XI in äther. Lsg. mit konz. H_2SO_4 innerhalb 45 bis 60 Min. bei -15° versetzen, tiefrotes Rk.-Gemisch sofort auf Eis gießen, analoge Aufarbeitung wie bei VII; aus A. XIII, F. 135 — 136° . — Ungesättigte Säure XIV, $C_{20}H_{20}O_3$, aus XIII in Propanol, KOH, W. unter Rühren 2 Std. im Autoklaven bei 160° u. abkühlen, Neutralkörper mit Ae. entfernen u. ansäuern; aus Aceton, F. 168 — 170° (Zers.). — 7-Methoxy-1.2-cyclohexano-1.2.3.4-tetrahydrophenanthren-2-carbonsäureäthylester (XV), $C_{22}H_{26}O_3$, durch Hydrierung von XIII wie bei Darst. von IX, F. 122 — 123° ; gleiche Rk. mit konz. H_2SO_4 wie IX. — 7-Methoxy-1.2-cyclohexano-1.2.3.4-tetrahydrophenanthren-2-carbonsäure (XVI), $C_{20}H_{22}O_3$, aus XIV wie bei X, jedoch Verwendung von RANEY-Ni, F. 195 — 198° (Zers.); orangefarbene Farbe mit konz. H_2SO_4 . — Oxykathydrochrysen-carbonsäure (III), $C_{19}H_{20}O_3$, aus XVI wie bei II, aus Aceton, F. 305 — 310° (Zers.), orangefarbene Färbung u. CO_2 -Entw. mit konz. H_2SO_4 . (Helv. chim. Acta 30, 413—18. 1/2. 1947. Basel, Ciba A.-G.)

HALLMANN. 3750

G. Anner und K. Miescher, Über Steroide. 58. Mitt. B-Normonodehydrodoisynolsäuren. Über östrogene Carbonsäuren. 15. Mitt. (57. vgl. vorst. Ref.) Vff. beschreiben

die Synth. der B-Normonodehydrodoisynolsäure (I), einer Tetrahydrofluorencarbonsäure, aus 7-Methoxy-1-keto-2-methyl-1.2.3.4-tetrahydrofluoren-2-carbonsäuremethyl-ester (II). Durch Umsetzung von II mit Äthyl-MgBr wurde ein Carbinol (III) erhalten, aus dem W. abgespalten wurde zum 7-Methoxy-1-äthyliden-2-methyl-1.2.3.4-tetrahydrofluoren-2-carbonsäuremethyl-ester (IVa) zur freien Säure (IVb) wurde mit RUFFE-Ni hydriert, wobei nur eines der beiden möglichen Racemate



der tetrahydrierten Säure **Va** entstand. Entmethylierung von **Va** mit Pyridinhydrochlorid lieferte sodann **II**. — Durch Umsetzung von **II** mit Methyl-MgJ u. analoge Reaktionsfolge wurde die 7-Methoxy-1.2-dimethyl-1.2.3.4-tetrahydrofluoren-2-carbonsäure (**Vc**) erhalten; auch hier entstand nur ein Racemat bei der Hydrierung. — Eine Synth. von **II** wird angegeben. — Der Schwellenwert von **I** bzw. **Va** im Östrustest an der kastrierten Ratte liegt im Vgl. zur Bisdehydrodoisynsäure u. ihrem Methyläther ca. 10mal höher; die Wirkungsdauer ist nur etwa halb so lang. Bei **Vc** ist die östrogene Wrkg. noch stärker vermindert. — Vff. schließen aus ihren bisherigen Unterss, daß zum Zustandekommen einer hohen östrogenen Wrkg. ein partiell hydriertes, angular anneliertes, tricycl. Ringsystem mit Alkylgruppen in 1- u. 2-Stellung benötigt wird, wobei der die Carboxyl- u. Alkylgruppen tragende hydroaromat. Ring ein 6-Ring sein muß.

Versuche (FF. korr.): 7-Methoxy-1-äthyliden-2-methyl-1.2.3.4-tetrahydrofluoren-2-carbonsäure (**IVb**), C₁₈H₂₀O₃; eine Lsg. von **II** in Bzl. wurde bei 0° zu Äthyl-MgBr in Ae. zugegeben u. anschließend auf dem W.-Bad erhitzt; nach Zers. mit Eis-HCl u. Aufarbeitung **III** als braunes Öl, das zur Wasserabspaltung mit Jod 1½ Std. in Chlf. gekocht wurde. Die rohe Äthylidenverb. **IVa** wurde durch Erhitzen mit konz. wss. alkoh. KOH auf 170° verseift; aus Aceton **IVb**, F. 176—178° (Zers.); löst sich in konz. H₂SO₄ mit gelb-bräuner Farbe. — 7-Methoxy-1-äthyl-2-methyl-1.2.3.4-tetrahydrofluoren-2-carbonsäure (**Va**), C₁₈H₂₂O₃, durch Hydrierung von **IVb** mit der gleichen Menge RuPE-Ni in 1%ig. NaOH; aus Methanol, F. 151—152°. Methylester (**Vb**), C₁₉H₂₄O₃ aus **Va** mit Diazomethan; aus Methanol, F. 56—57°. — 7-Oxy-1-äthyl-2-methyl-1.2.3.4-tetrahydrofluoren-2-carbonsäure (**I**), C₁₇H₂₂O₃, aus **Va** durch 3—4std. Erhitzen mit Pyridinhydrochlorid auf 170—180°; aus Essigester F. 174—176°. — 7-Methoxy-1.2-dimethyl-1.2.3.4-tetrahydrofluoren-2-carbonsäure (**Vc**), C₁₇H₂₀O₃. Nach Umsetzung von **II** mit Methyl-MgJ (wie oben beschrieben) wurde das rohe Carbinol in 90%ig. Ameisensäure auf ca. 90° erwärmt; das rohe **IVc** wurde sodann durch KOH-Schmelze bei 170° verseift u. die 7-Methoxy-1-methylen-2-methyl-1.2.3.4-tetrahydrofluoren-2-carbonsäure (**IVd**; aus Methanol, F. 125 bis 127° [Zers.], mit RuPE-Ni wie oben hydriert; **Vc** aus Methanol, F. 174—176°. — Synth. von **II**: δ-Keto-ε-dicarbäthoxy-ω-[m-methoxyphenyl]-önanthsäureäthylester, C₂₂H₃₀O₈, durch Umsetzung der Na-Verb. des m-Methoxybenzylmalonsäurediäthylesters mit Glutarsäureäthylesterchlorid in Bzl., nach ½std. Kochen, Aufarbeitung u. Hochvakuumdest. Kp._{0,05} 182—187°. — γ-[6-Methoxy-2-carboxyindenyl-3]-buttersäure, C₁₅H₁₆O₅, durch Cyclisierung der vorst. Verb. (5std. Erwärmen in 100%ig. H₃PO₄ auf 50—60°), Verseifung mit wss.-methanol. KOH auf dem W.-Bad u. Erhitzen der freien Dicarbonsäure im Vakuum auf ca. 100°; aus Aceton Nadeln, F. 233—235° (Zers.); Dimethylester, C₁₇H₂₀O₅, aus vorst. Verb. mit Diazomethan, F. 96—97,5° (aus Methanol). — 7-Methoxy-1-keto-2-methyl-1.2.3.4-tetrahydrofluoren-2-carbonsäuremethylester (**II**), C₁₇H₁₈O₄, aus dem Dimethylester durch DIECKMANN-Kondensation (24std. Erhitzen mit Na-Methylat in Bzl.); danach wurde gekühlt, Methyljodid in Methanol zugesetzt, 12 Std. stehengelassen, noch 1 Std. gekocht u. mit Eisessig zers.; nach Aufarbeitung u. Hochvakuumdest. Kp._{0,05} 180°; aus Methanol, F. 95—97°. (Helv. chim. Acta 30. 544—50. 1947.)

FRUHSTORFER. 3750

J. Heer und K. Miescher, Über Steroide. 59. Mitt. Dehydrierungen in der Doisynol-säurereihe. Über östrogene Carbonsäuren. 16. Mitt. (58. vgl. vorst. Ref.) Die ster. Beziehungen zwischen Östron u. der wirksamen Doisynsäure sowie Equilenin u. der wirksamen Bisdehydrodoisynsäure wurden nochmals untersucht. — Durch Dehydrierung von (+)-Doisynsäure mit Pd-Tierkohle bei 250° wurde die unwirksame (+)-β-Bisdehydrodoisynsäure erhalten, aus der (+)-Lumidoisynsäure die wenig wirksame (+)-α-Bisdehydrodoisynsäure. Die gewonnenen Prodd. stimmen mit den auf anderem Wege erhaltenen Verbb. überein; die Dehydrierung erfolgt offenbar ohne Konfigurationswechsel. — Des weiteren wurde (+)-Isoequilenin in die (–)-α-7-Methylbisdehydrodoisynsäure übergeführt u. deren synthet. gewonnener Halbest. zur (–)-α-7-Methylbisdehydrodoisynsäure abgebaut. Der stufenweise Umbau des (+)-Isoequilenins führt also zum gleichen wirksamen Antipoden der α-Bisdehydrodoisynsäure wie die Kalischmelze des (+)-Equilenins. — Vff. nehmen daher an, daß im Östron u. Equilenin die gleiche Verknüpfung der Ringe C/D vorliegt, während in der wirksamen (–)-α-Bisdehydrodoisynsäure 1-Äthyl- u. 2-Carboxylgruppen in cis-Stellung zueinander stehen. Bei folgenden Rkk. wäre also ein Konfigurationswechsel anzunehmen: a) Belichtung des Östrons unter Blg. des Lumiöstrons [Wechsel an C(13)]. b) Dehydrierung des Östrons zu (+)-Isoequilenin [an C(14)]. c) Kalischmelze des Equilenins [an C(14)]. — Die Bedingungen zur Umlagerung der Bisdehydrodoisynsäuren wurden untersucht.

Versuche (FF. korr.): (+)-β-7-Methylbisdehydrodoisynsäuremethylester (iso), C₂₀H₂₄O₃, durch 6std. Erhitzen von 7-Methyldoisynsäuremethylester (ölig) mit der

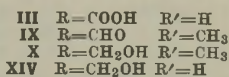
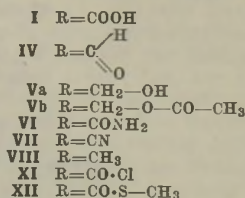
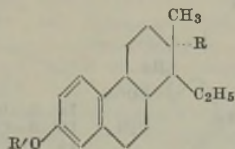
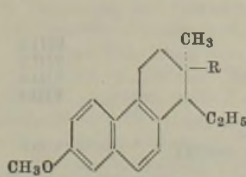
gleichen Menge 10%ig. Pd-Tierkohle in Aceton auf 250—260°; nach Filtrieren einer Lsg. in PAe. über Al₂O₃ aus Methanol platte Nadeln, F. (u. Misch-F. mit authent. Material) 99—100°, $[\alpha]_D^{22} + 190 \pm 4^\circ$ ($c = 0,789$ in A.). — (+)- α -7-Methylbisdehydrodoisynolsäuremethylester, C₂₀H₂₄O₃, aus dem Lumi-7-methyldoisynolsäuremethylester in analoger Weise; aus Methanol Plättchen, F. (u. Misch-F. mit authent. Material) 102—103°, $[\alpha]_D^{21} + 80 \pm 4^\circ$ ($c = 0,786$ in A.). — (—)- α -7-Methylbisdehydromarrrianolsäure, C₂₁H₂₄O₅, aus Isoequileninmethyläther F. 117,5—118,5°, $[\alpha]_D^{23} + 176 \pm 4^\circ$ ($c = 0,852$ in A.) durch Lösen mit J₂ in Methanol u. tropfenweises Zusetzen einer wss.-methanol. Lsg. von KOH; das Rohprod. wurde durch kurzes Erwärmen mit methanol. KOH verseift u. die isolierte Säurefraktion mit Diazomethan verestert; nach Filtrieren über Al₂O₃ (in Bzl.-PAe.-Lsg. 1:9) aus Methanol Drusen, F. 99—101°; mit synthet. (racem.) Material keine Schmelzpunktsdepression; $[\alpha]_D^{25} - 146 \pm 4^\circ$ ($c = 0,375$ in Bzl.). — (—)- α -7-Methylbisdehydrodoisynolsäure, C₂₀H₂₄O₃, aus dem (—)- α -7-Methylbisdehydromarrrianolsäurehalbester (F. 156—158°, $[\alpha]_D^{24} - 158^\circ$, $c = 0,945$ in Bzl.) durch Umsetzung mit Oxalylchlorid in Bzl. u. Red. des rohen Säurechlorids nach ROSEYND mit 10%ig. Pd-Tierkohle in Xylol; nach GIRARD-Trennung wurde der Rohaldehyd (F. 112—114°) nach WOLFF-KISHNER red. (Erhitzen mit Na, Hydrazinhydrat in Glykol unter N₂ auf 180—190° 16 Std.) u. das Rohprod. mit Diazomethan methyliert. Nach Filtrieren über Al₂O₃ (Bzl.-PAe. 1:2) aus Methanol Plättchen, F. (u. Misch-F. mit authent. Material) 102—103°, ident. mit dem Ätherester der durch Kalischmelze des Equilenins erhaltenen Säure, $[\alpha]_D^{22} - 84^\circ$ ($c = 0,937$ in A.). — UV-Bestrahlung von (+)-Equileninmethyläther. 1,2 g Equileninmethyläther wurden in 200 cm³ trockenem Dioxan gelöst u. 58 Std. unter N₂ mit UV-Licht bestrahlt. Das Rohprod. wurde mit GIRARD-Reagens T aufgetrennt in: 330 mg Nichtketofraktion, 710 mg Ketonanteil u. 35 mg sodalösl. Harz. Die Nichtketofraktion lieferte nach Chromatographie an Al₂O₃ (eluiert mit Bzl.-PAe. 1:1) u. Umkrist. aus PAe. u. Methanol 30 mg Nadeln, C₂₂H₂₆O₃, F. 135—138°, $[\alpha]_D^{22} - 40^\circ$ ($c = 0,325$ in Dioxan). — Die Ketofraktion wurde ebenfalls an Al₂O₃ chromatographiert (eluiert mit Bzl.-PAe. 1:1) u. lieferte neben 530 mg Ausgangsmaterial (F. 175 bis 188°) 40 mg (—)-Isoequileninmethyläther, C₁₉H₂₀O₂, F. 113—115°, $[\alpha]_D^{22} - 101^\circ$ ($c = 0,932$ in Dioxan). Misch-F. mit (+)-Isoequileninmethyläther (vom F. 117,5 bis 118,5°) 117—125° (das Racemat sollte bei 130—130,5° schmelzen). Außerdem wurden 10 mg einer Fraktion F. 113—119°, $[\alpha]_D^{22} - 120^\circ$ ($c = 1,087$ in Dioxan) erhalten. — Umlagerungsvers. mit Bisdehydrodoisynolsäuren: 500 mg α -Bisdehydrodoisynolsäure wurden im Ni-Tiegel mit KOH u. wenig W. 75 Min. auf 295° erhitzt; nach Aufarbeitung wurde der krist. Rückstand in verd. Na₂CO₃-Lsg. gelöst u. mit CO₂ behandelt; es fielen 190 mg krist. Säuren aus, in der Lsg. verblieben 300 mg fast reine α -Säure, F. 198—200°. Die ausgefällte rohe β -Säure wurde nochmals in gleicher Weise behandelt, mit CO₂ fielen noch 100 mg aus, die aus verd. Methanol bei 237—239° schmolzen u. mit authent. racem. β -Bisdehydrodoisynolsäure keine Depression gaben. Methylester, F. u. Misch-F. 194—196°. Nach 20std. Erhitzen der α -Säure mit Na-Glykolat in Glykol auf 190° wurde bei gleicher Aufarbeitung nur eine geringe Menge (ca. 2—5%) unreiner β -Säure gefunden. — 500 mg racem. β -Bisdehydrodoisynolsäure wurden wie oben der Kalischmelze unterworfen; nach Aufarbeitung wurden ca. 90 mg rohe α -Säure erhalten; aus Methanol F. u. Misch-F. mit authent. Material 203—204°; Methylester, F. u. Misch-F. 75—77°. — Mit Na-Glykolat wird auch die β -Säure nur in unbedeutendem Maße umgelagert. — 300 mg racem. β -7-Methylbisdehydrodoisynolsäuremethylester wurden in Aceton gelöst u. 6 Std. im Bombenrohr auf 250—260° erhitzt; nach Aufarbeitung u. Al₂O₃-Chromatographie wurden 280 mg Ausgangsmaterial erhalten. (Helv. chim. Acta 30. 550 bis 558. 1947.)

FRUHSTORFER. 3750

J. Heer und K. Miescher, Über Steroide. 60. Mitt. Weitere Derivate der Doisynolsäuren: Aldehyde und Alkohole. Über östrogene Carbonsäuren. 17. Mitt. (59. vgl. vorst. Ref.) Vff. stellten verschied. Deriv. der racem. α -7-Methylbisdehydrodoisynolsäure (normal) (I), der physiol. unwirksamen racem. β -7-Methylbisdehydrodoisynolsäure (iso) (II) u. der (+)-Doisynolsäure (III) dar, in denen die Carboxylgruppe durch verschied. Reste R ersetzt ist. Sämtliche Deriv. wurden im Östrustest an der kastrierten Ratte auf ihre physiol. Wirksamkeit geprüft. Die Deriv. von II waren prakt. unwirksam, dagegen zeigten in der I-Reihe Aldehyd (IV), Alkohol (Va) u. dessen Acetat (Vb) nahezu die Wrkg. der Carbonsäure (I); beim Amid (VI) u. Nitril (VII) war die Wirksamkeit stark verringert. Bes. interessant ist, daß selbst der Methyläther des Phenanthrols (VIII) sich noch als recht akt. erwies. — In der III-Reihe liegt die Wirkungsschwelle des Aldehyds (IX) 4—7fach, die des Alkohols (X) 40—60fach höher als bei III. Einzelangaben von Schwellenwerten u. Dauer des Östrus vgl. Tabelle im Original.

Versuche (alle FF. korr.): α -7-Methylbisdehydrodoisynolaldehyd (IV); 1 g I wurde mittels 3 cm³ Oxalylchlorid in 5 cm³ Bzl. in das Säurechlorid (XI) übergeführt, das dann

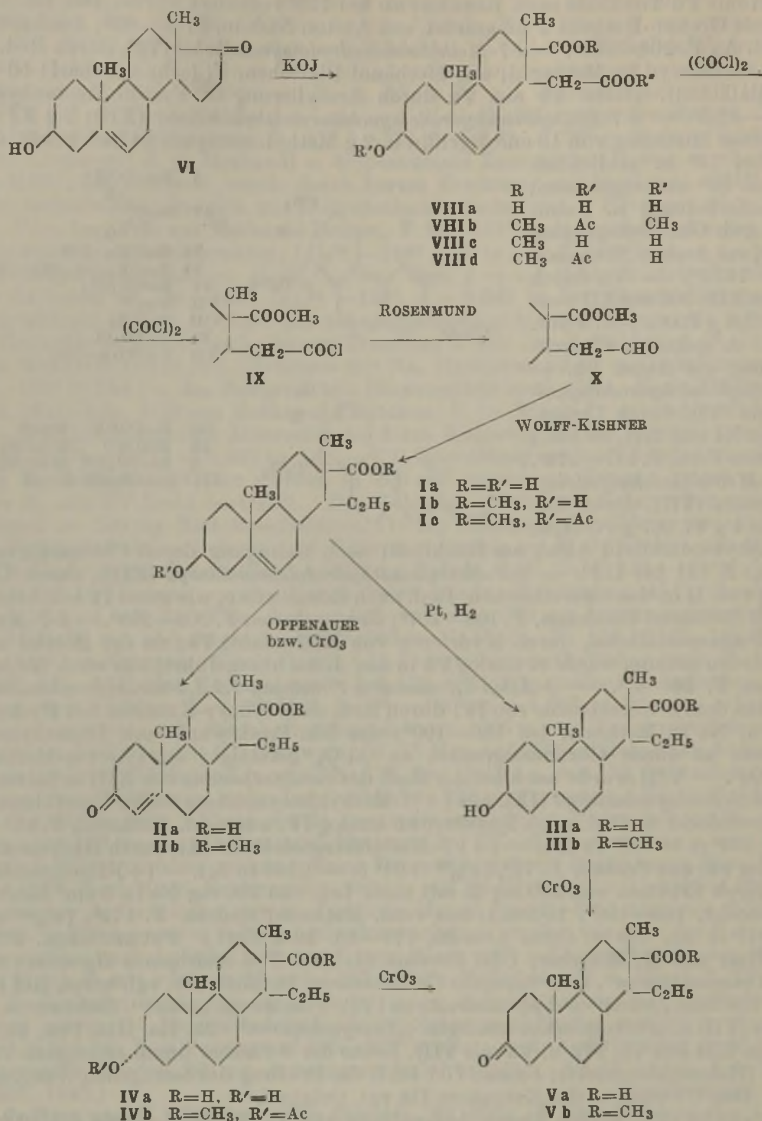
in Xylo mit Pd-Tierkohle nach ROSENEMUND bei 125° reduziert wurde. Das Rk.-Prod. wurde mit GERARD-Reagens T umgesetzt, aus Aceton Nadeln, F. 92—93°; Semicarbazon aus verd. A., F. 205—206°. — α -7-Methylbisehydrodoisynolalkohol (Va), durch Red. von IV mit Platinoxyd in Methanol; aus Methanol Plättchen, F. (sehr unscharf) 56—70° (Kristallalkohol). Acetat Vb aus Va durch Acetylierung in Pyridin/Acetanhydrid; F. 81,5—82,5°. — α -7-Methylbisehydrodoisynolsäuremethylthioester (XII); 2 g XI wurden in einer Mischung von 10 cm³ Pyridin u. 2 g Methylmercaptan 24 Std. bei 0°, dann 6 Std. bei 18° u. schließlich 1 Std. bei 30° stehengelassen; nach Aufarbeitung u. Reinigung durch Chromatographie an Al₂O₃ aus Aceton-Methanol, F. 111—112,5°. — Va durch Red. von XII; 300 mg XII wurden mit 3,6 g RANEY-Ni 6 Std. in absol. A. gekocht. Charakterisierung als Acetat Vb. — α -7-Methylbisehydrodoisynolsäureamid (VI), durch Umsetzung von XI mit NH₃ in Bzl.; aus Aceton-P.Ae., F. 177—178°.



— α -7-Methylbisehydrodoisynolsäurenitril (VII), durch Kochen von 1 g VI, 0,7 g POCl₃ u. 5 cm³ Äthylendichlorid 8 Std. am Rückfluß; nach Reinigung durch Chromatographie an Al₂O₃, F. 121 bis 122°. — β -7-Methylbisehydrodoisynolaldehyd (XIII), durch Überführung von II in das Säurechlorid u. Red. nach ROSENEMUND, wie unter IV beschrieben; aus verd. Methanol Plättchen, F. 105—107°; Semicarbazon, F. 204—206°. — β -7-Methylbisehydrodoisynolalkohol, durch Hydrieren von XIII analog Va; da der Alkohol nicht krist. werden konnte, wurde er analog Vb in das Acetat übergeführt; aus verd. Methanol Plättchen, F. 86—87°. — 1-Äthyl-2,2-dimethyl-7-methoxy-1,2,3,4-tetrahydrophenanthren (VIII), aus dem Semicarbazon von IV; durch Red. nach WOLFF-KISHNER mit Hydrazinhydrat u. Na in Methanol bei 180—190°; das Rk.-Prod. wurde mit Dimethylsulfat methyliert u. durch Chromatographie an Al₂O₃ gereinigt; aus Aceton-Methanol, F. 95—96°. — VIII wurde auch bei der Red. des Semicarbazons von XIII erhalten. — (+)-7-Methylbisehydrodoisynolaldehyd (IX), aus (+)-7-Methylbisehydrodoisynolsäure durch Überführung in das Säurechlorid u. Red. nach ROSENEMUND analog IV; aus verd. Methanol, F. 85—86°, $[\alpha]_D^{23} + 104^{\circ}$ (c = 1,07 in A.). — (+)-7-Methylbisehydrodoisynolalkohol (X), durch Hydrieren von IX wie bei Va; aus Pentan, F. 71°, $[\alpha]_D^{22} + 91^{\circ}$ (c = 1,165 in A.). — (+)-Doisynolalkohol (XIV), durch Erhitzen von 200 mg X mit einer Lsg. von 200 mg Na in 5 cm³ Methanol (Bombenrohr, 180—190°, 10 Std.); aus verd. Methanol Nadeln, F. 172°; $[\alpha]_D^{23} + 90^{\circ}$ (c = 1,117 in A.). (Helv. chim. Acta 30. 777—85. 30/4. 1947.) FRUETORFER. 3750

J. Heer und K. Miescher, Über Steroide. 61. Mitt. Von androgenen Hormonen abgeleitete „Doisynolsäuren“. Über östrogene Carbonsäuren. 18. Mitt. (60. vgl. vorst. Ref.) Vff. stellen die zum „trans“-Dehydroandrosteron (VI), Testosteron, „trans“-Androsteron, Androsteron (VII) u. Androstandion analogen „Doisynolsäuren“ (Ia, IIa, IIIa, IVa, Va) dar (Ia, IIa u. IIIa aus VI; IVa u. Va aus VII). Keine der 5 Säuren besaß androgene Wirksamkeit (Hahnenkammtest); ebenso fiel auch die Prüfung der östrogenen Wrkg. negativ aus. Das UV-Spekt. der Ketosäure IIa vgl. Original.

Versuche (FF. korr.): Durch Aufspaltung von VI mit KOJ wurde die Δ^9 -¹⁴-13-Methyltetrahydroarrianiol-(7 β)-säure (VIIIa) erhalten (vgl. LUCH WETTSTEIN u. Mitarbeiter, C. 1942. II. 44), deren acetylierter Dimethylester (VIIIb) durch Kochen mit K₂CO₃ in wss. Methanol zur Δ^9 -¹⁴-2,13-Dimethyl-2-carbomethoxy-7 β -oxydodekahydrophenanthryl-1-essigsäure (VIIIc) verseift wurde; aus verd. Methanol, F. 200—202°, $[\alpha]_D^{22} - 78^{\circ}$ (c = 0,919 in A.). — Δ^9 -¹⁴-2,13-Dimethyl-2-carbomethoxy-7 β -acetoxydodekahydrophenanthryl-1-essigsäure (VIIIb), durch Acetylieren von VIIIc (Acetanhydrid/Pyridin); aus verd. Methanol, F. 167°, $[\alpha]_D^{22} - 85^{\circ}$ (c = 0,950 in A.). — Δ^9 -¹⁴-2,13-Dimethyl-2-carbomethoxy-7 β -acetoxydodekahydrophenanthryl-1-essigsäurechlorid (IX), aus VIIIb durch Umsetzung mit Oxalylchlorid in Bzl.; aus Bzl.-Pentan Nadeln, F. 135° (Sintern ab 126°), $[\alpha]_D^{22} - 80^{\circ}$ (c = 1,003 in Chlf.). — Δ^9 -¹⁴-2,13-Dimethyl-2-carbomethoxy-7 β -acetoxydodekahydrophenanthryl-1-acetaldehyd (X); 1,2 g IX wurden mit 600 mg 10% Pd-Tierkohle in 15 cm³ Toluol bei 100—120° nach ROSENEMUND red. u. das Rk.-Prod. mit GERARD-Reagens T behandelt; aus Aceton-Pentan F. 123—125°, $[\alpha]_D^{21} - 77^{\circ}$ (c = 0,814 in A.). X gibt mit 1,4-Dioxy-naphthalin Rotfärbung. Ozim F. 162—163°. — Δ^9 -¹⁴-1-Äthyl-



2.13-dimethyl-7 β -oxydodekahydrophenanthren-2-carbonsäure (Ia), durch Erhitzen eines Gemischs von 3,8 g X, 0,75 g Hydrazinhydrat u. 5 g Na in 100 cm³ Glykol unter N₂-Atmosphäre, 24 Std., 190°, aus verd. Methanol, F. 204—206°, $[\alpha]_D^{21}$ -81° (c = 0,966 in A.). Aus Ia mit Diazomethyn *Methylester* (Ib), aus Methanol F. 115—116°, $[\alpha]_D^{22}$ -82° (c = 1,015 in A.). Mit Acetanhydrid/Pyridin das *Acetylderiv.* (Ic), F. 112—113°, $[\alpha]_D^{22}$ -82° (c = 0,995 in A.). — *Δ*⁹⁻¹⁴.1-Äthyl-2.13-dimethyl-7-oxododekahydrophenanthren-2-carbonsäure (IIa), durch Bromierung von Ia mit Br₂ in Eisessig, Entfernen des Broms (Vakuum) u. Oxydation mit CrO₃ in Eisessig, Entbromen mit Zn-Staub in Eisessig, aus verd. Methanol, F. 153—156°, $[\alpha]_D^{20}$ +58° (c = 0,960 in A.). *Methylester* (IIb) aus IIa mit Diazomethan, aus PAE. Nadeln, F. 146°, $[\alpha]_D^{21}$ +45° (c = 0,985 in A.). IIb durch Oxydation von Ib nach OPPENAUER: 330 mg Ib, 200 mg Al-Isopropylat u. 3 cm³ Cyclohexanon wurden in 10 cm³ Toluol 1/2 Std. am Rückfluß gekocht. Nach Wasserdampfdest. wurde der Rückstand nach GIRARD getrennt u. die Ketofraktion an Al₂O₃ chroma-

tographiert; aus Pae., F. 146°, gibt mit **Ib** (vgl. oben) keine F.-Depression, $[\alpha]_D^{22} + 49^\circ$ ($c = 1,479$ in A.), UV-Maximum bei 230 μ ($\log \epsilon = 4,6$) (aufgenommen von **IIa**). — *1-Äthyl-2.13-dimethyl-7 β -oxyperhydrophenanthren-2-carbonsäure* (**IIIa**), durch Hydrierung von **Ia** mit Pt-Oxyd in A.-Eisessig; aus verd. Methanol Nadeln, F. 214—216°, $[\alpha]_D^{20} - 9^\circ$ ($c = 0,874$ in A.). Methyl ester (**IIIb**), aus **IIIa** mit Diazomethan; F. 114 bis 114,5°, $[\alpha]_D^{20} - 9^\circ$ ($c = 1,023$ in A.). — *1-Äthyl-2.13-dimethyl-7-oxoperhydrophenanthren-2-carbonsäuremethylester* (**Vb**), durch Oxydation von **IIIa** ($\text{CrO}_3/\text{Eisessig}$), Methylierung des Rk.-Prod. mit Diazomethan u. Trennung mit GRARD-Reagens T; aus verd. Methanol Nadeln, F. 156—157°. — *2.13-Dimethyl-2-carbomethoxy-7 α -acetoxyperhydrophenanthryl-1-essigsäuremethylester* (**XI**). Zu einer Mischung von 10 g **VII** in 300 cm^3 Methanol wurde gleichzeitig eine Lsg. von 15 g Jod in 200 cm^3 Methanol u. eine Lsg. von 25 g KOH in 60 cm^3 W. u. 120 cm^3 Methanol gegeben, so daß Jod stets im Überschuß blieb. Nach 1½ Std. wurde das Rk.-Gemisch mit W. verd. u. aufgearbeitet. Das Rohprod. wurde mit KOH in wss. A. verseift u. die Rohsäure (11,5 g) mit Diazomethan methyliert. Der nicht krist. Ester wurde mit Acetanhydrid-Pyridin acetyliert; aus Methanol Nadeln, F. 108—109°, $[\alpha]_D^{22} - 15^\circ$ ($c = 0,969$ in A.). — *2.13-Dimethyl-2-carboxy-7 α -oxyperhydrophenanthryl-1-essigsäure*, durch Verseifen von **XI** bei ½std. Erhitzen mit KOH mit wenig wss. A. auf 130°; aus Methanol Nadeln, F. 220—222°, $[\alpha]_D^{21} - 27^\circ$ ($c = 1,089$ in A.). — *2.13-Dimethyl-2-carbomethoxy-7 α -oxyperhydrophenanthryl-1-essigsäure*, aus **XI** durch Erwärmen mit KOH in wss. Methanol (Wasserbad, 1 Std.), aus Aceton Rhomboeder, F. 182—183°; $[\alpha]_D^{21} - 27^\circ$ ($c = 1,075$ in A.). — *2.13-Dimethyl-2-carbomethoxy-7 α -acetoxyperhydrophenanthryl-1-essigsäure*, aus dem vorigen durch Acetylierung (Acetanhydrid/Pyridin); bei 200—220°/0,1—0,3 mm destillierbares Harz; $[\alpha]_D^{20} - 18^\circ$ ($c = 0,94$ in A.). — *2.13-Dimethyl-2-carbomethoxy-7 α -acetoxyperhydrophenanthryl-1-acetaldehyd*, durch Überführen des vorigen mittels Oxalylchlorids in das Säurechlorid, das nach ROSENMUND analog **X** red. u. aufgearbeitet wurde; bei 170°/0,1 mm destillierbares Harz, $[\alpha]_D^{22} - 19^\circ$ ($c = 0,943$ in A.); *Semicarbazon*, F. 187—188°. — *1-Äthyl-2.13-dimethyl-7 α -oxyperhydrophenanthren-2-carbonsäure* (**IVa**), durch Red. des vorigen nach WOLFF-KISHNER analog **Ia**; aus verd. Methanol, F. 202—204°, $[\alpha]_D^{21} - 9^\circ$ ($c = 0,968$ in A.). Methylierung von **IVa** mit Diazomethan u. Acetylierung mit Acetanhydrid/Pyridin liefert den acetylierten Carbonsäuremethylester **IVb**; aus Methanol F. 122—124°, zeigte keine opt. Drehung. — *1-Äthyl-2.13-dimethyl-7-oxoperhydrophenanthren-2-carbonsäure* (**Va**), durch Oxydation von **IVa** mit $\text{CrO}_3/\text{Eisessig}$; aus verd. Methanol F. 229,5 bis 231,5°; zeigte keine opt. Drehung. **Vb** aus **Va** durch Methylierung mit Diazomethan, F. 156—157°, erwies sich mit dem oben aus **IIIa** erhaltenen Prod. identisch. (Helv. chim. Acta 30. 786—95. 30/4. 1947.)

FRUHSTORFER. 3750

Ch. Meystre und A. Wettstein, Über Steroide. 62. Mitt. *Seitenkettenabbau von Gallensäuren direkt zu Ketolen vom Typus der Nebennierenrindenhormone sowie „Ein einfacher Abbau der Gallensäuren-Seitenkette“*. 6. Mitt. (61. vgl. vorst. Ref.; 5. vgl. C. 1946. I. 970.) Vff. skizzieren schemat. den Seitenkettenabbau von Gallensäuren nach einem Verf., das eine Vereinfachung des direkten Abbaues zur Methylketonstufe darstellt. Bisher war die Umwandlung der Gallensäureester in Diphenyläthylene durch deren Bromierung mit N-Bromsuccinimid üblich. Nach HBr-Abspaltung wurden $\Delta^{20,23}$ -24.24-Diphenylcholadiene (**I**, XXXI) erhalten. Vff. fanden, daß die 21- CH_3 -Gruppe in α -Stellung zum konjugierten Doppelbindungssyst. glatt mit N-Bromsuccinimid bromiert werden kann (**II**, XXXII), u. zwar in Ggw. u. unter Ausschluß von Licht. Bei Belichtung geht die Bromierung so rasch vor sich, daß sie selbst bei ringgesätt. 3-Ketonen (**XVIII**) u. α,β -ungesätt. Ringketonen (**XXVII**) **XIX** bzw. **XXVIII** in guten Ausbeuten liefert, während bei Ausschluß des Lichtes infolge von Nebenrk. geringere Ausbeuten erhalten werden. In Ggw. von Licht ließ sich nach dem Verf. auch das Dien **XXVII** (u. damit auch Progesteron) über **XXVI** statt über **XXIV** herstellen. Die 21-Bromdiene sind relativ beständig u. können aus OH-freien Lösungsm. krist. erhalten werden. Zur Umwandlung der 21-Bromdiene in 20.21-Ketole wird Br in beliebiger Reihenfolge durch Acyloxy oder Alkoxy ersetzt u. die 20.22-Doppelbindung oxydativ aufgespalten. Mit wasserfreien Salzen organ. Säuren reagieren die 21-Bromdiene zu deren Estern **V**, **XX**, **XIX**, mit Alkoholen oder Alkoholaten zu Äthern **XII**, **XXXIII**, **XXXV**, mit W. oder wss. Alkali zu prim. Alkoholen **IV** u. mit Pyridin zu Pyridiniumsalzen **III**. Die Äther- oder Alkoholbildg. ist reversibel, so daß der Umsetzungsgrad von der Entfernung des gebildeten HBr abhängig ist; so wird z. B. aus **IV** u. seinem Äther **XII** nach Behandlung mit HBr **II** zurückgewonnen. Die Aufspaltung der Diendoppelbindung unter Bldg. der 20.21-Ketolester **VIII**, **XXI**, *11-Desoxycorticosteronacetat* (**XXX**) oder -ketoläther **XIV**, **XVI**, **XXXVI**, *11-Desoxycorticosteronmethyläther* (**XXXVII**) erfolgt durch CrO_3 . Die entstehenden Ketoläther sind im Gegensatz zu den 21-Alkoxydiphenylcholadienen schwer spaltbar, während sich die Ketolacetate leicht zu den freien Ketolen spalten lassen. Die

Tabelle I

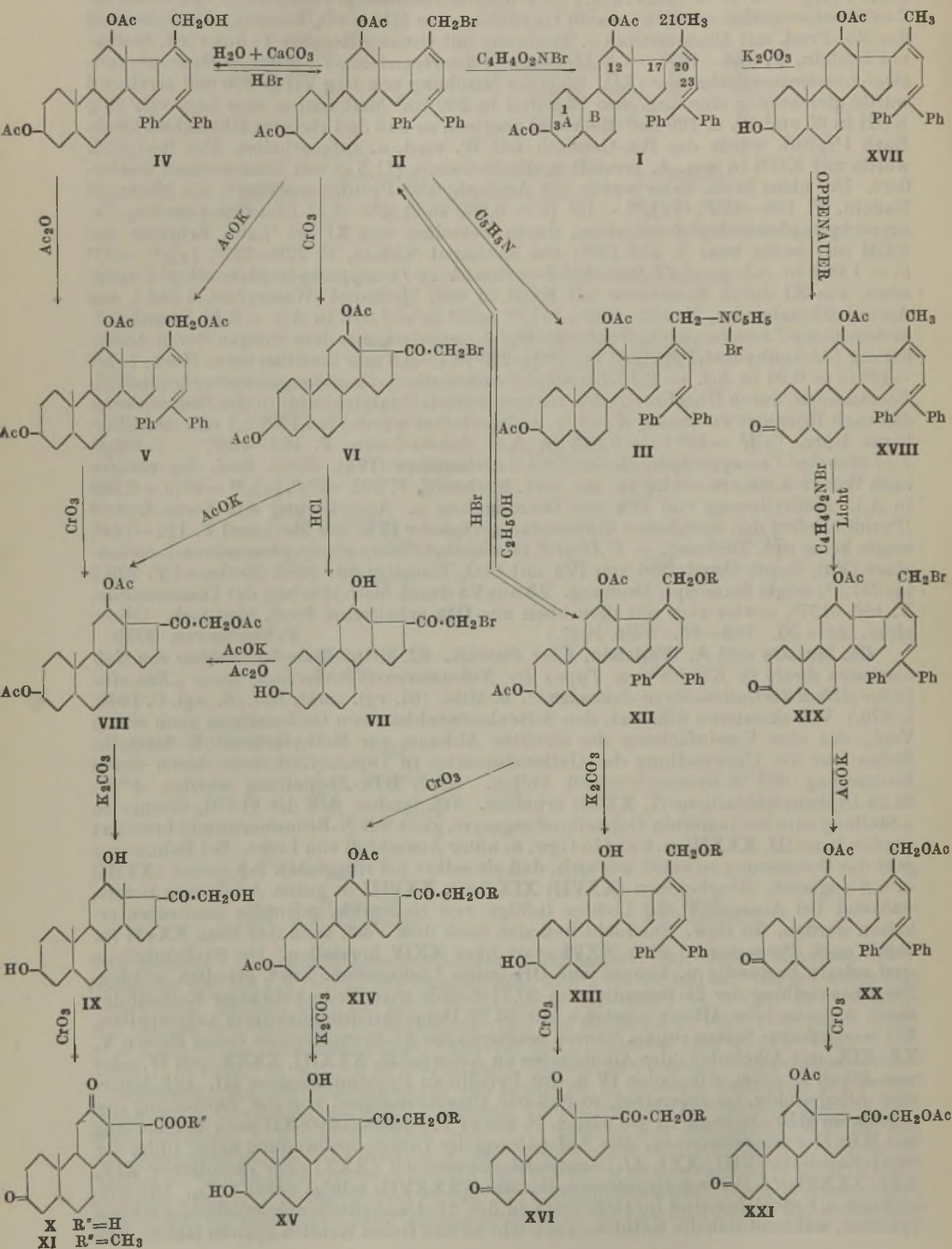
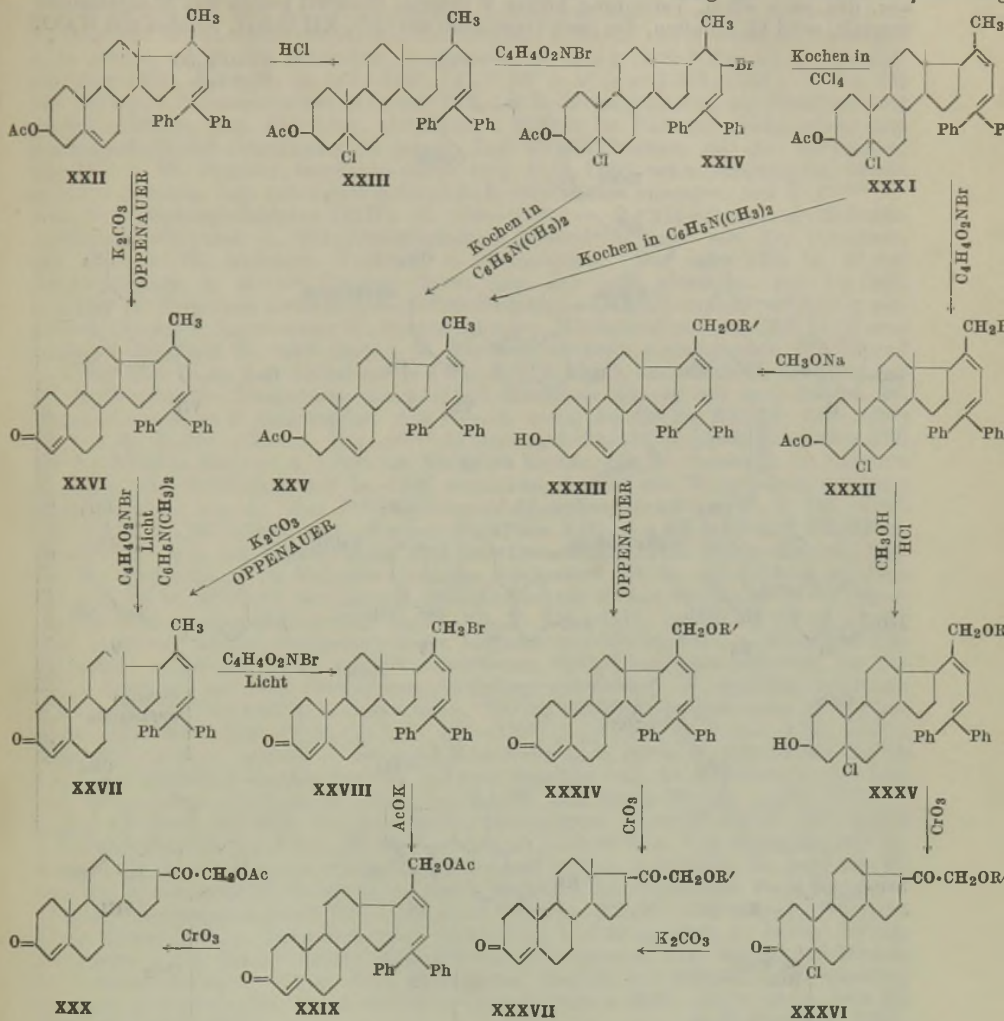
Ac=CH₃CO; Ph=C₆H₅; R=C₂H₅Ringe A u. B befinden sich in cis-Stellung, die 3- u. 12-Substituenten in α -, die 17-Substituenten in β -Stellung.

Tabelle 2

Ac=CH₃CO; Ph=C₆H₅; R'=CH₃; die Substituenten in 3-Stellung der Verbb. sind β-ständig

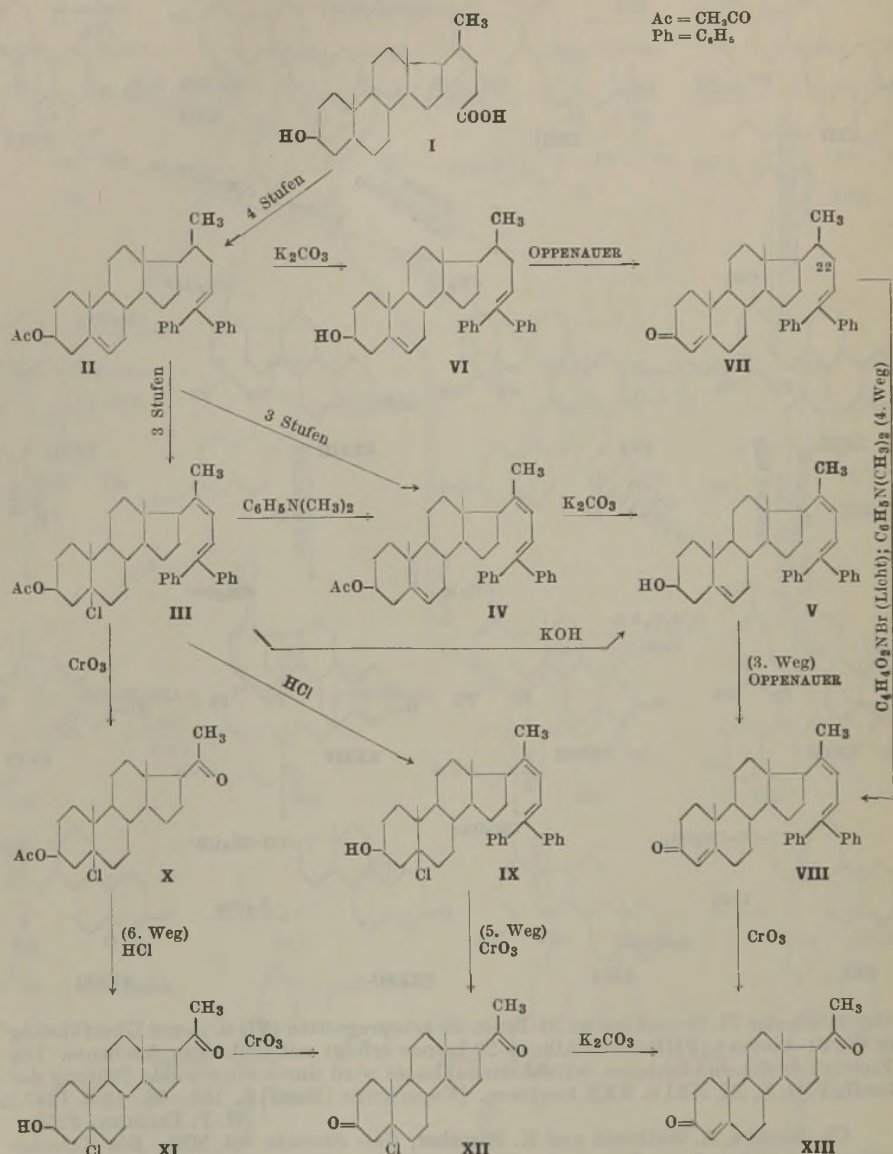


Oxydation der 21-Bromdiene zu 21-Brom-20-ketopregnanen (VI) u. deren Überführung in die 21-Acetoxy-(VIII)- oder Alkoxy-20-ketone erfolgt mit schlechter Ausbeute. Die Richtigkeit des empfohlenen Seitenkettenabbaues wird durch eingehende Prüfung der Stoffe VIII, X, XI, XXI u. XXX bewiesen. (*Experientia* [Basel] **3**, 185—88, 15/5, 1947.)

H. P. FIEDLER, 3750

Ch. Meystre, A. Wettstein und K. Miescher, *Über Steroide*. 64. Mitt. *Ein einfacher Abban der Gallensäuren-Seitenkette*. 7. Mitt. *Weitere Wege zur Herstellung von Progesteron*. (62. vgl. vorst. Ref.) Es wurden (vgl. C. 1946, I, 970) 3 Wege beschrieben, die (ausgehend von I) XIII ergaben. Die oxydative Entfernung der Seitenkette durch CrO₃ erfolgte beim 1. Weg am Acyloxychloridien III, beim 2. am Acyloxytrien IV u. beim 3. am Ketotrien VIII. Der 4. Weg geht wieder vom VIII aus, für das eine einfachere Darst. gefunden wurde. Bisher wurde VIII unter intermediärem Schutz der 5,6-Doppelbindung mit HCl während der Bromierung in 22-Stellung gewonnen, wozu (von II ausgehend) 5—6 Stufen erforderlich waren. Vff. fanden, daß die Einw. von N-Bromsuccinimid in Ggw. von Licht am C₂₂ so glatt erfolgt, daß auch das Vorhandensein einer Δ⁴-3-CO-

Gruppe kaum störte. So wird aus II nach alkal. Verseifung VI, durch OPPENAUER-Oxydation VII u. aus diesem nach Bromierung VIII erhalten. Das 5. Verf. geht von III aus, das nach alkal. Verseifung bisher V lieferte. Wird III jedoch mit Mineralsäuren verseift, wird IX erhalten, das nach Oxydation mit CrO₃ XII liefert, welches mit K₂CO₃



in CH₃OH XIII ergibt. Das 6. Verf. (Kombination des 1. u. 5. Verf.) wendet die saure Verseifung auf X, das Abbauprod. von III an. Dabei wird XI erhalten, das nach Oxydation XII ergibt.

Versuche: 4. Weg zur Herst. von Progesteron (XIII). 40 g Δ⁵⁻²³-3β-Acetoxy-24,24-diphenylcholadien (II) mit 15 g K₂CO₃ in 100 cm³ W., 600 cm³ CH₃OH u. 300 cm³ Bzl. 2 Std. auf dem W.-Bad am Rückfluß kochen, Lsg. im Vakuum einengen, mit Ae.-Chlf. (4:1) ausziehen, Auszug mit W. waschen u. trocknen; aus Aceton 33,9 g Δ⁵⁻²³-3β-Oxy-24,24-diphenylcholadien (VI), C₃₆H₄₆O, F. 177—180°; [α]_D²¹ —15 ± 4° (c = 0,967; Chlf.).

— 30 g VI mit 150 cm³ Cyclohexanon u. 700 cm³ Toluol zum Sieden erhitzen, 100 cm³ der Lsg. abdestillieren, unter Fortsetzen des Abdestillierens in 30 Min. 20 g Al-Isopropylat in 200 cm³ Toluol zutropfen lassen, kalte Lsg. mit 50 cm³ einer gesätt. Seignettesalzlsg. versetzen, 1 Std. mit W.-Dampf destillieren, wss. Suspension mit Ae. ausziehen, Ae.-Lsg. mit W. waschen, trocknen u. eindampfen; Kristalle mit A. anreiben, absaugen u. in Aceton mit Kohle behandeln; aus Aceton-A. 32,5 g *4¹-23-3-Keto-24-24-diphenylcholadien* (VII), C₃₆H₄₄O, F. 142—144°; $[\alpha]_D^{22} 92^{\circ} \pm 4^{\circ}$ (c = 1,077; Chlf.). — 2 g VII mit 725 mg N-Bromsuccinimid in 50 cm³ CCl₄ bei Belichtung 15 Min. am Rückfluß zum Sieden erhitzen, Lsg. abkühlen, abnutschen, Filtrat im Vakuum eindampfen, zum Rückstand 10 cm³ Dimethylanilin geben, Lsg. 10 Min. kochen, mit Ae. verdünnen, mit HCl u. W. waschen, trocknen, durch 10 g Al₂O₃ filtrieren u. eindampfen, Rückstand in A. lösen, Lsg. mit Kohle behandeln u. im Vakuum einengen, aus A. *4¹-20-23-3-Keto-24-24-diphenylcholatrien* (VIII), F. 106—109°. — 2 g VII wie oben mit N-Bromsuccinimid versetzen u. mit Dimethylanilin behandeln, Lsg. mit Ae. versetzen, mit HCl u. W. waschen, trocknen u. eindampfen. Das rohe VIII in 30 cm³ Äthylchlorid u. 60 cm³ Eisessig lösen, Lsg. auf —5° abkühlen, mit 1 g CrO₃ u. 6 cm³ W. versetzen u. 20 Std. bei 0° stehenlassen. CrO₃-Überschuß vorsichtig versetzen, Lsg. im Vakuum unter W.-Zusatz einengen, Rückstand mit Ae.-Chlf. (4:1) ausziehen, Auszug mit W., verd. Soda u. W. waschen, trocknen u. eindampfen. Rückstand in 50 cm³ Bzl. lösen, Lsg. 13mal mit je 5 cm³ 50%ig. H₂SO₄ ausschütteln, Extrakte mit W. verdünnen, wss. Suspension mit Ae.-Chlf. ausziehen, Auszug mit verd. Soda u. W. waschen, trocknen u. eindampfen. Aus PAe. u. wenig Ae. 400 mg XIII, F. 120—129°; aus wss. A., F. 127—129°. — 10 g *4²⁰-23-3β-Acetoxy-5-chlor-24-24-diphenylcholadien* (III) mit 6 g KOH in 200 cm³ A. 1 Std. am Rückfluß kochen, mit W. versetzen, im Vakuum einengen, wss. Rückstand mit Ae.-Chlf. ausziehen, Auszug mit W. waschen, trocknen u. eindampfen; aus A. 7,5 g *4¹⁵-20-23-3β-Oxy-24-24-diphenylcholatrien* (V), F. 162—166°, aus Hexan F. 136—140°. — 5. Weg zur Herst. von XIII. 1 g III in 20 cm³ CH₃OH u. 15 cm³ Bzl. lösen, mit 0,3 cm³ konz. HCl versetzen, 45 Min. zum Sieden erhitzen, Lsg. mit W. verdünnen u. im Vakuum einengen, Rückstand mit Ae. extrahieren, Ae.-Lsg. mit Soda u. W. waschen, trocknen u. eindampfen; aus Hexan 890 mg *4²⁰-23-3β-Oxy-5-chlor-24-24-diphenylcholadien* (IX), C₂₆H₄₅OCl, F. 110—111°. — 890 mg IX in 20 cm³ Chlf. u. 20 cm³ 80%ig. Essigsäure lösen, langsam mit 750 mg CrO₃ u. 20 cm³ 80%ig. Essigsäure versetzen, 3 Std. bei 20° stehenlassen, CrO₃-Überschuß versetzen, im Vakuum einengen, mit Chlf. extrahieren, Chlf.-Lsg. mit Soda u. W. waschen, trocknen, mit wenig Kohle behandeln u. eindampfen. 750 mg Rückstand ergeben aus A. *5-Chlorpregnan-3-20-dion* (XII), C₂₁H₃₁O₂Cl, F. 166—170°; $[\alpha]_D^{21} 102^{\circ} \pm 4^{\circ}$ (c = 1,01; Chlf.); wenig lösl. in A. u. Aceton. — 100 mg XII in 5 cm³ A. u. etwas W. mit 100 mg K₂CO₃ 1 Std. am Rückfluß kochen, Lsg. im Vakuum einengen, mit Ae. extrahieren, Ae.-Lsg. mit W. waschen, trocknen u. einengen. Zusatz von wenig Pentan ergibt XIII. — 6. Weg zur Herst. von XIII. 1 g *3β-Acetoxy-5-chlorpregnan-20-on* (X) mit 30 cm³ CH₃OH u. 0,3 cm³ konz. HCl auf dem W.-Bad erwärmen, nach 45 Min. Lsg. abkühlen, mit W. verdünnen, A. im Vakuum entfernen, Rückstand mit Ae. schütteln, Ae.-Lsg. mit W. waschen, trocknen u. eindampfen; aus wenig Aceton u. Isopropyläther, dann Essigester *3β-Oxy-5-chlorpregnan-20-on* (XI), C₂₁H₃₃O₂Cl, Prismen, F. 164—174° (Zers.). — 350 mg XI in 10 cm³ 90%ig. Essigsäure nach Abkühlung mit 90 mg CrO₃ in 10 cm³ 90%ig. Essigsäure 3 Std. bei 20° rühren, CrO₃-Überschuß versetzen, Lsg. mit W. verdünnen, im Vakuum einengen, mit Ae.-Chlf. extrahieren, Extrakt mit 2nSoda u. W. waschen, trocknen u. eindampfen; aus A. *5-Chlorpregnan-3-20-dion* (XII). (Helv. chim. Acta 30. 1022—27. 14/6. 1947.)

H. P. FIEDLER. 3750

Ch. Meystre und A. Wettstein, *Über Steroide. 65. Mitt. Ein einfacher Abbau der Gallensäure-Seitenkette. 8. Mitt. Überführung der Desoxycholsäure in 3.12-disubstituierte Ketole vom Typus der Nebennierenrindenhormone.* (64. vgl. vorst. Ref.) Bericht über die experimentellen Unterlagen zur Gewinnung von 3.12-disubstituierten Ketolen (vgl. vorvorst. Ref.). Als Ausgangsmaterial dient das aus Desoxycholsäure in 5 Stufen erhältliche I, das sich im Gegensatz zum einfachen Diphenyläthylen der Desoxycholsäure mit C₆H₄O₂NBr in Ggw. oder unter Ausschluß von Licht in der α-ständigen CH₂-Gruppe zu II bromieren läßt. Die Konst. von II wurde durch Bldg. von III u. durch Abbaurk. bewiesen. Mit wasserfreien Salzen organ. Säuren werden aus II 21-Acyloxydiene, z. B. V, erhalten. V wurde auch erhalten, wenn Br in 21-Stellung durch OH ersetzt u. das entstehende Carbinol IV acetyliert wurde. Wird bei der Hydrolyse des Bromids nicht auf Entfernung des HBr geachtet, dann wird die Ausbeute infolge der Reversibilität des Vorganges verschlechtert oder aber z. B. aus IV mit HBr wieder II zurückgewonnen. Oxydation von V mit CrO₃ ergibt VIII, dieses nach Verseifung IX, Oxydation von IX X, das nach Methylierung XI liefert, Ersatz von Br in 21-Stellung u. Aboxydation

lassen sich auch bei allerdings schlechteren Ausbeuten umgekehrt ausführen. So wird aus II mit CrO₃ VI, hieraus VIII erhalten. Saure Verseifung von VI liefert VII, aus dem ebenfalls VIII gewonnen wird. Das 21-Br-Atom kann auch durch Alkoxygruppen ersetzt werden. Behandlung von II mit A. unter gleichzeitiger Neutralisation des HBr liefert XII, das nach Verseifung XIII, dieses nach Oxydation XVI ergibt. XII konnte ebenfalls erst zu XIV oxydiert, XIV zu XV verseift u. XV zu XVI oxydiert werden. Weiter wurde die Bromierung von ringketogruppenhaltigen Choladienen untersucht. I wurde partiell in 3-Stellung zu XVII verseift u. dann zu XVIII dehydriert. Behandlung von XVIII mit C₄H₄O₂NBr unter Belichtung ergibt glatte Bromierung in 21-Stellung unter Bldg. von XIX, das Br konnte dann durch eine Acetoxygruppe unter Bldg. von XX ersetzt u. dieses mit CrO₃ zu XXI umgewandelt werden.

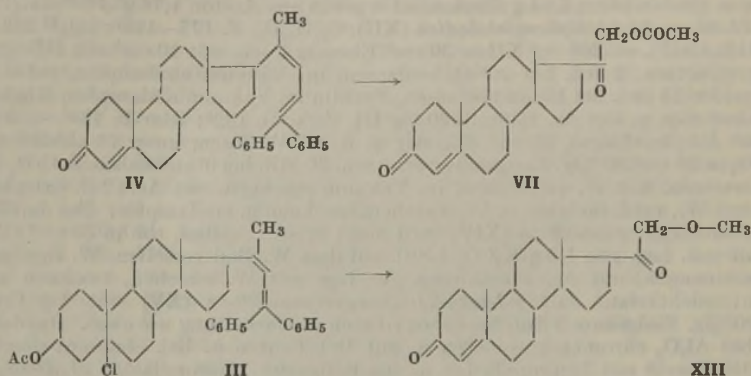
Versuche: 25 g Δ^{20-23} -3 α .12 α -Diacetoxy-24.24-diphenylcholadien (I) u. 7,5 g C₄H₄O₂NBr mit 250 cm³ CCl₄ übergießen, 10 Min. unter starker Belichtung zum Sieden erhitzen, abnutschen, Filtrat im Vakuum eindampfen u. Rückstand in warmem Isopropyläther lösen; aus Aceton farblose Nadeln von Δ^{20-23} -3 α .12 α -Diacetoxy-21-brom-24.24-diphenylcholadien (II), C₄₀H₄₀O₄Br, F. 195—196°. — 1 g II in 20 cm³ CCl₄ mit 2 cm³ Pyridin versetzen, 45 Min. auf dem W.-Bad am Rückfluß kochen, abkühlen lassen, Suspension mit Ae. verdünnen, abnutschen, Kristalle in A. lösen, Lsg. mit wenig Kohle behandeln u. mit Ae. versetzen; Pyridiniumsalz (III), C₄₅H₅₄O₄NBr, F. ab 182°, dann Zers., Klar-F. > 200°. — 10 g II mit 10 g wasserfreiem K-Acetat in 100 cm³ reinem Eisessig 1 Std. zum Sieden erhitzen, Lsg. im Vakuum eindampfen, Rückstand mit W. versetzen, Lsg. mit Ae. ausziehen, Ae.-Lsg. mit W. waschen, trocknen u. eindampfen; aus Aceton-CH₃OH 7,49 g Δ^{20-23} -3 α .12 α .21-Triacetoxy-24.24-diphenylcholadien (V), C₄₂H₅₂O₆, F. 175—177°; $[\alpha]_D^{25}$ 274,5 \pm 4° (c = 1,057; Chlf.). — 3 g II u. 3 g CaCO₃ mit 90 cm³ Aceton u. 10 cm³ W. übergießen, Lsg. 1 Std. auf dem W.-Bad zum Sieden erhitzen, Aceton im Vakuum abdampfen, wss. Suspension mit Ae. ausziehen, Ae.-Lsg. mit verd. HCl u. W. waschen, trocknen u. eindampfen; aus CH₃OH 700 mg Δ^{20-23} -3 α .12 α -Diacetoxy-21-oxo-24.24-diphenylcholadien (IV), C₄₀H₅₀O₅, F. 123—125°, dann Nadelbdg., 2. F. 167—169°; $[\alpha]_D^{20}$ 221 \pm 4° (c = 0,859; Chlf.). — 50 mg IV in 1 cm³ Eisessig lösen, 1 cm³ konz. HBr in Eisessig u. 1 cm³ Eisessig zugeben, 3 Std. bei 20° stehenlassen, Lsg. bei 40° im Vakuum eindampfen u. Rückstand mit Isopropyläther versetzen: 25 mg II, F. 192—194°. — 1 g IV 1 Std. auf dem W.-Bad mit 2 cm³ Pyridin u. 4 cm³ Acetanhydrid erhitzen, Lsg. im Vakuum eindampfen, Rückstand mit Ae. aufnehmen, Ae.-Lsg. mit verd. HCl u. W. waschen, trocknen u. eindampfen; aus Aceton-CH₃OH V, F. 175—177°. — 2 g V in 25 cm³ Äthylenchlorid, 25 cm³ Eisessig u. 2,5 cm³ W. lösen, Lsg. auf —5° abkühlen, 1,25 g CrO₃ in 2,5 cm³ W. u. 25 cm³ Eisessig zugeben, 20 Std. bei 0° stehenlassen, CrO₃-Überschuß unter 0° zersetzen, Lsg. mit W. verdünnen u. im Vakuum einengen. Wss. Suspension mit Ae.-Chlf. (4:1) ausschütteln, Auszug mit W., verd. Sodalsg. u. W. waschen, trocknen u. eindampfen; aus Hexan 1,0 g 3 α .12 α .21-Triacetoxypregnan-20-on (VIII), C₂₇H₄₀O₇, F. 153—153,5°; $[\alpha]_D^{25}$ 159,5 \pm 4° (c = 1,030; Aceton). — 4 g II in 50 cm³ Äthylenchlorid, 45 cm³ Eisessig u. 5 cm³ W. lösen, Lsg. auf —5° abkühlen, langsam mit 2,4 g CrO₃ in 5 cm³ W. u. 45 cm³ Eisessig versetzen, 20 Std. bei 0° stehenlassen, CrO₃-Überschuß bei 0° zersetzen, W. zugeben u. im Vakuum einengen, Lsg. mit Ae.-Chlf. ausziehen, Auszug mit verd. Sodalsg. u. W. waschen, trocknen u. eindampfen: rohes 3 α .12 α -Diacetoxy-21-brompregnan-20-on (VI). — VI in 40 cm³ CH₃OH u. 2 cm³ konz. HCl 1 Std. zum Sieden erhitzen, Lsg. mit W. versetzen u. im Vakuum einengen, Rückstand mit Ae.-Chlf. ausziehen, Auszug mit W., 2nSodalsg. u. W. waschen, trocknen u. eindampfen, Rückstand in Isopropyläther lösen, Lsg. mit PAe. versetzen, Lsg. abdekantieren u. im Vakuum eindampfen; aus wenig Isopropyläther 570 mg Kristalle, diese in Aceton über Kohle filtrieren u. aus Isopropyläther umkristallisieren: 3 α .12 α -Dioxy-21-brompregnan-20-on (VII), C₂₁H₃₀O₃Br, farblose Nadeln, F. 148—150°; $[\alpha]_D^{22}$ 148,5 \pm 4° (c = 0,793; Chlf.). — 390 mg VII mit 500 mg wasserfreiem K-Acetat in 5 cm³ Eisessig 1 Std. am Rückfluß kochen, Lsg. im Vakuum eindampfen, mit W. versetzen, mit Ae. ausziehen, Ae.-Lsg. mit W. waschen, trocknen u. eindampfen. Rückstand 1 Std. in 1 cm³ Acetanhydrid u. 0,5 cm³ Pyridin (sd. W.-Bad) erhitzen, Rk.-Lsg. im Vakuum eindampfen, Rückstand in Ae. lösen, Ae.-Lsg. mit verd. HCl u. W. waschen, trocknen u. eindampfen, Rückstand in Bzl. lösen, Lsg. durch wenig Al₂O₃ filtrieren u. eindampfen; aus Hexan 90 mg VIII, F. 153—153,5°. — 4 g II wie oben mit 2,5 g CrO₃ oxydieren, das erhaltene rohe VI wie oben mit 4 g K-Acetat in 40 cm³ Eisessig umsetzen: 3,76 g rohes VIII; dieses über Al₂O₃ chromatographieren, dann mit Hexan u. mit Bzl. eluieren; aus den ersten Bzl.-Eluaten 300 mg VIII, F. 150—152°. — 200 mg VIII in 9 cm³ CH₃OH lösen, Lsg. mit 200 mg K₂CO₃ u. 2 cm³ W. versetzen, 15 Std. bei 20° stehenlassen, W. zugeben, Lsg. im Vakuum einengen, mit Ae.-Chlf. ausziehen, Auszug mit W. waschen,

trocknen u. eindampfen; ca. 100 mg rohes *3α,12α,21-Trioxypregnan-20-on* (IX), diese in 90%ig. Essigsäure, 10 cm³ lösen, mit 100 mg CrO₃ in wenig W. u. Essigsäure versetzen u. 15 Std. bei 20° stehenlassen. CrO₃-Überschuß zersetzen, W. zugeben, im Vakuum einengen, Rückstand mit Ae.-Chlf. ausziehen, Auszug mit W. waschen u. mit verd. Sodalslg. extrahieren, Sodalslg. mit HCl ansäuern, mit Ae.-Chlf. ausziehen, Auszug mit W. waschen, trocknen u. eindampfen; aus Ae. 50 mg *3,12-Diketoätiocolansäure* (X), F. 175—178°. *3,12-Diketoätiocolansäuremethylester* (XI), Nadeln aus Ae., F. 171—173°. — 2 g II mit 40 cm³ A. 2 Std. am Rückfluß erhitzen, Lsg. mit Na-Äthylatlg. neutralisieren, mit etwas W. versetzen, im Vakuum eindampfen, Rückstand mit Ae. aufnehmen, Ae.-Lsg. mit W. waschen, trocknen u. eindampfen; rohes XII 1 Std. auf dem W.-Bad in 2 cm³ Pyridin u. 4 cm³ Acetanhydrid reacylieren, W. zugeben, Lsg. im Vakuum einengen, Rückstand mit Ae. extrahieren, Ae.-Lsg. mit verd. HCl u. W. waschen, trocknen u. eindampfen; 1,84 g Rückstand ergeben aus Aceton 1,76 g Δ^{20-23} -*3α,12α-Diacetoxy-21-äthoxy-24,24-diphenylcholadien* (XII), C₄₂H₅₄O₆, F. 177—179°; $[\alpha]_D^{25}$ 232 ± 4° (c = 1,113; Chlf.). — 260 mg XII in 30 cm³ Eisessig lösen, mit 10 cm³ mit HBr gesätt. Eisessig versetzen, 3 Std. bei 20° stehenlassen, im Vakuum eindampfen, rohes II in 2 cm³ Pyridin 15 Std. bei 15° stehenlassen, Pyridin im Vakuum abdampfen, Rückstand in A. aufnehmen u. mit Ae. fällen: 220 mg III, Zers. ab 182°; Klar-F. 202°. — 3 g XII in 30 cm³ Äthylenchlorid, 30 cm³ Eisessig u. 3 cm³ W. lösen, unter 0° abkühlen, mit 1,9 g CrO₃ in 30 cm³ 90%ig. Essigsäure versetzen, 20 Std. bei 0° stehenlassen. CrO₃-Überschuß zersetzen, mit W. verdünnen, im Vakuum einengen, mit Ae.-Chlf. extrahieren, Auszug mit W., verd. Sodalslg. u. W. waschen, trocknen u. eindampfen. Das *3α,12α-Diacetoxy-21-äthoxypregnan-20-on* (XIV) wird nicht krist. erhalten, roh in 50 cm³ CH₃OH lösen, mit wss. Lsg. von 1,5 g K₂CO₃ 1 Std. auf dem W.-Bad verseifen, W. zugeben, im Vakuum einengen, mit Ae. extrahieren, Ae.-Lsg. mit W. waschen, trocknen u. eindampfen: nichtkrist. *3α,12α-Dioxy-21-äthoxypregnan-20-on* (XV) mit 1 g CrO₃ in 50 cm³ 90%ig. Essigsäure 3 Std. bei 15° oxydieren; Aufarbeitung wie oben. Oxydationsprod. über Al₂O₃ chromatographieren u. mit Bzl.-Pentan u. Bzl. eluieren; durch Benetzen der Eluate mit Isopropyläther u. aus Essigester-Isopropyläther *21-Äthoxypregnan-3,12,20-trion* (XVI), C₂₃H₃₄O₆, F. 178—180°; $[\alpha]_D^{25}$ 169 ± 4° (c = 1,075; Chlf.). — 2 g XII mit 500 mg K₂CO₃ in etwas W. u. CH₃OH versetzen, Lsg. 2 Std. am Rückfluß kochen, mit W. versetzen, im Vakuum einengen, Rückstand mit Ae. ausziehen, Ae.-Lsg. mit W. waschen, trocknen u. eindampfen; aus Aceton oder CH₃OH u. W. feine Nadeln von Δ^{20-23} -*3α,12α-Dioxy-21-äthoxy-24,24-diphenylcholadien* (XIII), C₃₈H₅₀O₆, F. 103 bis 104°. — 3 g XIII in 50 cm³ 90%ig. Essigsäure lösen, bei 15° mit 2,5 g CrO₃ in 50 cm³ 90%ig. Essigsäure versetzen, 3 Std. bei 15° stehenlassen, CrO₃-Überschuß zersetzen, W. zugeben, im Vakuum einengen, Rückstand mit Ae.-Chlf. ausziehen, Auszug mit W., verd. Sodalslg. u. W. waschen, trocknen u. eindampfen; aus Isopropyläther 200 mg XVI. — 50 g Δ^{20-23} -*3α-Oxy-12α-acetoxy-24,24-diphenylcholadien* (XVII) in 1 Liter Toluol u. 200 cm³ Cyclohexanon lösen, 200 cm³ Toluol abdestillieren, in 30 Min. 20 g Al-Isopropylat u. 200 cm³ Toluol unter weiterem Destillieren zutropfen, abkühlen, 200 cm³ einer konz. Seignettesalzlsg. zugeben, 1 Std. mit W.-Dampf behandeln, wss. Suspension mit Ae. extrahieren, Ae.-Lsg. mit W. waschen, trocknen u. eindampfen; aus A. 29,0 g Δ^{20-23} -*3-Keto-12α-acetoxy-24,24-diphenylcholadien* (XVIII), C₃₈H₃₆O₆, F. 106—108°, $[\alpha]_D^{21}$ 204,5 ± 4° (c = 0,99; Chlf.). — 10 g XVIII u. 3,23 g C₄H₉O₂NBr in 200 cm³ CCl₄ unter starker Belichtung 15 Min. zum Sieden erhitzen, abkühlen, abnutschen u. Filtrat im Vakuum eindampfen; aus Aceton 7,85 g Δ^{20-23} -*3-Keto-12α-acetoxy-21-brom-24,24-diphenylcholadien* (XIX), C₃₈H₄₅O₆Br, F. 122°, dann Erstarrung, dann F. 194°. — 2 g K-Acetat in 40 cm³ Eisessig u. 20 cm³ Acetanhydrid 30 Min. unter CaCl₂-Verschluß am Rückfluß kochen, 2 g XIX zugeben, 1 Std. weiterkochen, abkühlen, W. zugeben, im Vakuum einengen, wss. Suspension in Ae. aufnehmen, Ae.-Lsg. mit W. waschen, trocknen u. eindampfen. Das rohe Δ^{20-23} -*3-Keto-12α,21-diacetoxy-24,24-diphenylcholadien* (XX), 20 Std. bei 0° mit 1 g CrO₃ in 100 cm³ 90%ig. Essigsäure u. 50 cm³ Äthylenchlorid oxydieren, CrO₃-Überschuß zersetzen, W. zugeben, einengen, Rückstand mit Ae.-Chlf. extrahieren, Auszug mit W., verd. Sodalslg. u. W. waschen, trocknen u. eindampfen, Rückstand in 50 cm³ Bzl. lösen, Bzl.-Lsg. 8mal mit je 10 cm³ 60%ig. H₂SO₄ extrahieren, Extrakte mit dem 10fachen Vol. W. verdünnen, mit Ae. ausziehen, Ae.-Lsg. mit W. waschen, trocknen u. eindampfen; aus kaltem A. 405 mg Kristalle, F. 58 bis 63°; nach Umkrist. aus Ae.-Pentan derbe Kristalle von *12α,21-Diacetoxypregnan-3,20-dion* (XXI), C₂₅H₃₆O₆, derbe Kristalle, F. 112—114°; nach dem Animpfen F. 122 bis 124°; $[\alpha]_D^{21}$ 127 ± 4° (c = 0,620; Chlf.). (Helv. chim. Acta 30. 1037—47. 14/6. 1947.)

H. P. FIEDLER. 3750

Ch. Meystre und A. Wettstein, *Über Steroide*. 67. Mitt. *Ein einfacher Abbau der Gallensäuren-Seitenkette*. 9. Mitt. *Überführung der Δ^5 - β -Oxycholensäure in 11-Desoxy-*

corticosteronester und -äther. (66. vgl. *Experientia* [Basel] **3**, [1947.] 7; 65. vgl. vorst. Ref.) Die Darst. des klin. wichtigsten Nebennierenrindenhormons, des *11-Desoxycorticosteronacetats* (VII), gelingt in einfacher Weise aus $\Delta^{4,20,23}$ -3-Keto-24,24-diphenylcholatrien (IV), welches aus der bei Seitenkettenoxydation des Cholesterins anfallenden Δ^5 - β -Oxyätiocolensäure (I) (vgl. 64. Mitt. u. C. 1946. I. 970) in 8—10 Stufen zugänglich ist. Vff. bromieren das Ketotrien IV ohne Nebenrk. in der 21-Methylgruppe, ersetzen in dem 21-Bromid V Brom durch den Acetoxyrest u. erhalten aus $\Delta^{4,20,23}$ -3-Keto-21-acetoxy-24,24-diphenylcholatrien (VI) schließlich mittels Chromsäureoxydation u. nachfolgender Chromatographie Verb. VII. — In einer anderen Rk.-Reihe kommen Vff. von $\Delta^{20,23}$ - β -Acetoxy-5-chlor-24,24-diphenylcholadien (III), welches in 7 Stufen leicht aus I darzustellen ist, über sein ziemlich beständiges 21-Bromprod. (VIII) auf 2 Wegen zum noch nicht beschriebenen *11-Desoxycorticosteronmethylläther* (XIII).

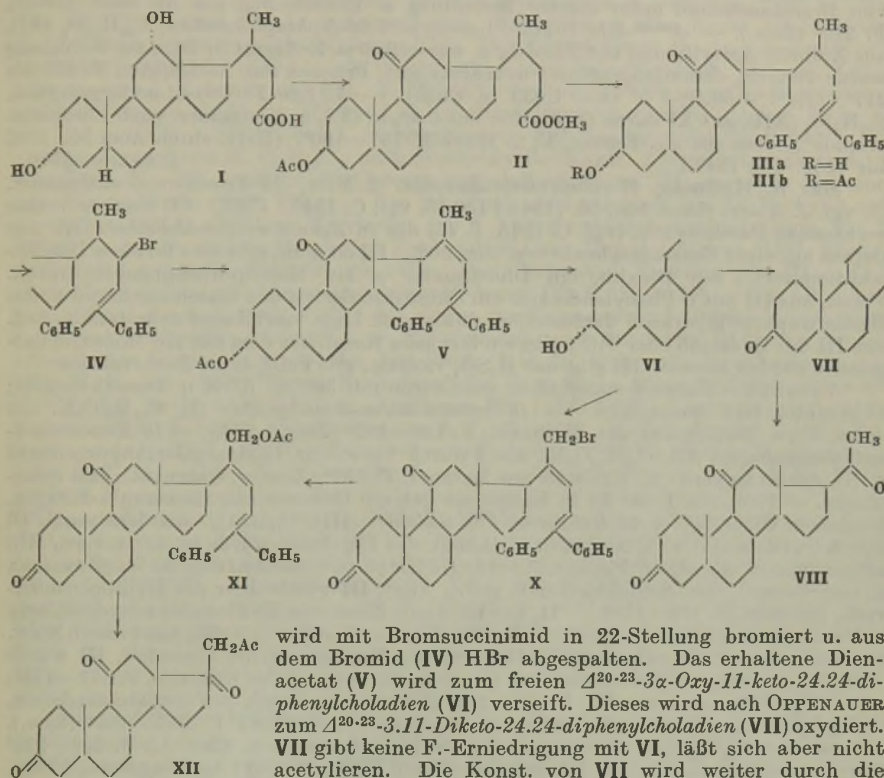


1) VIII wird in $\Delta^{4,20,23}$ - β -Oxy-21-methoxy-24,24-diphenylcholatrien (IX), dieses durch OPPENAUER-Oxydation in $\Delta^{4,20,23}$ -3-Keto-21-methoxy-24,24-diphenylcholatrien (X) übergeführt u. letzteres durch CrO_3 zu XIII oxydiert. 2) In VIII wird Br mit sd. Methanol durch Methoxy ersetzt u. die 3-Acetoxygruppe sauer verseift, im entstandenen $\Delta^{20,23}$ - β -Oxy-5-chlor-21-methoxy-24,24-diphenylcholadien (XI) durch CrO_3 gleichzeitig die 3-Oxy- zur 3-Ketogruppe oxydiert u. die Seitenkette zur Pregnanstufe abgebaut. Dieses 5-Chlor-3,20-diketo-21-methoxypregnan (XII) spaltet mittels Pottasche HCl ab u. liefert den mit dem oben erhaltenen ident. Ketoläther XIII. XIII ist recht schwer spaltbar, worauf wohl die biol. Inaktivität von XIII zurückzuführen ist. 1 mg XIII pro Tag hat an der nebennierenlosen Ratte noch keine lebererhaltende Wirkung.

Versuche: *11-Desoxycorticosteronacetat* (VII), $\text{C}_{23}\text{H}_{32}\text{O}_4$, aus $\Delta^{4,20,23}$ -3-Keto-24,24-diphenylcholatrien (IV). 1 g IV u. 370 mg N-Bromsuccinimid in CCl_4 werden unter Belichtung 10 Min. erhitzt, Filtrat im Vakuum eingeeengt, der ölige Rückstand V mit K-Acetat in Eisessig 2 Std. auf dem W.-Bad erhitzt, das ölige Rk.-Prod. VI in 95%ig. Essigsäure u. etwas Äthylenchlorid gelöst u. mit 1 g CrO_3 3 Std. bei 15° stehengelassen. Lsg. im Vakuum unter mehrmaligem W.-Zusatz einengen, mit Ae./ CHCl_3 (4:1) extrahieren u. den in Bzl./Hexan gelösten Ae.-Rückstand an Al_2O_3 chromatographieren. 100 mg VII, F. 159—161° aus Ae./Pentan, $[\alpha]_D^{24} +170 \pm 4^\circ$ (c = 0,648 in absol. A.). Statt Chromatographie des Rückstandes seine bzgl. Lsg. mehrmals mit 50 Vol%ig. Schwefelsäure extrahieren, mit 10 Vol. W. verdünnen, mit Ae. extrahieren, Ae.-Rückstand umkristallisieren. — *11-Desoxycorticosteronmethylläther* (XIII), $\text{C}_{22}\text{H}_{32}\text{O}_3$, aus $\Delta^{20,23}$ - β -Acetoxy-5-chlor-24,24-diphenylcholadien (III) über IX u. X. Aus 20 g III u. 6,21 g N-Bromsuccinimid 16,9 g $\Delta^{20,23}$ - β -Acetoxy-5-chlor-21-brom-24,24-diphenylcholadien (VIII), $\text{C}_{28}\text{H}_{46}\text{O}_2\text{ClBr}$, F. 203—208° (Zers.), aus Isopropyläther oder Aceton. 3 g VIII mit Lsg. von Na-Methylat 2 Std. erhitzen, die mit W. verd. Rk.-Lsg. mit Ae. extrahieren. Ausbeute 2,44 g öliges IX; dieses in Toluol mit 30 cm³ Cyclohexanon nach OPPENAUER oxydieren. Aus Ae./ CHCl_3 -Extrakt erhält man 2,82 g öliges X. X oxydieren mit Chromsäure bei 0° wie VI, man erhält 670 mg XIII in Nadeln, F. 161—165°, aus wenig Aceton/Ae.; $[\alpha]_D^{24} +193 \pm 4^\circ$ (c = 0,395 in CHCl_3). — XIII über XI u. XII. In Bzl. gelöstes VIII (10 g) mit absol. Methanol. 2 Std. kochen, mit 1 cm³ HCl (1:1) 1 Std. weiterkochen, mit W. verdünnen; Ae.-Extrakt enthält das rohe ölige XI. Man vertreibt den Ae., nimmt mit Äthylenchlorid u. Essigsäure auf u. oxydiert bei 0° mit Chromsäure. 8,2 g rohes XII, aus dem durch Kochen mit 3 g K_2CO_3 in 90%ig. Methanol HCl abgespalten wird. Ae./ CHCl_3 -Extrakt liefert 7,66 g Rückstand. Diesen in Bzl. lösen, mehrmals

mit 50%ig. H₂SO₄ extrahieren wie VII; 650 mg krist. XIII, welches mit dem oben erhaltenen XIII keine F.-Erniedrigung gibt. (Helv. chim. Acta 30. 1256—62. 1/8. 1947.) STEGEMANN. 3750

A. Wettstein und Ch. Meystre, Über Steroide. 68. Mitt. Ein einfacher Abbau der Gallensäuren-Seitenkette. 10. Mitt. Neue Partialsynthesen von 11-Dehydrocorticosteron sowie 11-Ketoprogesteron. (67. vgl. vorst. Ref.). Vff. wenden den in früheren Arbeiten (vgl. vorst. Reff.) beschriebenen Abbau der Gallensäureseitenkette zu Ketolen vom Typus der Nebennierenrindenhormone auf eine 3.11-disubstituierte Gallensäure an. Ausgehend von der Desoxycholsäure (I) wird nach bekannten Methoden der 3-Acetoxy-11-ketocholansäuremethylester (II) dargestellt. Behandlung von II mit Phenyl-MgBr u. Wasserabspaltung führt zum Δ^{23} -3 α -Acetoxy-11-keto-24.24-diphenylcholen (IIIb). Dieses



wird mit Bromsuccinimid in 22-Stellung bromiert u. aus dem Bromid (IV) HBr abgespalten. Das erhaltene Dienacetat (V) wird zum freien Δ^{20-23} -3 α -Oxy-11-keto-24.24-diphenylcholadien (VI) verseift. Dieses wird nach OPPENAUER zum Δ^{20-23} -3.11-Diketo-24.24-diphenylcholadien (VII) oxidiert. VII gibt keine F.-Erniedrigung mit VI, läßt sich aber nicht acetylieren. Die Konst. von VII wird weiter durch die Oxydation zum 3.11.20-Triketopregnan (VIII) bewiesen. Aus VIII kann nach bekannter Meth. 11-Ketoprogesteron (IX) gewonnen werden. VII wird erneut mit Bromsuccinimid behandelt, das erhaltene Δ^{20-23} -3.11-Diketo-21-brom-24.24-diphenylcholadien (X) in das 21-Acetat (XI) übergeführt. XI gibt bei der Oxydation mit CrO₃ 3.11.20-Triketo-21-acetoxypregnan (XII). Die Überführung von XII in 11-Dehydrocorticosteronacetat (XIII) ist bekannt.

Versuche: Δ^{23} -3 α -Acetoxy-11-keto-24.24-diphenylcholen, C₃₈H₄₈O₃ (IIIb), 3 α -Acetoxy-11-ketocholansäuremethylester (II) wird in Bzl. gelöst u. mit Phenyl-MgBr in Ae. nach GRIGNARD umgesetzt, das erhaltene Rohprod. wird mit alkoh. KOH verseift u. zur völligen W.-Abspaltung mit Eisessig gekocht, zur Reacetylierung wird mit Essigsäureanhydrid behandelt, Kristalle aus Essigester, F. 168—169,5°, $[\alpha]_D^{21} + 83^\circ \pm 3^\circ$ (c = 0,904 in Chlf.). — Δ^{23} -3 α -Oxy-11-keto-24.24-diphenylcholen, C₃₆H₄₆O₂ (IIIa), aus IIIb durch Verseifung mit K₂CO₃ in wss. Methanol, Kristalle aus Methanol, F. 143—145°, $[\alpha]_D^{21} + 63^\circ \pm 3^\circ$ (c = 0,985 in Chlf.). — Δ^{20-23} -3 α -Acetoxy-11-keto-24.24-diphenylcholadien, C₃₈H₄₆O₃ (V), aus IIIb durch Einw. von Bromsuccinimid unter Belichtung, das erhaltene Δ^{23} -3 α -Acetoxy-11-keto-22-brom-24.24-diphenylcholen (IV) wird ohne Isolierung mit sd. Pyridin behandelt. V krist. in zwei Modifikationen, Spieße aus Aceton oder Aceton-Methanol, F. 107—112°, Nadeln aus Methanol, F. 169—170°, $[\alpha]_D^{20} + 62^\circ \pm 3^\circ$

($c = 1,044$ in Chlf.). — Δ^{20-23} . 3 α -Oxy-11-keto-24,24-diphenylcholadien, C₃₆H₄₄O₂ (VI), aus V durch Verseifung mit K₂CO₃ in Methanol-Bzl., wollige Nadeln aus Aceton-Methanol, F. 170^o, die Schmelze erstarrt wieder zu Prismen, welche endgültig bei 230^o schm. $[\alpha]_D^{26} + 27^{\circ} \pm 2^{\circ}$ ($c = 0,668$ in Chlf.). — Aus den Mutterlaugen von V wurden durch Verseifung wie oben VI u. nichtumgesetztes IIIb gewonnen. — Δ^{20-23} . 3.11-Diketo-24,24-diphenylcholadien, C₃₆H₄₂O₂ (VII), aus VI durch Einw. von Al-Isopropylat in Toluol u. Cyclohexanon, Kristalle aus Ae. oder Aceton-Methanol, F. 227—230^o, $[\alpha]_D^{24} + 45^{\circ} \pm 2^{\circ}$ ($c = 0,702$ in Chlf.). — 3.11.20-Triketopregnan, C₂₁H₃₀O₃ (VIII), aus VII durch Oxydation mit CrO₃ in Äthylenchlorid u. Essigsäure, Nadeln aus Aceton-Ae., F. u. Misch-F. 160—163^o, $[\alpha]_D^{22} + 107^{\circ} \pm 4^{\circ}$ ($c = 0,915$ in Aceton). — Δ^{20-23} . 3.11-Diketo-21-brom-24,24-diphenylcholadien, C₃₆H₄₁O₂Br (X), aus VIII in CCl₄ durch Einw. von Bromsuccinimid unter starker Belichtung u. Erwärmung, aus Ae. oder Aceton, F. 210^o (Zers.). — Δ^{20-23} . 3.11-Diketo-21-acetoxy-24,24-diphenylcholadien, C₃₈H₄₄O₄ (XI), aus X durch Acetylierung mit Eisessig u. wasserfreiem K-Acetat in Bzl., zur Reinigung wurde verseift, chromatographiert u. reacetyliert, Prismen aus Aceton-Ae., F. 215 bis 217^o, $[\alpha]_D^{25} + 56,5^{\circ} \pm 3^{\circ}$ ($c = 1,633$ in Chlf.). — 3.11.20-Triketo-21-acetoxypregnan, C₂₃H₃₂O₆ (XII), aus XI durch Oxydation mit CrO₃ in CCl₄ u. Essigsäure, nach Chromatographie Nadeln aus Ae.-Pentan, F. u. Misch-F. 157—160^o. (Helv. chim. Acta 30, 1262 bis 1269. 1/8. 1947.)

BIENECK. 3750

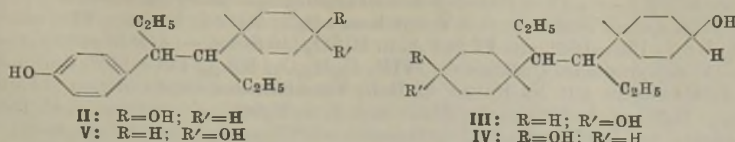
Max N. Huffman, 16-substituierte Steroide. 2. Mitt. 16-Ketoöstron-3-methyläther. (1. vgl. J. Amer. chem. Soc. 66. [1944.] 150; 3. vgl. C. 1947. 1762.) Vf. beschreibt eine verbesserte Partialsynth. (vgl. C. 1945. I. 45) des 16-Ketoöstron-3-methyläthers (III) aus Östron mit einer Gesamtausbeute von über 30%. III ist gelb, gibt eine farblose Bisulfidadditionsverb., ein Diaxim, ein Dimethoxim u. ein Mono-p-nitrophenylhydrazon. Verss., aus III mit o-Phenylendiamin ein Chinoxalinderiv., das Bisemicarbazon u. das Bisdinitrophenylhydrazon darzustellen, mißlingen. Lsgg. von III sind unbeständig. Red. von III mit Zn-Staub oder TiCl₃ gibt ein farbloses Ketol, aus dem nur ein Monoxim dargestellt werden konnte. III gibt mit H₂SO₄ violette, mit FeCl₃ keine Farbreaktion

Versuche: Östron-3-methyläther, aus Östron mit 30%ig. KOH u. Dimethylsulfat; (Ausbeute) fast quantitativ. — 16-Oximinoöstron-3-methyläther (I), C₁₉H₂₃O₂N, aus vorst. Verb., Nadeln aus wss. Methanol, F. 180—183^o (Zers.); 75%. — 16-Ketoöstron-3-methylätherdioxim (II), C₁₉H₂₂O₃N₂, aus I durch Einw. von Hydroxylaminhydrochlorid u. Na-Acetat in verd. A., Kristalle aus Butanol, F. 230^o (Zers. u. Gasentw.); fast quantitativ. — Red. von I mit Zn in Essigsäure gab ein Gemisch von isomeren α -Ketolen, hellgelbes Öl; 90%. — 16-Ketoöstron-3-methyläther (III), C₁₉H₂₂O₃, aus dem vorst. Öl durch Oxydation mit Cu-Acetat in Methanol, das Rk.-Prod. wurde in Ae. u. verd. HCl aufgenommen, die äther. Phase mit verd. HCl, Hydrogencarbonatlg. u. W. gewaschen u. eingedampft, der zurückbleibende gelbe, krist. III wurde über die Hydrogensulfidverb. gereinigt, F. 176—178^o. — II, aus III durch Einw. von Hydroxylaminhydrochlorid u. Na-Acetat in verd. A., F. u. Misch-F. 229^o (Zers. u. Gasentw.). — III, aus I durch Einw. von wasserfreiem Na₂SO₃ in Essigsäure bis zur Beendigung der Gasentw., III wurde über die Hydrogensulfidverb. isoliert u. gereinigt, dünne gelbe Kristalle, F. 177—178^o; 16—57%. — II, aus vorst. III, F. 230—232^o (Zers. u. Gasentw.). p-Nitrophenylhydrazon, C₁₉H₂₇O₄N₃, kanariengelbe Kristalle aus Essigester u. Chlf.-A., F. 257—259^o (Zers.). D-methoxim, C₂₁H₂₃O₃N₂, flache kleine gelbe Nadeln aus A. u. Chlf.-A., F. 231—233^o (Zers.). Ketol, C₁₉H₂₄O₃, aus III durch Red. mit TiCl₃ (20%ig.) in Essigsäure, kleine, wachsige Flocken aus verd. A., F. 162—163^o; eine Wiederholung des Vers. gab feine Nadeln aus wss. Methanol, F. 162—163^o. Ketoloxim, C₁₉H₂₅O₃N, aus vorst. Ketol, mkr. Kristalle aus verd. Methanol, F. 198,5—199,5^o (Zers.). — Das vorst. Ketol wurde auch bei der Red. von III mit Zn u. Essigsäure gewonnen, feine seidige Nadeln aus verd. A., F. u. Misch-F. 162—163^o. (J. biol. Chemistry 167. 273—81. 1947. Woodward, Wis., U.S. Standard Prod. Co.)

BIENECK. 3750

Herbert E. Ungnade und Anna Ludutsky, Hydrodiäthylstilböstrolverbindungen. 2. Mitt. Die racemischen Oktahydroverbindungen. (1. vgl. C. 1946. I. 2248.) Die partielle Hydrierung von Diäthylstilböstrol gibt eine Mischung von phenol. u. nichtphenol. Verb., die durch Alkali-Extraktion getrennt werden können. Die phenol. Fraktion (I) kann durch Chromatographie aufgeteilt werden in dl-rac.-[p-Oxyphenyl]-4-[4-trans-oxycyclohexyl]-hexan (II), das sich in der unteren Zone abscheidet u. mit RANEY-Nickel zu dl-3,4-Bis-[4-trans-oxycyclohexyl]-hexan (III) hydriert werden kann, u. in ein Gemisch von II u. dessen cis-Isomere (V), das bei der katalyt. Hydrierung III u. dl-3-[4-cis-Oxycyclohexyl]-4-[4-trans-oxycyclohexyl]-hexan (IV) ergibt. Das Benzoylierungsprod. von I läßt sich chromatograph. aufteilen in das Monobenzoat von II u. V. — Chromatographie von I mit Zucker ergibt wahrscheinlich die entsprechende meso-Verbindung (VI). — I gibt ferner durch Oxydation dl-rac.-3-[p-Oxyphenyl]-4-[ketocyclohexyl]-hexan (VII), das durch

Hydrierung in ein Gemisch (VIII) von II u. V übergeführt werden kann. — Die früher beschriebene Verb. vom F. 92—94° (HOEHN u. UNGNADE, C. 1947. 205) wurde als ein Gemisch von IV u. *dl*-Dihydrodiäthylstilböstrol identifiziert.



Versuche: *Partielle Hydrierung von Diäthylstilböstrol* in Methanol (210°, 270 at). Das Rk.-Prod. wird mit Ae. aufgenommen. Beim Stehen über Nacht krist. daraus *dl*-3,4-Bis-[4-*trans*-oxycyclohexyl]-hexan (III). Das Filtrat dieses Ae.-Auszuges wird mit Na-Methylat gekocht (8 Std.), mit W. versetzt u. mit Bzl. extrahiert. Der wss. Anteil gibt glasige I, Kristalle aus Bzl., F. 55—60°. — *dl*-*rac*-[*p*-Oxyphenyl]-4-[4-*trans*-oxycyclohexyl]-hexan, C₁₈H₂₈O₂, (II), aus I in Bzl. durch Chromatographie (Al₂O₃). Kristalle aus Bzl. u. Chlf. + Skellysolve A. Adsorption von I an Zucker ergibt VI, F. 142—143°. — *Monobenzoat* von II, C₂₅H₃₂O₃, nach SCHOTTEN-BAUMANN. Kristalle aus Skellysolve F u. B, F. 77—78°. — *dl*-3,4-Bis-[4-*trans*-oxycyclohexyl]-hexan (III), aus II in Methanol mit RANEY-Nickel (210°, 270 at). Das Rk.-Prod. wird wie oben mit Na-Methylat aufgearbeitet, F. 180—185°. — *Hydrierung* von I. I wird zunächst chromatograph. von II befreit u. das resultierende, glasige Prod. mit RANEY-Nickel hydriert (210°, 270 at). Aufarbeitung mit Na-Methylat wie oben. Die alkalilösl. Fraktion gibt III u. *dl*-3-[4-*cis*-Oxycyclohexyl]-4-[4-*trans*-oxycyclohexyl]-hexan (IV), F. 129—130°. — Das alkalilösl., glasige Prod. krist. aus Bzl., F. 62—64°. *Verss. zur Trennung* von I: *Digitone*, schwierig u. nur mit schlechten Ausbeuten. — *Monobenzoate*, nach SCHOTTEN-BAUMANN mit anschließender Chromatographie des Rk.-Prod. C₂₅H₃₂O₃, liefert die *Monobenzoate* von II u. V, F. 114—115°. Deren Hydrolyse gibt II u. V. — *Mono-p*-phenylazobenzoate, C₃₃H₃₆O₃N₂, nach ANSPON (Org. Syntheses 25. [1945.] 86). Chromatograph. nicht aufzutrennen. Kristalle aus Skellysolve B, F. 97—103°. Hydrolyse gibt I. — *Dibenzoate* von I, C₃₂H₃₆O₄, aus I + Benzoesäureanhydrid in Pyridin. Kristalle aus Skellysolve B, F. 117—118°. Hydrolyse gibt I. — *Di-p*-phenylazobenzoate, C₄₄H₄₄O₄N₄, F. 167 bis 169°. Hydrolyse gibt I. — *dl*-*rac*-3-[*p*-Oxyphenyl]-4-[4-*ketocyclohexyl*]-hexan, C₁₈H₂₆O₃ (VII), aus I nach OPPENAUER (C. 1942. II. 780) oder aus dem *Monobenzoat* von I mit CrO₃ in Essigsäure u. Hydrolyse des Rk.-Prod., Reinigung mit GIRARD-Reagens, glasig, lösl. in Bzl., unlösl. in Skellysolve B. *Benzoat*, *Oxim*, *Semicarbazon*, glasig. — Red. mit Na + A. gibt VIII. — Identifizierung der Verb. vom F. 92—94° ergibt die *Dibenzoate* von IV u. *dl*-Dihydrodiäthylstilböstrol, F. 123—124°. — Die Infrarotspektren von II, V, VI u. VIII wurden noch untersucht. II, V u. VI haben unterschiedliche Spektren, so daß ihnen die zugeordnete Konfiguration zukommen kann. VIII erweist sich mit dieser Meth. als ein Gemisch von VI, II u. wenig V. (J. Amer. chem. Soc. 69. 2629—32. Nov. 1947. Columbia, Mo., Univ., Chem. Dep.)

MOHR. 3750

Pratul Chandra Mukharji, *Steroide*. 1. Mitt. *Eine Synthese von Desoxytestosteron*. 2-Methylcyclopentanon reagiert mit β -Brompropionsäureäthylester (I) in Ggw. von NaNH₂ unter Bldg. von 2-Methylcyclopentanonpropionsäureäthylester (II), der mit Cyanessigester zu 2-Methyl-2- β -carbäthoxyäthylcyclopentylidencyanessigsäureäthylester (III) kondensiert wurde. Durch Red. mit Al-Amalgam geht der ungesätt. Ester III in den gesätt. Cyanester (IV) über. IV-K-Salz gibt mit I α -Cyan- α -(2-methyl-2- β -carbäthoxyäthylcyclopentyl)-glutarsäureäthylester (V), der durch sd. HCl zur Tricarbonsäure (VI) verseift wurde. VI-Triäthylester unterliegt mit Na-Staub der Umlagerung nach DIECKMANN unter Bldg. von 8-Methyl-[0.3.4]-bicyclononanon-(5)-4- β -propionsäureäthylester (VII), der mit α -Brompropionsäureäthylester u. aktiviertem Zn nach REFORMATSKI das tricycl. 2,5-Dimethyl-1,2-cyclopentano- $\Delta^{5,10}$ -octahydronaphthalin-6-on (VIII) bildet. Durch katalyt. Hydrierung von VIII entsteht das gesätt. Keton (IX). Aus IX u. 4-Diäthylaminobutanon-(2)-jodmethylat in Ggw. von NaNH₂ nach ROBINSON entsteht ein Gemisch von Desoxytestosteron (X) u. einem als Zwischenprod. auftretenden tricycl. Diketon, das durch Rk. mit Na-Methylat in Bzl. ebenfalls in X übergeht.

Versuche: 2-Methylcyclopentanon-(2)- β -propionsäureäthylester (II), C₁₁H₁₈O₃, Kp.₂ 130°, aus I, 2-Methylcyclopentanon u. NaNH₂ in Ae., Reinigung über die Oxalyl-Verbindung. *Semicarbazon*, F. 80—81° (A.), Nadeln. — 2-Methyl-2- β -carbäthoxyäthylcyclopentylidencyanessigsäureäthylester (III), C₁₈H₂₆O₄N, Kp._{2,5} 174°, II, Cyanessigsäureäthylester, Ammoniumacetat u. Eisessig in Bzl. 10 Std. kochen; gelbliches Öl. — 2-Methyl-2- β -carbäthoxyäthylcyclopentylcyanessigsäureäthylester (IV), C₁₆H₂₅O₄N, Kp.₂ 157—159°, aus

III, Al-Amalgam u. etwas A. in feuchtem Ae. bei Zimmertemp. (7 Tage). — α -Cyan- α -[2-methyl-2- β -carbäthoxyäthylcyclopentyl]-glutarsäureäthylester (V), C₂₁H₃₃O₆N, Kp.₃ 195—197°, aus I u. IV-K-Salz in Xylol, 12 Std. Zimmertemp, 4 Std. W.-Bad, 6 Std. unter Rückfluß. — α -[2-Methyl-2- β -carbäthoxyäthylcyclopentyl]-glutarsäure, C₁₄H₂₂O₆, F. 170—172°, durch Verseifen von V mit konz. HCl; 70 Std. kochen; VI-Triäthylester, C₂₀H₃₄O₆, Kp._{2,5} 166—168°, aus VI mit A. u. H₂SO₄ (30 Std.). — 8-Methyl-[0.3.4]-bicyclononanon-(5)-4- β -propionsäureäthylester (VII), C₁₅H₂₄O₃, Kp._{3,5} 144—146°, durch Kochen von VI-Triäthylester mit Na-Pulver in Bzl., Verseifen des entstandenen β -Ketoesters mit 20%ig. H₂SO₄ u. Verestern der Säure mit A. u. H₂SO₄. Semicarbazon, F. 158—160° (A.), Nadeln. — 2.5-Dimethyl-1.2-cyclopentano- Δ ^{5,10}-octahydronaphthalinon-(6) (VIII), C₁₅H₂₂O, Kp.₃ 139—140°, VII, α -Brompropionsäureäthylester, aktiviertes Zn u. 1 Jodkristall in Bzl. (Thiophen-frei) kochen, Rk.Prod. mit KOH in A. (10%ig.) verseifen; schwach gelbes Öl; Semicarbazon, F. 207° (A.). — 2.5-Dimethyl-1.2-cyclopentanoperhydro-naphthalinon-(6) (IX), C₁₅H₂₄O, Kp.₃ 132—133°, aus VIII durch katalyt. Hydrierung mit ADAMS Katalysator; Semicarbazon, F. 224° (A.). — Desoxytestosteron (X), C₁₉H₂₈O, Kp._{0,98} 150—155° (Bad-Temp.), IX u. NaNH₂-Pulver in Ae., 5 Std. rühren, Zugabe von 4-Diäthylaminobutanon-(2)-jodmethylat in A. (unter N₂), 3 Std. unter Eiskühlung, 2 Std. bei Zimmertemp. u. Stehen über Nacht, Zers. mit Eis u. HCl, Aufnehmen in Ae. des Roh-Prod. (Gemisch aus X u. einem Diketon), mit Na-Methylat in Bzl. über Nacht stehenlassen, 1 Std. 60°, in W. gießen, Bzl.-Rückstand fraktionieren; schwach gelbes, viscoses Öl. (J. Indian chem. Soc. 24. 91—97. Febr. 1947. Calcutta, Univ., Coll. of Sci. and Technol., Palit Labor. of Chem.) BEHNISCH. 3750

Léon Velluz, Die Chemie der Steroidhormone in ihren neuen Entwicklungen. Übersicht über Sterine, Chemie u. Synth. natürlicher u. synthet. Wirkstoffe (Östradiol, Equilenin, Umwandlung androgener in östrogene Hormone, Östradiolsynth., tricycl. Östrogene), Hormone der Nebennierenrinde (Corticosteronsynthesen). — 68 Literaturzitate. (Bull. Soc. chim. France, Mém. [5] 14. 567—83. Juli-Aug. 1947.) DANNENBAUM. 3750

Pierre Süe, Synthetisches radioaktives Thyroxin. Zur Synth. von ¹³¹J-Thyroxin (I) wurde ¹³¹J durch Bestrahlung von Te mit Deuteronen hergestellt, das gebildete ¹³¹J durch Behandlung des Te mit CrO₃-H₂SO₄ u. Oxalsäurered. abgetrennt, aus Na¹³¹J mit KJO₃ in essigsaurer Lsg. ¹³¹J freigemacht u. mit Dijodthyronin in NH₃-gesätt. Lsg. zu ¹³¹J-I umgesetzt (Ausbeute 16,1%, bezogen auf Anfangsaktivität). (Proc. XI. int. Congr. pure appl. Chem., London 1. 279—80. 1947. Paris, Coll. de France, Labors. de Chim. Nucl. et d'Endocrinol.) K. MATER. 3750

Robert F. Furehgott, Harris Rosenkrantz und Ephraim Shorr, Infrarotabsorptionsspektren von Steroiden. 4. Mitt. Nebennierenrindenhormone und verwandte Hormone. (3. vgl. C. 1949. E. 1227.) Nach der früheren Ortes berichteten Technik (vgl. J. biol. Chemistry 163. [1946.] 375, 164. [1946.] 621 u. 3. Mitt. [l. c.]) werden die Infrarotspektren der folgenden Wirkstoffe im Bereich von 2—12,4 μ gemessen u. ausgedeutet; Corticosteron (natürlich u. synthet.) u. dessen Acetat, Desoxycorticosteron u. dessen Acetat, 11-Dehydrocorticosteron, 17-Oxy-11-dehydrocorticosteron, Adrenosteron. Eine Keto-gruppe an C₁₁ gibt danach eine starke Absorptionsbande mit einem Maximum bei 5,79 μ . Die Gruppierung Ring D-CO-CH₂-O- prägt sich in einer spezif. starken Bande bei 10,92—11,03 μ aus. Die Spektren natürlicher u. synthet. Wirkstoffe sind gleich. — Wiedergabe mehrerer Spektren. (J. biol. Chemistry 171. 523—29. Dez. 1947. New York, Cornell Univ., Med. Coll., Dep. of Med.; Russell Sage Inst. of Pathol. u. New York Hospital.) DANNENBAUM. 3750

Vitamine.

G. C. L. Goss und W. D. McFarlane, Oxydation von β -Carotin mit Osmiumtetroxyd. Eine Lsg. von 50 cm³ Carotin (90% β - u. 10% α -Carotin) in absol. Ae. wurde mit 1 cm³ wss. OsO₄-Lsg. (2%ig.) versetzt u. so lange gerührt, bis eine Farbänderung auftrat, u. dann mit 2 cm³ 30%ig. H₂O₂ tropfenweise versetzt. Nach Zugabe von 3 cm³ 0,5 mol. NaHCO₃-Lsg. wurde eine Mischung von 50 cm³ 95%ig. A. u. 5 cm³ 50%ig. KOH-Lsg. zugegeben, in einen Scheidetrichter dekantiert, die untere Schicht abgetrennt u. die obere (Vitamin A enthaltende) getrocknet, eingeeengt u. in Cyclohexan aufgenommen. Die Absorptionsmaxima lagen bei 283; 325 u. 370 m μ ; Ausbeute 30—40%. (Science [New York] 106. 375. 17/10. 1947. Quebec, McGill Univ., Macdonald Coll., Faculty of Agric.) SCHORRE. 3800

Waldemar Dasler und Clifford D. Bauer, Auf elektrischem Wege aktiviertes Ergosterin (Whittier-Prozeß). Bei der Behandlung von Ergosterin (I) nach dem WHITTIER-Prozeß entsteht ein Prod., das nach Entfernen von unverändertem I 35% der Aktivität von

reinem *Vitamin D* aufweist. Bei diesem Vorgang wird **I** bei einem Druck von weniger als 1 mm Hg durch ein auf 260° erwärmtes Rohr destilliert, wobei gleichzeitig coaxial ein elektr. Strom von hoher Spannung angelegt wird. Die pharmakol. u. tox. Eigg. dieses Prod. unterscheiden sich von denen, die durch UV-Bestrahlung von **I** erhalten werden. Durch Behandeln mit organ. Lösungsmm. kann unverändertes **I** als unlösl. Rückstand entfernt werden. Das so erhaltene akt. Harz ist eine harte, spröde, niedrig schmelzende amorphe M. von blaßgelber Farbe, unlösl. in W., leicht lösl. in organ. Solventien, mit *Digitonin* nicht fällbar. Es hatte die antirachit. Wrkg. von 12—15 · 10⁶ I. E. *Vitamin D*_g. Die Absorptionsspektren ließen es als komplexe Mischung mehrerer Komponenten erkennen. Aus Pyridinlsg. konnte mit 3.5-Dinitrobenzoylchlorid ein Prod. erhalten werden, das in blaßgelben Blättchen mit einem Schmelzpunkt von 221—222° kristallisiert. Durch Alkali-hydrolyse entsteht eine Verb., die in feinen, weißen Nadeln krist., die bei 151—152° schmilzt u. durch das Absorptionsspektrum als *Neoergosterin* identifiziert wurde. Hieraus konnte das Acetat (F. lufttrocken 117—118°, vacuumtrocken 122,5 bis 123,5°) u. dessen 22.23-Dibromderiv. (182—183°) hergestellt werden. Nach Entfernen des Neoergosteryl-3.5-dinitrobenzoates konnten aus der Pyridinlsg. eine bei 123—124° schmelzende Substanz (*Steroid-B*) von nicht näher bekannter Zus. u. *Calciferyl-3.5-dinitrobenzoat* erhalten werden. Die Konstanten des letzteren waren: Kp. 149—150°, $[\alpha]_D^{29}$ 92,6°. Das hieraus durch Hydrolyse erhaltene Calciferol schmolz bei 116—117,5°, opt. Drehung $[\alpha]_D^{30} + 46^\circ$, hatte einen Extinktionskoeff. von $E_{1\text{cm}}^{1\%} = 490$ bei $\lambda = 265 \text{ m}\mu$, u. besaß über 40 · 10⁶ I. E. *Vitamin D*-Aktivität pro g. — 36 Literaturangaben. (J. biol. Chemistry 167. 581—92. 1947. Chicago, Nutr. Res. Laberr.) Loch. 3800

Carl Axel Wachtmeister und Karl Myrbäck, *Disulfide der Aneurinphosphorsäure-ester*. Aus synthet. Cocarboxylase u. aus Aneurinorthophosphat werden durch Oxydation mit J₂ Disulfide erhalten, aus denen ebenso wie aus manchen Preßhefeextrakten mit Phosphatase nur in Ggw. von Cystein (**I**) Aneurin (**II**) gebildet wird.

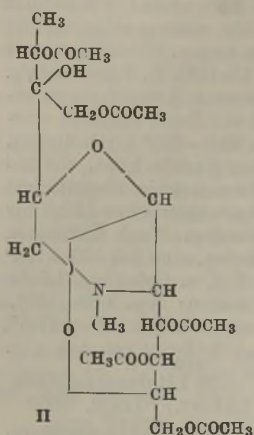
Versuche: *Cocarboxylase* (**III**), durch Erhitzen von 8 g **II**-Hydrochlorid in H₃PO₄ (vorher entwässert)-Na₂P₂O₇ auf 155°, 2maliges Fällen mit 25%ig. Phosphorwolframsäure u. fraktionierte Zers. mit 0,1nHCl in Aceton, krist. aus 0,1nHCl/A.; 0,92 g (Ausbeute). — *Aneurinorthophosphat* (**IV**) aus den Mutterlaugen vorst. Zers. mit weiterem Aceton u. Behandeln mit 0,1nHCl, krist. aus 0,1nHCl/A.; 1,4 g. *Disulfid*, hygroskop. Nadeln, a) aus 1,664 g **IV**-Hydrochlorid in 0,567nNaOH mit 22 cm³ 0,172nJ-NaJ-Lsg., Ansäuern mit HClO₄ u. Fällen mit Aceton, umkrist. aus W. mit Aceton; 1,21 g; oder b) aus 4 g **II**-Hydrochlorid mit H₃PO₄ (entwässert) bei 150°, Fällen der wss. Lsg. mit Aceton, Hydrolyse mit nH₂SO₄, Behandeln mit Ba(OH)₂, dann NaOH u. 0,174nJ-NaJ-Lsg. u. wie vorst.; 0,97 g. Mit Diastase werden aus 8,5 γ Disulfid nach 1, 8, 23 Std. 0, 0,5, 0,8 γ **II** (als Thiochrom) u. in Ggw. von **I** 0,7, 4,2, 6,2 γ **II** erhalten, sowie mit Hefephosphatase nach 1 bzw. 2,5 Std. ohne **I** 0, mit **I** 6,5 u. 6,4 γ **II** (berechnet 6,4). — **III-Disulfid** (unrein), aus 128 mg **III** mit NaOH u. 0,174nJ-NaJ-Lsg., Ansäuern mit HJO₄, Fällen mit Aceton u. Reinigen aus W. mit Aceton u. A.; 70 mg. Liefert mit Phosphatase ohne **I** 0,9 γ, mit **I** 3,0 γ **II** (berechnet 3,5 γ). (Ark. Kemi 24A. Nr. 8. 1—9. 1947.) F. J. MEYER. 3800

Antibiotica.

Herbert E. Carter, Y. H. Loo und P. S. Skell, *Streptomycin. Die Verknüpfung zwischen Streptidin und Streptobiosamin*. Zur Klärung der Verknüpfungsstelle von *Streptidin* (**I**) u. *Streptobiosamin* (**II**) werden **I** u. *Streptomycin* (**III**) mit Perjodat (**IV**) oxydiert. **I** verbrauchte 2 Mole **IV**; während der Rk. verschwand der positive *SAKAGUCHI*-Test, der *PAULY*-Test wurde positiv, wahrscheinlich infolge Bldg. eines Imidazolderiv. durch Ringschluß des entstandenen *Guanidoglutaraldehyds*. **III** zeigte nach **IV**-Einw. bei pH 5—6, 72 Std., positiven *SAKAGUCHI*-Test u. gab ein säurelabiles Abbauprod.; $[\alpha] + 74^\circ$, Zers. bei 265°. Durch Säureeinw. entstand **I**, Glyoxal u. eine Säure. **II** scheint in 5-Stellung von **I** zu stehen, da dann die für die **IV**-Oxydation notwendige 1.2-Glykolgruppierung fehlt, jedoch ist die Möglichkeit einer Verknüpfung von **I** u. **II** in 4-Stellung nicht ausgeschlossen. (J. biol. Chemistry 168. 401—02. 1947. Urbana, Univ. of Illinois, Noyes Labor. of Chem., Div. of Biochem.) K. MAIER. 3900

H. E. Stavely, O. Wintersteiner, J. Fried, H. L. White und M. Moore, *Streptomycin. 6. Mitt. Einige Derivate und Reaktionen von Dihydrostreptobiosamin*. (5. vgl. C. 1948. I. 707.) Bei Acetylierung von Dehydrostreptobiosamin (**I**)-Hydrochlorid mit Acetanhydrid + Pyridin entstehen 3 verschied. *Hexaacetate*. Die als α - u. β -Form bezeichneten **I**-Hexaacetate unterscheiden sich wahrscheinlich nur durch die ster. Anordnung am C₍₁₎ der Dihydrostreptosehälfte. Bei Hydrolyse mit sd. W. geben α - u. β -**I**-Hexaacetat unter Abspaltung der Acetylgruppe an C₍₁₎ in der Streptosehälfte amorphe Gemische

verschied. Pentaacetate. Das aus α -I-Hexaacetat entstehende amorphe Pentaacetat enthält jedoch krist. Anteile, die recht einheitlich zu sein scheinen u. wieder in guter Ausbeute zu α -I-Hexaacetat reacyliert werden können. Die Struktur des stark linksdrehenden γ -I-Hexaacetates ist noch nicht geklärt. Aus Äthylmercaptodihydrostreptobiosaminidpentaacetat, das durch Behandeln von I mit konz. HCl + C₂H₅SH u. anschließende Acetylierung erhalten wurde, kann durch HgCl₂ C₂H₅SH abgespalten werden, wobei ein Pentaacetat mit ähnlichen Eig. wie aus β -I-Hexaacetat erhalten wird, ein Beweis dafür, daß die an C₁₁ sitzende Acetylgruppe abgespalten wurde. I nimmt beim Hydrieren mit PtO₂/H₂ 1 Mol H₂ auf. Durch Acetylieren dieses Rk.-Prod. entsteht an Stelle des erwarteten Heptaacetyl-dihydrostreptobiosamins eine Verb. C₂₃H₂₀O₄N·(CH₃CO)₅·HCl·C₂H₅OH, die als Pentaacetylderiv. eines Tetrahydroanhydrostreptobiosaminhydrochlorids (II) bezeichnet wird, obschon einige Rkk. dieser Verb. mit der vorgeschlagenen Strukturformel nicht ganz in Einklang zu bringen sind. II kann auch direkt durch Hydrieren von Streptobiosaminhydrochlorid erhalten werden. Bei Acetolyse von α -Methylpentaacetyl-dihydrostreptobiosaminid mit Acetanhydrid + Eisessig + katalyt. Mengen H₂SO₄ wurden N-Methyl-L-glucosamin- α -pentaacetat u., aus den wss. Mutterlagen davon, auch das entsprechende β -Pentaacetat isoliert. Bei Vers., ein Acetoderiv. von Methyl-dihydrostreptobiosaminidhydrochlorid zu erhalten, wurde nach Acetylieren u. Chromatographieren ein (wohl dimeres) Rk.-Prod. C₄₂H₆₄O₂₁N₂ mit 2 Isopropyliden- u. 5 Acetylgruppen unbekannter Struktur erhalten.



Versuche (alle FF. korr.): Acetylierung von 4 g I (dargestellt nach FRIED u. Mitarbeitern, l. c.) durch Schütteln mit 8 ml Acetanhydrid + 2 ml Pyridin (3 Std.) u. 12 Std. stehenlassen bei 45°. Das eingedampfte Rk.-Prod. wird aus Bzl. an Al₂O₃ chromatographiert. Aus den Bzl.- u. Bzl. + Ae.(7:3)-Eluaten krist. auf Zusatz von Ae. α -I-Hexaacetat, C₁₃H₁₉O₉N(CH₃CO)₆, F. 143—144°, (Prismen aus Aceton + Ae. oder Äthylacetat + Hexan), [α]_D²³ -108° (c = 1,0; Chlf.); 0,8—1,0 g (Ausbeute). Zur Gewinnung der β - u. γ -Hexaacetate wurden 4,8 g I, 19 ml Acetanhydrid u. 38 ml Pyridin nach Auflösen unter Kühlung 46 Std. bei 4° stehengelassen. Das eingedampfte Rk.-Prod. wird in Chlf.-Lsg. nacheinander mit W., verd. HCl, NaHCO₃-Lsg. u. W. gewaschen, der Trockenrückstand (7,4 g) in 3,5 ml Äthylacetat gelöst u. 50 ml Ae. zugefügt. Nach Abtrennen von 2,17 g α -I-Hexaacetat wird der eingedampfte Rückstand aus Bzl. an Al₂O₃ adsorbiert u. dann nacheinander mit 1,5 Liter Bzl., 1,5 Liter Bzl. + Ae. (4:1), 1,2 Liter Bzl. + Ae. (1:1) u. 1,2 Liter Ae. in 150 ml Portionen extrahiert. Aus den ersten 3mal 150 ml Bzl. wird wenig Streptidinooctacetat isoliert. Die folgenden Bzl.- u. die folgenden 2mal 150 ml Bzl. + Ae. (4:1)-Fraktionen enthalten γ -I-Hexaacetat, C₁₃H₁₉O₉N(CH₃CO)₆, F. 135—136° (aus Äthylacetat + Ae.), [α]_D²³ -175° (c = 1,05; Chlf.); 0,344 g. — Aus dem folgenden 1mal 150 ml Bzl. + Ae.(4:1)-Eluat krist. aus Aceton + Ae. das mit wenig α -I-Hexaacetat (große Kristalle, die mechan. ausgelesen werden) vermischte β -I-Hexaacetat, C₁₃H₁₉O₉N·(CH₃·CO)₆, lange Nadeln, F. 105—107°, [α]_D²³ -36,2° (c = 1,10; Chlf.); 0,21 g. Aus den restlichen Eluaten nur β -I-Hexaacetat. — α -Pentaacetyl-dihydrostreptobiosamin (III), C₁₃H₂₀O₉N(CH₃CO)₅, F. 140—142° (aus Äthylacetat + Ae.), durch Erhitzen von 409 mg α -I-Hexaacetat mit 10 ml W. (2 Std.), [α]_D²⁴ -98° (c = 0,90; Chlf.); 199 mg. — Bei Hydrolyse von β -I-Hexaacetat (69 mg) durch W. (2 Std. Kochen) entstehen eine Verb. vom F. 136—138,5° (Prismenrosetten aus Äthylacetat + Ae.; 15 mg) u. eine Verb. vom F. 135—137° (mikr. Nadeln aus Äthylacetat + Ae.; 22 mg), die beide 4—0-Acetylgruppen enthalten. — Äthylmercaptopentaacetyl-dihydrostreptobiosaminid, C₁₅H₂₄O₉NS(CH₂CO)₅, F. 115—116° (aus Äthylacetat + Ae.), durch Schütteln von 1,4 g I-Hydrochlorid mit 1,5 ml Äthylmercaptan in 1,5 ml konz. HCl bei 0° (1 Std.) u. dann bei 20° (2,5 Std.), Eindampfen u. Acetylieren des Rückstandes mit Acetanhydrid (5 ml) + Pyridin (10 ml) bei 5° über Nacht. Die Aufarbeitung erfolgt durch Chromatographieren aus Bzl. an Al₂O₃; [α]_D -165° (c = 0,87; Chlf.); 0,95 g. Beim Erhitzen von 95 mg dieser Verb. in 2 ml 50%ig. wss. Aceton mit 205 mg Cd-Carbonat u. 44 mg HgCl₂ (40 Min.) entsteht III (23 mg, F. u. Misch-F.), aber mit geringerer opt. Drehung; [α]_D²⁴ -83° (c = 0,65; Chlf.). — Pentaacetyl-tetrahydroanhydrostreptobiosaminhydrochlorid (II), C₁₃H₂₀O₈N(CH₃CO)₅·HCl·C₂H₅OH, F. 154—155° (Zers., Prismen aus absol. A.), aus I-Hydrochlorid mit PtO₂/H₂ in W. u. Acetylieren des Red.-Prod. mit Acetanhydrid + Pyridin (1:1), [α]_D²⁶ +6,1° (c = 1,48; W.). Ein ident.

Prod. entsteht auf demselben Wege aus Streptobiosaminhydrochlorid. — *N-Methyl-L-glucosamin- α -pentaacetat*, C₁₇H₂₅O₁₀N, F. 155—157° (aus Aceton/Ae.), durch 22std. Stehenlassen von 213mg α -Methylpentaacetyl-dihydrostreptobiosaminid (IV) in 21ml einer Mischung aus 70ml Acetanhydrid, 30ml Eisessig u. 1,0 ml konz. H₂SO₄, [α]_D²⁰ -100°(c = 0,80; Chlf.); 148 mg. — *N-Methyl-L-glucosamin- β -pentaacetat*, C₁₇H₂₅O₁₀N, F. 151—152° (aus Äthylacetat + Ae.), aus 607mg IV durch Stehenlassen mit 60 ml obiger Acetolyse-Mischung wie vorst., Eingießen der Rk.-Mischung in 500 ml Eiswasser mit einer der H₂SO₄-Menge äquivalenten Ba(OH)₂-Menge, Zers. des Anhydrids durch Rühren bei 0°, Chlf.-Extraktion vorst. α -Isomeren, Eindampfen der wss. Mutterlauge, Abtrennen des darin enthaltenen *sulfoessigsäuren* Ba(C₂H₃O₅SBa) mit wenig Eiswasser, Acetylieren des Rückstandes u. Chromatographieren; 100 mg. — Bei Rk. von Methyl-dihydrostreptobiosaminidhydrochlorid (1,0 g) mit ZnCl₂ (20 g), Aceton (160 ml) u. Eisessig (20 ml) durch 5std. Erhitzen, Zugeben von 75 ml Pyridin am nächsten Tag, Filtrieren, Konzentrieren des Filtrates u. Acetylieren mit Acetanhydrid + Pyridin entsteht eine *Verb.* vom F. 289° (C₄₂H₆₄O₂₁N₂?, aus Bzl.-Hexan); 100 mg. (J. Amer. chem. Soc. 69. 2742—46. Nov. 1947. Squibb Inst. für med. Forschung, Abtlg. f. organ. Chemie.)

K. FABER. 3900

Fredrick A. Kuehl jr., Edwin H. Flynn, Fredrick W. Holly, Ralph Mozingo und Karl Folkers, *Streptomycesantibiotica*. 15. Mitt. *N-Methyl-L-glucosamin*. (14. vgl. C. 1948. I. 472.) *Methylstreptobiosaminidimethylacetalhydrochlorid* (I), ein Abbauprod. des *Streptomycins*, bildet bei der Hydrolyse mit konz. HCl ein Hexosamin, das in einem Pentaacetat, welches ein Gemisch der α - u. β -Formen darstellt, acetyliert werden kann. Durch wiederholte Kristallisation läßt sich aus diesem Gemisch ein linksdrehendes *Pentaacetat* (II) abtrennen, das jedoch mit besserer Ausbeute aus dem rohen Acetylierungsprod. durch Behandlung mit ZnCl₂ u. Acetanhydrid gewonnen werden kann. Hydrolyse von II mit verd. HCl ergibt ein *Hydrochlorid* (IIIa) der Formel C₇H₁₅O₅N · HCl, das eine *N-Methylgruppe* enthält u. dessen *freie Base* (III) ein *N-Acetylderiv.* bildet. Die Struktur von III als *N-Methyl-L-glucosamin* wurde folgendermaßen bewiesen: Das *Phenylsazan* (IV) aus IIIa wurde in ein *Phenylsotriazol* (V) übergeführt, dessen F. mit dem von Phenylsotriazol aus D-Glucose ident. war u. das dieselbe, jedoch entgegengesetzte Drehung wie letzteres aufwies. V ist somit *Phenyl-L-glucosotriazol*. Die Stellung der -NCH₃-Gruppe in III wurde durch Oxydation von III zur *N-Methyl-L-glucosaminsäure* (VI) bewiesen. (J. Amer. chem. Soc. 69. 3032—35. Dez. 1947. Rahway, N. J., Merck & Co., Inc.)

K. F. MÜLLER. 3900

R. L. M. Syngé und A. Tiselius, *Adsorptionsversuche mit Gramicidin und verwandten Stoffen*. Die Heterogenität des Tyrocidins. Vff. überprüfen das Adsorptionsverh. der Peptide *Gramicidin*, *Gramicidin S*, *Tyrosin* u. *Tyrocin* (I) unter Verwendung von Aktivkohle u. A. als Lösungsmittel. Während die erstgenannten Peptide keinerlei Anzeichen von Heterogenität erkennen ließen, wurden bei I 3 nichtkrist. Fraktionen mit verschied., näher beschriebenen Eigg. erhalten. Offensichtlich unterscheiden sich die 3 Fraktionen nur in ihrem Tyryptophangehalt. Diskussion über die Möglichkeit der Anwendung der Chromatographie zur Peptidanalyse. (Acta chem. scand. 1. 749—62. 1947. Uppsala, Schweden, Univ., Inst. of Biochem. and Physic. Chem.)

H. P. FIEDLER. 3900

Heinz Fraenkel-Conrat, Beatrice A. Brandon und Harold S. Olcott, *Die Reaktion von Formaldehyd mit Proteinen*. 4. Mitt. *Die Teilnahme der Indolgruppen*. *Gramicidin*. Vff. finden, daß *Gramicidin* (I) in alkal. Lsg. eine dem Tryptophangeh. äquivalente Menge Formaldehyd (II) bindet. In saurer Lsg. erfolgt die Rk. nur bei hoher Temp. u. stärkeren II-Konzentrationen. II addiert sich wahrscheinlich an den N des Indolringes als prim. Alkoholgruppe. Bei Säurehydrolyse wird II nur teilweise abgespalten; jedoch vollständig u. ohne Schädigung des I-Mol. durch starkes Alkali. Die Fähigkeit zur Farbldg. mit EHRLICH'S Reagens bzw. FOLINGSCHEN Phenolreagens wird durch Addition von II stark vermindert, jedoch durch starkes Alkali regeneriert. Die Tryptophangruppen des Proteins scheinen unter denselben Bedingungen u. in ähnlicher Art mit II zu reagieren wie I. Bei Zimmertemp. tritt bei pH 7—8 nur eine geringe Rk. ein, selbst bei hohen II-Konz., während bei pH 11 der Rk.-Ablauf selbst bei niedrigen II-Konz. rasch ist. — Alle 3-substituierten Indolderiv. einschließlich tryptophanreicher Proteine binden II in kochender 1n—20nH₂SO₄. Einfach 3-substituierte Indole binden 1 Mol. II bei Zimmertemp., sowohl in alkal. als auch in saurer Lösung. 2,3-Dimethylindol reagiert auch bei erhöhter Temp. unvollständig. 1,3-Dimethylindol reagiert nur in Säuren merklich u. liefert Methyleneis-1,3-dimethylindol. Reine Methylinderiv. werden von Skatol u. 2,3-Dimethylindol erhalten. 1,2-Dimethylindol-3-essigsäure reagiert nicht mit II. (J. biol. Chemistry 168. 99—118. 1947. Albany, Calif., Western Regional Res. Labor.)

NEHRING. 3900

Chester J. Cavallito und Fred K. Kirchner, *Der antibakterielle Bestandteil von Arctium minus*. 2. Mitt. Die Struktur eines ungesättigten Lactons. (1. vgl. C. 1946. II. 2264.) Vf. beschreiben die Unters. eines Antibioticum aus *Arctium minus*, das von ihnen isoliert worden ist (vgl. 1. Mitt.). Die Kryoskop. Mol.-Gew.-Best. in Dioxan ergab 335, entsprechend der Formel $(C_8H_4O)_8 = C_{64}H_{32}O_8$. Hydrierung mit PtO_2 ergab das Vorhandensein von 2 Doppelbindungen (davon 1 Carbonylgruppe). Derivv. wurden hergestellt mit Isopropylamin, wahrscheinlich $C_{21}H_{33}O_8N$, Mol.-Gew. in Dioxan 410; mit Benzylamin $C_{25}H_{35}O_6N$, F. 157° (aus *Hydrochlorid* $C_{25}H_{34}O_6NCl$, F. 233°); mit p-Nitrobenzoylchlorid $C_{32}H_{30}O_{12}N_2$, F. 145° (aus A.-Dioxan). p-Nitrobenzoylchloridderiv. der Benzylaminverb., $C_{46}H_{40}O_{15}N_4$; Benzylaminderiv. der p-Nitrobenzoylchloridverb., $C_{39}H_{39}O_{12}N_3$. Zn-Staubdest. ergab ein farbloses Öl der Zus. $(C_5H_8)_x$, n_D^{25} 1,5432, D_4^{25} 0,9825. Vgl. mit Protolichesterin- u. Lichesterinsäure lassen schließen, daß die Substanz einen Lactonring enthält, zu dessen CO-Gruppe eine Methylengruppe in konjugierter Stellung steht. (J. Amer. chem. Soc. 69. 3030—32. Dez. 1947. Rensselaer, N. Y., Sterling-Winthrop Res. Inst.) E. BECKER. 3900

Andere Naturstoffe.

Y.-R. Naves, *Untersuchungen über die flüchtigen Pflanzenstoffe*. 43. Mitt. Die Gegenwart von Nerolidol in den ätherischen Ölen der Papilionaceen. (42. vgl. C. 1946. I. 617.) Perubalsam wird allg. für eine pathol. Ausscheidung gehalten; der gleiche Baum gibt im gesunden Zustand ein äther. Öl, das kaum arom. Bestandteile enthält, dagegen etwa 80% I u. 2,5% III.

Versuche: Der Acetonextrakt aus *Myroxylon Pereirae* wurde mit W.-Dampf destilliert u. das äther. Öl mit 0,258% Ausbeute erhalten. D_4^{20} 0,9214; n_D^{20} 1,49440. Die Fraktionierung ergab aus 3,1 g Öl 2,0 g d-Nerolidol (I), $C_{15}H_{26}O$, $Kp_{-1,5}$ 112—114°; D_4^{20} 0,8798; n_D^{20} 1,48021; $[\alpha]_D^{20} +13,64^\circ$. — Cabreuaöl, D_4^{20} 0,8875; n_D^{20} 1,48322; $[\alpha]_D^{20} +8,34^\circ$, gab durch Fraktionierung 80% I, $Kp_{-1,5}$ 112—114°; D_4^{20} 0,8808; n_D^{20} 1,48114; $[\alpha]_D^{20} +13,32^\circ$; nach CrO_3 -Oxydation Farnesalsemicarbazon (II), $C_{16}H_{27}ON_3$, F. 135—136°. Die nach I übergelenden Fraktionen wurden durch Phthalisation getrennt u. nach Verseifung aus 20 g Essenz 0,5 g Alkohol erhalten, der durch Überführung in das 3-Nitrophthalat, F. 93,5—94° u. durch CrO_3 -Oxydation u. Bldg. von II, F. 134—135°, als Farnesal (III) identifiziert wurde. (Helv. chim. Acta 30. 275—77. 1/2. 1947. Vernier-Genf, L. Givaudan & Cie.) SPAETH. 3950

Y.-R. Naves, *Untersuchungen über die flüchtigen Pflanzenstoffe*. 44. Mitt. Die Gegenwart von Nerolidol in den ätherischen Ölen der Papilionaceen. (43. vgl. vorst. Ref.) Außer *Myroxylon Pereirae*, *Myrocarpus frondosus* u. *M. fastigiatus* enthält auch das äther. Öl aus brasilian. Rotholz, *Myrospermum erythroxylo*, einen hohen Anteil d-I. Während synthet. Nerolidol (I) u. d-I aus B (vgl. Vers.-Teil) fast nur aus der β -Form (Isopropylidenstruktur) bestehen, enthält d-I aus Cabreuaöl (A) auch die α -Form (Isopropenylstruktur), wie aus der Ozonolyse des zugehörigen Dihydroneerolidols (II) u. aus den RAMAN-Spektren hervorgeht. Die unerwartete Frequenz 1656 cm^{-1} wird auf eine bes. Lagerung von I zu einem pseudobicycl. Syst. zurückgeführt; damit könnten auch die Parachorabweichungen von den theoret. Werten bei I, II u. III erklärt werden, die an die OH-Gruppe gebunden sind, da bei IV diese Abweichungen nicht vorhanden sind. A enthält außer I etwa 4% andere Sesquiterpenalkohole, darunter ein Gemisch von tert. Alkoholen.

Versuche: Äther. Öl aus *Myrospermum erythroxylo* Allem., hellgelbe Fl. D_4^{20} 0,9046; n_D^{20} 1,48945; $[\alpha]_D^{20} +4,34^\circ$; Geh. an Alkoholen 64,5%; gab bei Fraktionierung aus 4 g Öl 2,4 g d-Nerolidol (I), $Kp_{-1,5}$ 115—116°; D_4^{20} 0,8806; n_D^{20} 1,48082; $[\alpha]_D^{20} +12,94^\circ$; daraus durch CrO_3 -Oxydation Farnesal, Semicarbazon, F. 133—133,5°. — d-I aus Cabreuaöl (A), $Kp_{-1,5}$ 113—114°; D_4^{20} 0,8782; n_D^{20} 1,48018; die Rotationsdispersion wird angegeben u. mit der von Linalool (V) verglichen. — dl-I aus Geranylacetone, $Kp_{-1,6}$ 114—114,5°; D_4^{20} 0,8784; n_D^{20} 1,48012. — Hexahydroneerolidol (III), $C_{15}H_{28}O$, durch Hydrierung von I aus A in Essigester mit PtO_2 während 195 Min., Kp_{-2} 117—117,5°; D_4^{20} 0,8381; n_D^{20} 1,44682; $[\alpha]_D^{20} +0,49^\circ$. Bei längerer Hydrierung entsteht Farnesal (IV), $C_{15}H_{32}$, $Kp_{-2,5}$ 83—83,5°; D_4^{20} 0,7707; n_D^{20} 1,43203; $[\alpha]_D^{20} -0,63^\circ$. — III aus I, das aus dem Öl der Blätter des bitteren Pomeranzenbaumes (B) stammte, $Kp_{-1,9}$ 116—116,5°; D_4^{20} 0,8383; n_D^{20} 1,44690; $[\alpha]_D^{20} +0,47^\circ$. — Dihydroneerolidol (II), $C_{15}H_{28}O$, durch Hydrierung von I aus A in A. mit RANEY-Ni bei n. Temp. während 60 Min., $Kp_{-1,5}$ 116 bis 117°; D_4^{20} 0,8714; n_D^{20} 1,47408; $[\alpha]_D^{20} +1,44^\circ$. II aus B, $[\alpha]_D^{20} +1,46^\circ$. — Dihydro-linalool (2,6-Dimethylocten-(2)-ol-(6)) wurde durch Hydrierung von V ($[\alpha]_D^{20} -21,46^\circ$) mit RANEY-Ni während 85 Min. bei Raumtemp. zum Vgl. dargestellt, $Kp_{-3,65}$; D_4^{20} 0,8551; n_D^{20} 1,45313; $[\alpha]_D^{20} -2,33^\circ$. — Dihydro-linalool (2,6-Dimethylocten-(7)-ol-(6)) durch Hydrierung von 2,6-Dimethyloctin-(7)-ol-(6) (aus C_2H_2 u. dem Na-Deriv. von Isohexyl-

methylketon) mit RANEY-Ni in A. während 88 Min. bei Raumtemp., $Kp_{2,4}$ 63°; D_{20}^{20} 0,8394; n_D^{20} 1,43980. — Die Ozonolyse nach DOÈUVRE (Bull. Soc. chim. France, Mém. [4] 45, [1929.] 140; [5] 3, [1936.] 613) wurde für d-I aus A, d-I aus B, dl-I, II, III u. die beiden vorst. Prodd. zur Best. des Anteils der $CH_2=C<$ -Bindung ausgeführt. — Die RAMAN-Spektren für d-I, dl-I, II, d-III, dl-III, IV u. V werden angegeben. — 35 g der nach I übergelassenen Fraktion, Kp_3 130—134°; D_{20}^{20} 0,9350—0,9417; n_D^{20} 1,4969 bis 1,4977; $[\alpha]_D^{20}$ —18,40 bis —26,80, wurden mit 30 g Phthalsäureanhydrid in Pyridin behandelt u. damit 12,5 g Alkohole abgetrennt, deren Hauptbestandteil *Farnesol*, $C_{15}H_{26}O$, war, Kp_4 135—136°; D_{20}^{20} 0,9000—0,8960; n_D^{20} 1,4931—1,4910; $[\alpha]_D^{20}$ —1,04 bis —0,35°; *Allophanat*, F. 78—79°. 19,3 g tert. Alkohole blieben zurück; davon wurden 10 g mit PtO_2 bei 60° in Essigester während 140 Min. hydriert, das Prod. über Al_2O_3 aus Cyclohexan chromatographiert u. 2,1 g *Tetrahydrobisabolol*, $C_{15}H_{30}O$, erhalten, $Kp_{2,2}$ 115 bis 116°; D_{20}^{20} 0,8694; n_D^{20} 1,45734; $[\alpha]_D^{20}$ +2,42°; ferner 1,7 g eines wachsartigen, fettigen Körpers, $C_{15}H_{28}O$, F. 123—125°; D_{20}^{20} 0,9059; n_D^{20} 1,46752. — Die durch Phthalisation gereinigten tert. Alkohole bestanden aus einer Mischung von mono- u. bicycl. Körpern, $C_{15}H_{28}O$, Kp_{15} 126—128°; D_{20}^{20} 0,9465—0,9470; n_D^{20} 1,49940—1,49966; $[\alpha]_D^{20}$ —34,80 bis —35,65°. — Die Ae.-Lsg. von 7 g der vorst. Mischung wurde mit HCl-Gas gesättigt, nach 48 Std. bei 0° der Ae. verdunstet u. 3,5 g *Bisabolenetrihydrochlorid*, $C_{15}H_{27}Cl_3$, erhalten, F. 79,5—80° (CH_3OH); $[\alpha]_D^{00}$. — 8 g der tert. Alkohole wurden mit 12 g Se während 20 Std. auf 240—280° in CO_2 -Atmosphäre erhitzt u. 4,3 g rohes γ -*Bisabolen* erhalten, $Kp_{1,5}$ 91—93°; D_{20}^{20} 0,8740—0,8713; n_D^{20} 1,4982—1,4960; ferner 1,6 g rohes *Cadalol*, Kp_2 110—112°; n_D^{20} 1,5641; *Styphnat*, F. 142—143°, das durch eine Spur eines *Azulens* blau gefärbt war. (Helv. chim. Acta 30, 278—86. 1/2. 1947.) SPAETH. 3950

Y.-R. Naves und G. R. Parry, Untersuchungen über die flüchtigen Pflanzenstoffe. 45. Mitt. Gegenwart von Jononen in dem Extrakt von *Boronia megastigma* Nees. (44. vgl. vorst. Ref.) Der Bzl.-Extrakt aus Blüten u. Blättern von *Boronia megastigma* Nees aus der Gegend von Melbourne enthält außer II ein Gemisch von Jononen, das zu ungefähr 5% aus III besteht, von dem 2/5 racemisiert sind.

Versuche: Von 180 g Extrakt wurden die in A. lösl. Teile bei 140° unter 30—35 mm mit W.-Dampf behandelt u. 23,8 g eines viscosen, grünlich gelben Destillates erhalten, D_{20}^{20} 0,9393; n_D^{20} 1,49497; $[\alpha]_D^{20}$ —1,12°. Durch Behandlung mit der 3fachen Menge absol. A. wurden 2,2 g *n-Heptakosan*, $C_{27}H_{56}$, abgetrennt, F. 58—59° (Aceton). Die in A. lösl. Fraktion wurde in der Kälte mit 5%ig. NaOH behandelt u. gab 0,6 g Phenole mit starkem Geruch nach *Eugenol* (II). *Dinitrophenyläther*, F. 115—115,5°. — Aus der neutralen Fraktion wurden nach Dest., Kp_3 100—120°, die *Semicarbazone*, $C_{14}H_{23}ON_3$, dargestellt, F. 132—136°; $[\alpha]_D^{20}$ +26,43° ($c = 4$; Bzl.), deren mehrfache fraktionierte Kristallisation aus 60%ig. CH_3OH u. 95%ig. A. 2 g *I-Semicarbazon* gab, F. 149°; daraus β -*Jonon* (I), $Kp_{3,1}$ 100—103°; D_{20}^{20} 0,945; n_D^{20} 1,51973. *2,4-Dinitrophenylhydrazon*, $C_{18}H_{24}O_4N_4$, F. 128,5—129°. Außerdem wurden 0,25 g *III-Semicarbazon* erhalten, F. 140, bis 141°; $[\alpha]_D^{20}$ +270° ($c = 4$; Bzl.); daraus 0,10 g α -*Jonon* (III), $Kp_{3,8}$ 100°; D_{20}^{20} 0,930; n_D^{20} 1,4984; $[\alpha]_D^{20}$ +244 \pm 6°, wobei es sich um eine Mischung der d- u. dl-Form handelte. Die Isomerisation mit $NaOC_2H_5$ gab I. (Helv. chim. Acta 30, 419—22. 1/2. 1947.) SPAETH. 3950

Y.-R. Naves, Untersuchungen über die flüchtigen Pflanzenstoffe. 46. Mitt. Über die Spaltung von dl- α -Jonon. (45. vgl. vorst. Ref.) Zur Spaltung von rac. α -Jonon (I) eignet sich das sog. *l-Menthylhydrazid* (*Menthylaminocarbaminat*, *Menthylhydrazidocarbonat*). Das Deriv. von d-I ist in A. bei Zimmertemp. weniger lösl. als das Diastereoisomere; bei der Hydrolyse mit Säuren tritt allerdings immer eine gewisse Isomerisierung zu β -Jonon ein, die eine Reinigung über Deriv., die sich bei der Hydrolyse unter milden Bedingungen nicht isomerisieren, erforderlich macht. Der Geruch von d-I, l-I u. dl-I ist in der Nuance gleich, doch ist die Geruchsintensität bei letzterem stärker; während bei den akt. Formen noch $15 \cdot 10^{12}$ Moll. je cm^3 wahrgenommen werden, genügen bei dl-I $12 \cdot 10^{11}$. Eine Erklärung für diese Tatsache kann noch nicht gegeben werden.

Versuche (alle FF. kor.): Zur Spaltung wurde *l-Menthylaminocarbaminat* (II) nach WOODWARD (vgl. C. 1941. II. 482) benutzt, F. 101,5—102°; $[\alpha]_D^{20}$ —80,6° ($c = 2,5$; A.). — *l-Menthyljonylidaminocarbaminat* (III), $C_{24}H_{40}O_2N_2$. Aus 400 g I u. 450 g II in Prod. erhalten, F. 170—175,5°, das durch fraktionierte Kristallisation aus A. u. dann Bzn. 85 g d-III, weiche verfilzte Nadeln, u. 93 g l-III, feine harte Kristalle, $[\alpha]_D^{20}$ —352,8°, gab. Die Hydrolyse von d-III durch Kochen mit Phthalsäureanhydrid u. W. u. Einleiten von W.-Dampf gab ein Gemisch von Jononen mit 89,3% Ausbeute, $Kp_{2,2}$ 88—89°; D_{20}^{20} 0,9299; n_D^{20} 1,49904; $[\alpha]_D^{20}$ +378,7°, in dem durch Messung der UV-Absorption in A. die Ggw. von β -Jonon nachgewiesen wurde. — d-I-Semicarbazon (IV), $C_{14}H_{23}ON_3$, F. 157 bis 157,5° (60%ig. CH_3OH ; A.); $[\alpha]_D^{20}$ +433°. *4-Phenylsemicarbazon*, $C_{20}H_{27}ON_3$, F. 181

bei 181,5⁰ (CH₃OH); [α]_D²⁰ +344,5⁰. 2,4-Dinitrophenylhydrazon, C₁₉H₂₄O₄N₄, orangefarbige Kristalle, F. 132,5—133⁰. *p*-Bromphenylhydrazon, C₁₀H₂₅N₂Br, blaßrosa Kristalle, F. 172—172,5⁰ (Bzl.—CH₃OH); [α]_D²⁰ +390⁰. — Durch Hydrolyse von IV in Pentan durch Schütteln mit 0,5nH₂SO₄ wurde reines d-I erhalten, Kp._{1,19} 86—87⁰; D.₄²⁰ 0,9288; n_D²⁰ 1,49705; [α]_D²⁰ +401⁰. — l-I, Kp.₂ 87—88⁰; D.₄²⁰ 0,9289; n_D²⁰ 1,49725; [α]_D²⁰ —408⁰. — Dihydro-l-α-jonon, durch Hydrierung von l-I bei 20⁰ in A. mit RANEY-Ni. Semicarbazon, C₁₄H₂₅ON₃, F. 152,5—153⁰ (CH₃OH); [α]_D²⁰ —100,8⁰ (c = 4; Chlf.). 2,4-Dinitrophenylhydrazon, C₁₉H₂₆O₄N₄, F. 84,5—85⁰ (CH₃OH); [α]_D²⁰ —113⁰ (c = 4; Bzl.). — Tetrahydro-l-α-jonon, durch Hydrierung von l-I in Essigester bei 60⁰ in Ggw. von PtO₂. Semicarbazon, C₁₄H₂₇ON₃, F. 183,5—184⁰ (CH₃OH); [α]_D²⁰ —14,75⁰ (c = 4; Chlf.). 2,4-Dinitrophenylhydrazon, C₁₉H₂₈O₄N₄, hellgelbes Pulver, F. 114—114,5⁰ (CH₃OH); [α]_D²⁰ —9,5⁰ (c = 4; Bzl.). (H.lv. chim. Acta 30. 769—74. 30/4. 1947.) SPAETH. 3950

Yves-René Naves, Untersuchungen über die flüchtigen Pflanzenstoffe. 47. Mitt. Über die Berechnung der Alkohole in den ätherischen Ölen durch „Pyridinacetylierung“. (46. vgl. vorst. Ref.) Vf. gibt einen Überblick über die Arbeiten auf dem Gebiet der Acetylierung von Alkoholen in Ggw. von Pyridin nach der ursprünglich von VERLEY u. BÖLSING [1900] vorgeschlagenen u. dann vielfach abgewandelten Meth. u. gibt ein durch Reihenvers. ausprobiertes Verf. an, das sich bes. für äther. Öle eignet. Die prim. Alkohole werden bei diesem Verf. fast quantitativ acetyliert, sek. nur teilweise; die Acetylierung der tert. Alkohole wird durch die Ggw. N-haltiger Basen (an Stelle von Pyridin können auch *γ*-Collidin, Chinolin, Dimethylanilin oder Triisobutylamin verwendet werden) verlangsamt, dagegen wird die Bldg. von Acetylderiv. aus gewissen Aldehyden wie Citral u. Citronellal beschleunigt, außerdem wird die Rk. durch die Ggw. von Phenolen oder freien Fettsäuren gestört, so daß die Anwendungsmöglichkeiten geringer sind als bei der Phthalisation in Pyridin.

Versuche: Es werden Acetylierungsverss. mit zahlreichen prim., sek. u. tert. Alkoholen ohne u. in Ggw. von N-haltigen Basen beschrieben, Einzelheiten vgl. Original. Es wird das nachst. Verf. für die Acetylierung empfohlen: In eine schmale Ampulle aus dünnem neutralem Glas (Inhalt 2,5—3 cm³) in Flaschenform werden etwa 0,03 Mol A. eingewogen, 0,6 cm³ einer Mischung aus 100 Teilen Acetanhydrid u. 3 Teilen N-haltiger Base zugefügt u. die zugeschmolzene Ampulle nach Wägung zugleich mit einer Blindprobe 1 Std. in sd. W. erhitzt. Die Ampullen werden unter kaltem W. in einem Titrierkolben geöffnet u. die Lsgg. nach 3 Min. mit 0,5n Alkali gegen Thymolphthalein (oder Phenolphthalein, o-Kresolphthalein oder C-6-B-Blau) neutralisiert. (Helv. chim. Acta 30. 796—800. 30/4. 1947.) SPAETH. 3950

Y.-R. Naves, O. Schwarzkopf und A. D. Lewis, Untersuchungen über die flüchtigen Pflanzenstoffe. 48. Mitt. Über die Epoxyde der Jonone. (47. vgl. vorst. Ref.) Vff. stellten einige Epoxyde von Jononen etwa gleichzeitig mit KARRER u. STÜRZINGER (C. 1946. I. 600), doch mit besseren Ausbeuten her.

Versuche: 2,3-Epoxy-β-jonon, C₁₃H₂₀O₂. β-Jonon wurde bei 0⁰ in eine Lsg. von Perbenzoesäure in Chlf., die 0,0384 Mol/100 cm³ enthält, eingetragen; nach Stehenlassen 72 Std. bei 4⁰, Waschen mit 10%ig. NaOH, Entfernung des Chlf. u. Rektifikation 86% (Ausbeute); F. 46—48⁰; n_D²⁵ 1,4870. — 3,4-Epoxy-α-jonon, C₁₃H₂₀O₂, wie vorst.; 96,5%; blaßgelbe Fl., die bei tiefer Temp. glasig wird, Kp._{2,7} 113—114⁰; D.₂₀ 0,9954; n_D²⁰ 1,49032. — 3,4-Epoxymethyl-α-jonon, C₁₄H₂₂O₂, wurde mit Monoperphthalsäure (Org. Syntheses 20. [1940.] 70) in Ae. dargestellt; 60%; blaßgelbe Fl., Kp._{2,2} 121—122⁰; D.₂₀ 0,9929; n_D²⁰ 1,49504. — Die Absorptionsspektren der 3 dargestellten Epoxyde im UV werden graph. dargestellt. (Helv. chim. Acta 30. 880—82. 30/4. 1947.)

SPAETH. 3950

Y.-R. Naves und U. Korpi, Untersuchungen über die flüchtigen Pflanzenstoffe. 49. Mitt. Über die Polymorphie von Oxalsäure-dl-menthylester. (48. vgl. vorst. Ref.) I konnte in II u. III zerlegt werden, die sich in ihrer Löslichkeit u. durch ihre Kristallformen sowie die FF. voneinander unterscheiden. Beide sind opt. inakt. u. monomolekular. II u. III bleiben beim Erwärmen auf 200⁰ unverändert; beim Animpfen einer Lsg. von II mit III kristallisiert nur II aus, u. umgekehrt. Durch Verseifung von II u. III erhält man dasselbe IV u. durch Wiederveresterung daraus II u. III in gleicher Menge; dem ein Pseudoeutektikum entspricht. Die Löslichkeit von Mischungen von gleichen Teilen II u. III in CH₃OH ist größer als die von II oder III allein, es scheint sich hier um eine 3. Form zu handeln, die in festem Zustand der Assoziation zweier Moll. entsprechen könnte. Die UV-Absorptionsspektren sind wenig charakteristisch. Der Dimorphismus könnte auf die Existenz von *cis*- u. *trans*-Oxalsäure zurückgeführt werden.

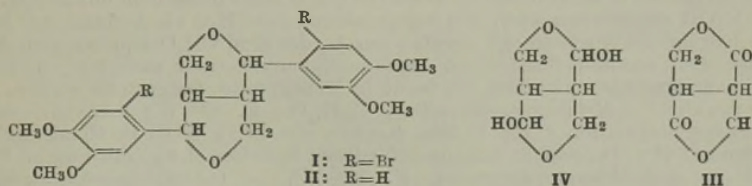
Versuche: Oxalsäure-dl-menthylester (I). 30 g dl-Menthol, 12 g Oxalsäuredihydrat u. 30 cm³ Bzl. wurden 12 Std. unter Rückfluß erwärmt, das Bzl. abdestilliert u. das Prod. mit W. u. CH₃OH bei 0⁰ gewaschen, abfiltriert u. getrocknet, F. 88—88,5⁰. Durch

Kristallisation aus CH₃OH stieg der F. weiter an. — Isolierung von α -Oxalsäure-*dl*-menthylester (II) u. β -Oxalsäure-*dl*-menthylester (III). Durch Kristallisation aus Essigester u. Auslesen oder durch Sieben wurden aus 32 g I 11,5 g II, rhomboedr. Tafeln von 0,4 mm mittlerer Dicke u. 3 mm Länge, F. 108,5—109°, sowie 10,4 g III, prismat. Nadeln von 2—3 mm Länge, F. 106,5—107°, erhalten. Die Analyse stimmt in beiden Fällen auf C₂₂H₃₀O₄, ebenso die Mol.-Gew.-Best. u. die VZ. Durch Verseifung von II u. III wurde in beiden Fällen *dl*-Menthol (IV) erhalten, das zu *dl*-Menthon oxydiert werden konnte. — 3 g IV aus II oder III wurden wieder verestert u. übereinstimmend I vom F. 88—88,5° erhalten. — Die Absorptionsspektren werden graph. dargestellt. (Helv. chim. Acta 30. 1219—23. 1/8. 1947.) SPAETH. 3950

G. A. Vassiliev, *Über die Decarboxylierung der Harzsäuren*. 1. Mitt. Am Beispiel des Kolophoniums aus Kiefern wird gezeigt, daß die Decarboxylierung von Harzsäuren beim Erwärmen mit oder ohne ZnCl₂ als Katalysator nacheinander die folgenden Vorgänge erkennen läßt: Dehydratation, Mol.-Umlagerung, Auftreten von äther. Ölen, Entw. von CO₂, Entw. von CO, Polymerisation. Die als 1. Rk. auftretende Dehydratation beweist, daß die Säure selbst W. abgibt. (Bull. Soc. chim. France, Mém. [5] 14. 1080—87. Nov./Dez. 1947. École Normale Supérieure, Labor. de Chimie; Société Vitex, Labor. des résineux.) WESLY. 3950

F. W. Klingstedt, *Pyrolyse von Harzsäure*. Um den durch Pyrolyse bewirkten Zerfall von *Abietinsäure* (I) zu klären, wurden während des Krieges im Holzchem. Inst. der Akad. Åbo Reihenvers. bei 300—340° ohne u. mit 10 Kontaktsubstanzen wie Fe-, Ni-, Mn- u. Cu-Oxalat sowie Cu- u. MnCl₂, MnSO₄, Al(OH)₃ u. Al₂O₃ ausgeführt. Hierbei wurde die durch Decarboxylierung gebildete Menge an CO₂ u. CO best., die bes. groß bei FeC₂O₄, NiC₂O₄ u. MnCl₂ war. (Svensk Papperstidn. 50. Nr. 11B. Festschrift tillägnad Erik Hägglund. 127—29. 1947.) BORCHERS. 3950

Holger Erdtman und Jarl Gripenberg, *Die Konstitution der Harzphenole und ihre biogenetischen Zusammenhänge*. 10. Mitt. Herausspaltung des „Mittelstückes“ des Pinoresinols. (9. vgl. GRIPENBERG, Suomen Kemistilehti 19B. [1946.] 138; 11. vgl. C. 1948. E. 2384.) *Dibrompinoresinoldimethyläther* (I), der leicht beim Bromieren von Pinoresinoldimethyläther (II) gebildet wird, geht bei der energ. Oxydation mit HNO₃ glatt u. ohne Änderung der Konfiguration in das opt.-akt. *Dilacton* III über. Seine Bldg. erfolgt über das *Dihalbacetal* IV, dessen Entstehung mit der von Benzaldehyd aus 2.4.5.2'-4'.5'-Hexamethoxytriphenylmethan (vgl. Svensk kem. Tidskr. 50. [1938.] 68) vergleichbar ist. Bei der analogen Spaltung von *dl*-Eudesmin wurde das entsprechende inakt. Dilacton gebildet, dessen Konst. bekannt ist. Damit ist die für II angenommene u. in der



9. Mitt. (l. c.) gestützte Konst. erneut bestätigt worden. *Lacton* III, C₆H₆O₄, F. 160 bis 161°, durch Verreiben von I mit HNO₃ (D. 1,41), Fällen der erhaltenen Lsg. mit W., Neutralisieren des nach dem Abtrennen von 5-Brom-4-nitroveratrol erhaltenen Filtrats mit NaHCO₃, Extrahieren des Verdampfungsrückstandes mit Ae. im Soxhlet u. Auskochen des aus der äther. Lsg. erhaltenen, in W. gelösten u. durch Eindampfen wieder gewonnenen Prod. mit Bzl.; aus der benzol. Lsg. u. aus A. Kristallschuppen; [α]_D²¹ +206° (in W.); 65%. — *dl*-Bisoxymethylbernsteinsäuredilacton (III), F. 136—137° bzw. 137—138°, durch analogen Abbau von *dl*-Dibromedesmin oder nach MICHAEL u. ROSS (J. Amer. chem. Soc. 55. [1933.] 3693), aus Äthantetracarbonsäure u. Formaldehyd u. Dicarboxylieren der erhaltenen Lactonsäure durch Erhitzen im Vakuum, aus Bzl. u. A. prismat. Nadeln; Misch-F. 137—138°. (Acta chem. scand. 1. 71—75. 1947. Stockholm, Schweden, TH, Organ.-Chem. Inst.) GOLD. 3950

A. v. Wacek und K. Kratzl, *Modellversuche zum Ligninproblem*. In Fortsetzung früherer Arbeiten (C. 1944. II. 532; C. 1945. II. 1498) werden 54 Modellsubstanzen des Typs des *Phenylpropans* verschied. Rkk. ausgesetzt u. die gebildeten Prodd. zur Deutung der Ligninstruktur verwendet. Es werden seitenketten- u. kernsubstituierte *Phenylpropanderiv.* (I) untersucht, sowie der Einfl. der Stellung der p-ständigen OH-Gruppe u. der Sulfogruppe festgestellt. Ferner werden die Ergebnisse einer Sulfitkochen von I u. *Chalkonen* besprochen u. die Ergebnisse in 6 Tabellen wiedergegeben.

— Über die Oxydationsvers. läßt sich zusammenfassend sagen: Bei nicht substituierten Kernen, bei kernbenachbarter Sulfo-Gruppe oder bei Ggw. einer Doppelbindung bleibt eine gesätt. Seitenkette unangegriffen. Eine in Konjugation zur Doppelbindung befindliche Carbonyl-Gruppe bewirkt weitgehende Oxydation, auch wenn statt der Doppelbindung eine kernbenachbarte Sulfo-Gruppe vorhanden ist; bei Carboxylgruppen tritt jedoch keine Aboxydation der Seitenkette ein. Das Gleiche ist der Fall bei zum Kern β -ständigen Carbonylgruppen, auch bei zusätzlichen kernbenachbarten Sulfo-Gruppen. Die Oxydierbarkeit ist stark gesteigert bei zusätzlichen kernbenachbarten OH-Gruppen, bei solchen allein u. in allen Fällen von kernbenachbarten Carbonylgruppen. Verätherte Phenolgruppen sind auf die Seitenkette von geringem Einfl.; hingegen ist eine freie p -ständige Phenolgruppe, selbst für gesätt. Seitenketten oxydationssteigernd. Eine Sulfo-Gruppe in der Seitenkette ist von geringem Einfl. außer bei der α -Guajacyl-aceton- α -sulfonsäure. — Die Oxydation der Seitenkette setzt beim endständigen C-Atom ein, worauf unter stufenweiser Decarboxylierung aus den zuerst gebildeten Ketsäuren schließlich die Aldehyde entstehen. — Bei der Sulfidkochen tritt die Sulfo-Gruppe im allg. an die Stelle der aliph. OH-Gruppe, wenn diese in α -Stellung zum Phenylkern steht. — Eine isolierte Doppelbindung addiert SO_2 prakt. nicht; ist eine Carbonylgruppe in Konjugation, tritt quantitative Anlagerung in Nachbarstellung zum Kern ein; sie vollzieht sich am besten bei 100° mit reinem NaHSO_3 . (Österr. Chemiker-Ztg. 48, 36—40. Jan./Febr. 1947. Wien, Univ., I. Chem. Labor., Organ. Abt. u. Abt. für Chemie des Holzes.)

ROTTER. 3950

Karl Freudenberg, *Die Herkunft des Formaldehyds aus dem Lignin*. Es wird untersucht, ob der mit Säuren u. Alkalien aus Lignin abspaltbare CH_2O arom. Methylendioxygruppen (Piperonylverb.) oder endständigem (freiem oder veräthertem) Carbinol entstammt. Es wird wahrscheinlich gemacht, daß der CH_2O vor allem aus solchen 1-Phenylpropanolen-(3) abgespalten wird, die in der Seitenkette 2 weitere Hydroxylgruppen oder in Nachbarschaft zum Benzolkern einen Carbonylsauerstoff tragen. Für diese Annahme sprechen folgende Gründe: 1) Lignin verliert durch verd. Alkali bei 100° die Fähigkeit, mit Säuren CH_2O abzuspalten, beim Kochen von Lignin mit verd. Alkali dest. 2—3% CH_2O über. Ein solches Verh. wird bei Methylendioxyverb. nicht gefunden, dagegen spalten verschied. Alkohole der vorst. genannten Art CH_2O ab. 2) Methyliertes Lignin liefert beim Erwärmen mit Mineralsäure oder Alkali nur sehr wenig CH_2O , während Methylendioxygruppen durch die Methylierung benachbarter oder entfernter Hydroxylgruppen nicht stabilisiert werden. 3) Bei der Oxydation von Lignin werden keine Piperonylverb. gebildet. — Es wird eine Reihe von Modellsubstanzen dargestellt u. untersucht, ob u. wieviel CH_2O beim Behandeln mit 28%ig. Säure oder 2nNaOH abgespalten wird. Bei der Erfassung des CH_2O als Acridan (mit heißem Anilin) beträgt die Ausbeute an Acridan nur $\frac{1}{6}$ der dem CH_2O äquivalenten Menge, da neben dem acridanliefernden o,o' -Diaminodiphenylmethan auch p,p' - u. p,o' -Diaminodiphenylmethan entstehen, die beide in Nebenprod. festgestellt werden.

Versuche: *ω -Methoxypropiovanillon*, $\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{O}_4$, F. 63° (Cyclohexan), aus 2 g ω -Acetoxypipiovanillon durch 15 Min. Kochen mit 0,95 g KOH in 10 ml Methanol, Abkühlen auf 0° u. Behandeln des abgeschiedenen K-Salzes (1,4 g) mit Säure. Daraus mit CH_2N_2 *ω -Methoxypropioveratron*, F. 70 — 71° . — *ω -Oxypropiovanillondiacetat*, $\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{O}_6$, F. 62° (Isoamyläther), durch 4std. Erhitzen von 2,3 g ω -Chlorpropiovanillon mit 1 g K-Acetat in Acetanhydrid auf 100° . — *ω -Phenoxypropioveratron*, $\text{C}_{17}\text{H}_{18}\text{O}_4$, F. 112° (Methanol oder Isopropanol), durch 10 Min. Erhitzen von 2,3 g ω -Chlorpropioveratron mit 4 g Th-Phenolat in 50 cm^3 Bzl.; 0,8 g (Ausbeute). — *β -Phenoxyäthylveratrylcarbinol*, $\text{C}_{17}\text{H}_{20}\text{O}_4$, F. 72 — 73° (Methanol), durch Red. vorst. Verb. nach MEERWEIN. *Acetat*, $\text{C}_{19}\text{H}_{22}\text{O}_5$, F. 65° (A.). — *Veratrylglykoldiacetat*, $\text{C}_{14}\text{H}_{18}\text{O}_6$, Kp. $<1,5$ 175° , durch Hydrieren von Veratrylcarbinol in A. in Ggw. von PdO_2 u. Acetylieren des Glykols. Daraus *Veratrylglykol*, $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_4$, F. 83° (Chlf. + CCl_4), durch Verseifung mit alkoh. KOH. — [*Tetraacetylglucosidogajacyl*]-vinylketon, $\text{C}_{24}\text{H}_{28}\text{O}_{12}$, F. $147,5^\circ$ (A.), zu einer Lsg. von $3,2\text{ g}$ ω -Acetoxypipiovanillon in 10 cm^3 W. + $0,75\text{ g}$ KOH gibt man bei 0° die Lsg. von $8,3\text{ g}$ Acetobromglucose in 10 cm^3 Aceton, schüttelt mehrere Std. bei 20° , neutralisiert mit Eisessig, dampft Aceton im Vakuum ab u. verd. mit W.; $[\alpha]_D^{20}$ $-38,0^\circ$ (Chlf.); $1,4\text{ g}$. Mit Säure kein CH_2O . — *3-Acetoxy-2-oxo-1-phenyl-1-phenoxypropan*, $\text{C}_{17}\text{H}_{16}\text{O}_4$, F. 137° (Methanol), Kp. 160 — 165° , aus 10 g Mandelsäurechloridphenyläther wird das Diazoketon (F. 76°) dargestellt, dieses wird in 25 cm^3 Eisessig von 60° eingetragen; $7,7\text{ g}$. Mit Alkali kein, mit Säure etwa 1% CH_2O . — *Phenylglycerin- α -phenyläther*, $\text{C}_{15}\text{H}_{16}\text{O}_3$, F. 100° (PAe.), Kp. 15 190° , durch Red. vorst. Verb. nach MEERWEIN. CH_2O -Bldg. wie bei vorst. Verbindung. *Trityläther*, $\text{C}_{34}\text{H}_{30}\text{O}_3$, F. 149 — 150° (A.). — *1-Veratrylpropylen-glykol-(1,2)*, aus Veratrylmethylcarbinylacetat durch Hydrierung in Ggw. von PdO_2 u. nachfolgende Verseifung. Mit 28%ig. H_2SO_4 kein CH_2O . — *Mandelsäurephenyläther*

dimethylamid, C₁₆H₁₇O₂N, F. 125,5° (Methanol), aus Mandelsäurephenyläther mit SOCl₂, 3 Std. bei 60°, Abdestillieren im Vakuum, Vermischen mit einer Lsg. von Dimethylamin in Bzl. u. Aufkochen. — *1-Phenoxy-2-oxo-1-phenylpropan*, Kp. < 0,4 118—124°, man läßt die Lsg. von 5,4 g vorst. Dimethylamids in 50 cm³ Bzl. in die Lsg. von 1,5 g Mg in 9 g CH₂J u. 100 cm³ Ae. eintropfen u. kocht 5 Stunden. *2,4-Dinitrophenylhydrazon*, C₂₁H₁₈O₆N₂, F. 121,5° (Methanol). — *2-Oxy-1-phenoxy-1-phenylpropan*, C₁₅H₁₆O₂, F. 111°, aus vorst. Verb. nach MEERWEIN, aus W. Nadeln. — Nach bekannten Verff. wurden die folgenden Verbb. dargestellt u. auf ihr Verh. bzgl. CH₂O-Abspaltung beim Behandeln mit Säure oder Alkali untersucht. In Klammern % CH₂O beim Behandeln mit Säure bzw. Alkali. *Saligenindimethyläther* (0,3; —). *p-Vanillylalkohol* (2,2; —). *o-Vanillylalkohol* (2,5; —). *Veratrylalkohol* (1,0; —). *p-Oxymesitylalkohol* (6,5; —). *o-Oxymesitylalkohol* (4,7; —). *o-Oxymesitylalkoholdimethyläther* (0,1; —). *p-Kresoldialkohol* (4,95; —). *Eugenotinalkohol* (2,1; —). *Salireton* (2,4; —). *o-Oximesityläther* (Spuren; —). *Methylendiguajacol* (0,3; —). *Zimtalkohol* (2,0; —). *Cinnamylformiat* (1,1; —). *Dimethyläther* (0,15; —). *Phenylglycerin* (2,8; Spur.). *Cinnolyglykol* (0,3; —). *Oxyd des Vinylphenylketons* (0,3; —). [*1,2-Dibromäthyl*]-phenylketon (—; 0,2). *α-Oxymethylbenzoin* (3,15; —). *Dimethoxybenzylchloromethylketon* (—; —). *Dimethoxyzimtalkohol* (0,5; —). *ω-Chlorpropioveratron* (—; 2,7). *ω-Oxypropioveratron* (1,0; 3,7). *Oxyd des Veratrylvinylketons* (1,0; —). *1-Oxo-1-Veratrylpropionaldehyd* (—; —). *Coniferin* (0,15; —). *Polymerer Coniferylalkohol* (Spur; —). *Olivil* (—; —). *Pinoresinol* (—; —). *Pentaacetylconiferinoxid* (1,1; —). *ω-Chlorpropiovanillon* (—; 2,5). *ω-Acetoxypropiovanillon* (—; 2,5). (Chem. Ber. 80. 149—58. März 1947. Heidelberg, Univ., Chem. Inst.)

FESTL. 3950

Bror Holmberg, *Espenholzer und Mercaptosäuren. Ligninuntersuchungen*. 17. Mitt. (16. vgl. Ark. Kem., Mineralog. Geol., Ser. A 21A. [1945.] Nr. 10; 18. vgl. C. 1947. E. 1388.) Das Holz der gewöhnlichen diploiden Espe enthält 23%, das der triploiden Gigasespe nur 20—21% Lignin; die Zus. der Lignine ist jedoch die gleiche. Extrahiert man die beiden Hölzer unter verschied. Bedingungen mit Thioglykolsäure oder Thiohydracrylsäure, so erhält man in etwa 70%ig. Ausbeute *Ligninthioglykolsäure* bzw. *Ligninthiohydracrylsäure*, wobei die Ausbeuten aus dem Holz der diploiden Espe niedriger sind als die aus dem Holz der Gigasespe. Thiohydracrylsäure wirkt intensiver auf das Holz ein als Thioglykolsäure; sie liefert daher höhere Ausbeuten u. leichter lösliche Verbindungen. — Espenholz enthält die verschiedensten Lignintypen; diejenigen mit dem höchsten Methoxygehalt werden am leichtesten durch Mercaptosäuren angegriffen u. gelöst. (Ark. Kem., Mineralog. Geol., Ser. A 24A. Nr. 29. 1—11. 1947. Stockholm, Nobelinst. der Kgl. Akademie der Wissenschaften, Abt. f. org. Chem.)

WALTER SIMON. 3950

Ira L. Clark, J. R. Hicks und E. E. Harris, *Extrakte aus Douglastannenholz und Douglastannen-Ligninrückständen*. Wachsähnliche braune u. schwarze Prodd. konnten durch Extraktion von Lignin mit Bzn. oder Aceton erhalten werden. Das verwendete Lignin war ein Rückstand vom MADISON-Holzzuckerprozeß, bei dem Sägemühlenabfälle von Douglastannenholz mit 0,5%ig. H₂SO₄ behandelt werden. Die Extraktion von trockenem Lignin mit Bzn. gab 3,9% Extraktstoffe, mit Aceton wurden auf gleiche Weise 7,1% erhalten, wovon 3,6% (auf trockenes Lignin bezogen) Bzn.-lösl. waren. Feuchtes Lignin gab mit Aceton 10,8% Extraktstoffe, davon 6,9% Benzinlösliches. Die Zunahme der Ausbeute bei feuchtem Lignin wird der verbesserten Lösungsm.-Diffusion in die ungetrocknete Zellstruktur zugeschrieben. Trockene Douglastannenholzabfälle (mit ca. 30% Rindengeh.) ergaben bei Bzn.-Extraktion 1,5% Extraktstoffe, eine gleiche Extraktion von Markholz allein nur 1,1%. Die Bzn.-lösl. Extrakte bestanden aus einer Mischung langkettiger aliph. Säuren, Alkohole, Ester u. nicht identifizierter Produkte. Kennzahlen: F. 53—61°, VZ. 170,4—194,9. Ein PAe.-Auszug des Bzn.-Extrakts ergab eine hellbraune PAe.-lösl. Fraktion mit niedrigerer AZ. u. VZ. u. eine PAe.-unlösl. Fraktion mit höherem F. u. VZ. Trennung von Bzn.-Extrakt durch Verseifung u. nachfolgende Lösungsm.-Extraktion des Salzes ergab 66% verseifbare wachsartige, 12% wasserlösl. u. 22% unverseifbare Stoffe. *Behensäure*, *Lignocerinensäure* u. ein C₁₅-Alkohol wurden identifiziert. (J. Amer. chem. Soc. 69. 3142—43. Dez. 1947. Madison, Wis., U.S. Forest Products Labor.)

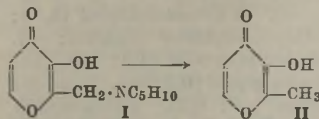
PREU. 3950

T. L. Fletcher und E. E. Harris, *Trockendestillation von Douglastannen-Lignin*. MADISON-Holzzuckerlignin wurde unter Atmosphärendruck bei 375—392° der Trockendest. unterworfen. Die Ausbeute an Holzkohle betrug 55—66%, ferner wurden 13—21% wss. Destillat u. 5,2—8,9% Teer aufgefangen. Im wss. Destillat konnten 0,3—0,5% Methylalkohol, 0,15—0,25% Aceton, 0,14% Ameisensäure u. 0,2—0,4% Essigsäure (alle Angaben auf trockenes Lignin bezogen) isoliert werden. — 82% des abgeschiedenen Teers sind in PAe. löslich. Aus der PAe.-Lsg. konnte eine weiße krist. Substanz isoliert

werden (ca. 3,5% des abgeschiedenen Teers), die eine Mischung langkettiger aliph. Säuren aus der C₁₈-C₂₂-Reihe zu sein scheint. Die restliche PAe.-Lsg. wurde in phenol. (35,5% des abgeschiedenen Teers), neutrale (32%) u. saure (7-8%) Fraktionen zerlegt. Auch der unlösl. Teer wurde in verschied. Fraktionen zerlegt. — Aus der phenol. Fraktion konnten durch Vakuumdest. abgetrennt werden: Phenol, o-Kresol, Guajacol, 2,4-Xylenol, 4-Methylguajacol u. 4-Äthylguajacol. Das 4-Methylguajacol wurde in seine Aryloxyessigsäure übergeführt u. durch F. 117—118,5° u. Misch-F. 117—118,5° identifiziert. (J. Amer. chem. Soc. 69. 3144—45. Dez. 1947.)

PREU. 3950

M. A. Spielman und Morris Freifelder, *Eine Synthese von Maltol*. Das bisher aus Naturprod. oder durch Zers. organ. Stoffe erhaltene II ist synthet. noch nicht dargestellt worden. Durch Hydrierung der MANNICH-Base I; mit einem Pd-Katalysator läßt sich die Vollsynth. von II verwirklichen. Die Ausbeute ist gering. Anzeichen für eine 2. Kondensation wie bei der Kojisäure liegen nicht vor.



Versuche: 3-Oxy-2-piperidinomethyl-4-pyrronhydrochlorid, C₁₁H₁₆O₃NCl, aus Pyromekonsäure, Piperidin u. CH₂O u. Ansäuern mit äther. HCl. Aus A./Aceton 1:5, F. 193 bis 195° (Zers.).

— *Freie Base (I)*, C₁₁H₁₅O₃N, aus vorst. mit Ag-Carbonat. Aus Bzl./PAe., F. 125—126°. — *Maltol (II)*, C₆H₆O₃, durch 20std. Erhitzen von I-Hydrochlorid in W. u. n NaOH am Pd-Katalysator auf 25° bei 780 mm H-Druck. Nach Ansäuern mit HCl, mehrmaliger Extraktion mit Chlf. u. Verjagen des Chlf. hinterbleibt eine gummiartige, braune M., aus der II durch Sublimation bei 130° abgetrennt wird. Nach Kristallisation aus Bzl., F. u. Misch-F. 160—162°. *Benzoat*, aus II u. Benzoylchlorid in Pyridin, F. 112 bis 113°, Misch-F. 113—114°. — Mit RANEY-Ni oder ADAMS Pt-Katalysator konnte II nicht erhalten werden. (J. Amer. chem. Soc. 69. 2908—09. Nov. 1947. North Chicago, Ill., Abbott Laboratories.)

SCHULENBURG. 3950

K. Kratzl, H. Däubner und U. Siegens, *Über die Sulfikochung von Phenylpropanderivaten*. 2. Mitt. (1. vgl. C. 1945. II. 1498.) Die Resultate von Sulfikochungen an verschied. Phenylpropanderiv., bes. solchen mit endständigem Hydroxyl, die als Modelle der Ligninbausteine gedacht sind, werden an Hand einer tabellar. Übersicht an 24 Substanzen aufgezeigt u. die dabei auftretenden Regelmäßigkeiten besprochen. Neben zum Kern α -ständigem Hydroxyl ist es vor allem das konjugierte Syst. C=C=C=O oder eine Bindungsart, die leicht in ein solches übergeht, welche einer Sulfitierung gut zugänglich ist. Die sich daraus ergebenden Folgerungen für die Konst. der Ligninsulfonsäure bzw. ihrer Modells-substanzen werden erwähnt. Das Vork. eines solchen Syst. u. dessen „Maskierungsmöglichkeiten“ im Lignin werden diskutiert. (Mh. Chem. 77. 146—63. S.-B. österr. Akad. Wiss., math.-naturwiss. Kl., Abt. II b 156. 146—63. 1947.)

HELD. 3950

J. Baddiley und A. R. Todd, *Nucleotide*. 1. Mitt. *Muskeladenylsäure und Adenosindiphosphat*. (2. vgl. C. 1949. E. 3829.) Bisher war keine Synth. von *Adenosindiphosphat (I)* bekannt, u. die synthet. Darst.-Methoden für *Muskeladenylsäure (II)* lieferten recht schlechte Ausbeuten. Vf. stellten II in 85%ig. u. I in 45%ig. Ausbeute von 2'.3'-Isopropylidenadenosin (III) ausgehend, wie folgt, dar: III, F. 220°, wurde in Pyridinlsg. bei tiefer Temp. mit Dibenzylchlorphosphorsäure (IV) in 2'.3'-Isopropylidenadenosin-5'-dibenzylphosphorsäure (V) übergeführt, farblose Nadeln, F. 97—98°. Nach Behandlung von V mit Pd u. H₂ u. dann mit 0,1nH₂SO₄ kristallisierte II in feinen Nadeln, F. 192°. *Acridinsalz* von II, F. 208°. Bei Anwendung von ca. 0,02nH₂SO₄ führte die Hydrolyse von V zu Adenosin-5'-benzylphosphorsäure, deren Ag-Salz mit IV in Rk. gebracht wurde u. nach Abspaltung der Benzylgruppen I lieferte. Diese wurde über das Ba-Salz gereinigt u. als Acridin-Verb. isoliert, F. 215° (Zers.). (J. chem. Soc. [London] 1947. 648—51. Mai. Cambridge, Univ., Chem. Labor.)

HANSON. 3950

Andreas Fonó, *Über nicht-enzymatische Spaltung der Oligonucleotide aus Thymonucleinsäure*. Vf. untersuchte den zeitlichen Verlauf der hydrolyt. Spaltung der niedrigpolymeren *Thymonucleinsäure (I)* beim Erwärmen mit 80%ig. Essigsäure auf 98°. Neben der Menge des abgespaltenen PO₄ wurde auch die Menge der unveränderten I durch eine neu ausgearbeitete Meth. bestimmt, die auf der Fällung der I als Ba-Salz beruht, ohne daß gleichzeitig Spaltprod. ausfallen. Die Verss. zeigten, daß man von einer Verlangsamung der Dephosphorylierung nach Abspaltung von 25% PO₄ nicht auf die Bldg. eines Trinucleotid-nucleosids schließen kann. Es scheint, daß die Phosphatabspaltung in 80%ig. Essigsäure in 2 Reaktionsstufen verläuft: Die 1. Stufe, die aus der Abspaltung von 2PO₄-Gruppen besteht, geht entweder gleichzeitig oder in schneller Folge vor sich; diese Rk. wird durch die Spaltprod. verlangsamt. Die 2. Stufe, die Abspaltung der

beiden übrigen Phosphatgruppen, erfolgt später, anscheinend mit gleichmäßiger Geschwindigkeit. Hierdurch wird später die geringe Vergrößerung der Dephosphorylierungsgeschwindigkeit verursacht. Der Verlauf der Spaltung deutet somit darauf hin, daß die eine Hälfte des PO₄ im Desoxyribotetranucleotid anders gebunden ist als die andere Hälfte. — Weiter wurde die hydrolyt. Spaltung der I in Abhängigkeit vom p_H untersucht. Nach 21 Std. Kochdauer sind aus 1%ig. I-Lsg. bei dem Anfangs-p_H 6,5 70% des gebundenen PO₄ abgespalten. Schon aus neutraler Lsg. findet bei 37° eine Phosphorsäureabspaltung statt. Eine stark alkal. Lsg. ist kaum stabiler als eine neutrale Lsg.; beim Ansäuern nimmt die Dephosphorylierung stark zu. Das Minimum der Spaltungsgeschwindigkeit liegt bei p_H 11. Die Versuchsergebnisse werden mit dem Verh. einfacher Phosphorsäureester bei der Hydrolyse verglichen u. durch Veress. an *Hefe- u. Muskeladenylsäure* ergänzt. Diskutiert werden: Das versch. Verh. von *Ribo- u. Desoxyribonucleinsäure* gegenüber Alkali; die in den Spaltprodd. der I vorkommenden 2 verschied. Phosphorsäurebindungen u. die Änderung ihrer relativen Mengen unter verschied. Umständen; der Mechanismus der durch die Spaltprodd. verursachten Reaktionsverzögerung. (Ark. Kem., Mineralog. Geol., Ser. A 24A. Nr. 34. 1—19. 1947. Stockholm, Univ., Inst. für organ.-chem. Forschung.) K. F. MÜLLER. 3950

Donald Visser, Karl Dittmer und Irving Goddman, *Die Synthese von 5-Chloruracil- und 5-Bromuracil-Nucleosiden*. 5-Chlor- u. 5-Bromuracilnucleoside der d-Ribose, d-Arabinose, d-Glucose u. d-Galaktose wurden durch direkte Chlorierung bzw. Bromierung der entsprechenden synthet. Nucleoside gewonnen.

Versuche: *2,4-Diäthoxyypyrimidin* nach HILBERT u. JOHNSON (J. Amer. chem. Soc. 52. [1930.] 2001). — *1-d-Glucosyluracil* nach HILBERT u. JOHNSON (J. Amer. chem. Soc. 52. [1930.] 4489). — *1-d-Arabinosyluracil*, F. 250—252°, analog *1-l-Arabinosyluracil* nach HILBERT (J. Amer. chem. Soc. 59. [1937.] 330). [α]_D²⁵ —88,4° (c = 2 in W.). — *1-d-Galactosyluracil* nach HILBERT. — *1-d-Ribosyluracil*, F. 257°. — *1-d-Glucosyl-5-bromuracil* nach HILBERT (J. Amer. chem. Soc. 52. [1930.] 4489). — *1-d-Ribosyl-5-bromuracil* nach vorst. Zitat, [α]_D²⁵ —61,8° (c = 2 in W.). — *1-d-Arabinosyl-5-bromuracil*, C₉H₁₁O₆N₂Br, aus 1-Acetoarabinosyl-1,2-dihydro-2-oxo-4-äthoxyypyrimidin u. Brom in CCl₄ bei Raumtemperatur. Nach Hydrolyse mit HCl in absol. Methanol, aus wss. A. Kristalle, F. 260°; [α]_D²⁵ —27,7° (c = 2 in W.). — *1-d-Galaktosyl-5-bromuracil*, C₁₀H₁₃O₇N₂Br, F. unscharf. — *1-d-Glucosyl-5-chloruracil*, C₁₀H₁₃O₇N₂Cl, Prismen, F. 263—264°; [α]_D²⁵ +13,9° (c = 2 in W.). — *1-d-Arabinosyl-5-chloruracil*, C₉H₁₁O₆N₂Cl, F. 258°; [α]_D²⁵ —50,4° (c = 2 in W.). — *1-d-Galaktosyl-5-chloruracil*, C₁₀H₁₃O₇N₂Cl, F. ungenau. — *1-d-Ribosyl-5-chloruracil*, C₉H₁₁O₆N₂Cl, F. 245°; [α]_D²⁵ —87,3° (c = 2 in W.). — *5-Chloruracil*, aus Arabinosyl-5-chloruracil durch Hydrolyse mit konz. HCl, F. 304°. Anschließend geben Vff. eine Übersicht über die Maxima u. Minima in der UV-Absorption der Uracilnucleoside u. deren Brom- u. Chlorderivate. (J. biol. Chemistry 171. 377—81. Nov. 1947. Boulder, Col., Univ., Dep. of Chem.) MATSCHKE. 3950

Jonathan L. Hartwell, *α-Peltatin, eine neue Verbindung aus Podophyllum peltatum*. 1. Mitt. (2. vgl. C. 1948. E. 2093; 3. vgl. C. 1951. I. 1314.) Die aus den getrockneten Rhizomen u. Wurzeln von *Podophyllum peltatum* hergestellte Droge *Podophyllin* (I) schädigt die Zellen von Mäusetumoren stark. Durch Extraktion u. Chromatographie an Al₂O₃ wurde aus I neben dem bekannten *Podophyllotoxin* (II) zu ca. 9% eine *α-Peltatin* (III) genannte Verb. isoliert. III, (C₁₁H₁₁O₄)_x, durchscheinende Prismen aus A., F. 230,5—232,5° (korr.), sintert ab 222,5°, wird beim F. dunkel, enthält 1 OCH₃ pro C₁₁-Einheit, zeigt in A. oder Bzl. starke blaue Fluorescenz im UV-Licht, während II nur schwach fluoresciert. (J. Amer. chem. Soc. 69. 2918. Nov. 1947. Bethesda, Md. National Cancer Inst.) OFFE. 3950

D₃. Makromolekulare Chemie.

Geoffrey Gee, *Einige thermodynamische Eigenschaften von Hochpolymeren und ihre molekulare Deutung*. Zusammenfassende Übersicht, in der an Hand zahlreicher Literaturdaten behandelt werden: Kristallisation von Hochpolymeren, Umwandlungspunkte 2. Ordnung, Gummielastizität, Kristallisation von gedehnten Polymeren, Absorption von Dämpfen, Löslichkeit u. Quellung in Fl. u. Löslichkeit von Gasen. (Quart. Rev. [chem. Soc. London] 1. 265—98. 1947. Brit. Rubber Producers, Res. Ass.) FUCHS. 4000

P. Debye, *Die Beziehung zwischen Intrinsicviscosität und Molekulargewicht in polymeren Lösungen*. Wenn ein polymeres Mol. vom Knäueltyp (coiling type), das in einer Fl. suspendiert ist, Kräften ausgesetzt wird, welche durch eine fließende Fl., wie sie bei Viscositätsmessungen benutzt wird, verursacht werden, dann will sich das Schwerezentrum mit der Fl. bewegen, u. gleichzeitig wird das Mol. als Ganzes rotieren, u. zwar mit einer Winkelgeschwindigkeit, die durch den Geschwindigkeitsgradienten best. wird.

Trotz dieser Anpassung der Bewegung des Mol. an die der Fl. bleibt ein relatives Fließen der Fl. mit Bezug auf das Mol. zurück. Unter der Annahme, daß die mittlere D. im Raum des polymeren Mol. so klein ist, daß sein störender Einfl. auf die Bewegung der Fl. vernachlässigt werden kann, kann gezeigt werden, daß die Intrinsicviscosität (IV) einer Lsg. proportional ist dem mittleren Quadrat des Abstandes der mittleren monomeren Gruppe der Kette vom Schwerkzentrum des gesamten Moleküls. Das heißt, daß mit dieser Annäherung die STAUDINGERSche Regel zu Recht besteht, weil die IV proportional dem Mol.-Gew. ist. Die Vernachlässigung des störenden Einfl. des Mol. auf das Fließen der Fl. ist nicht gerechtfertigt. Vf. entwickelt eine mathemat. Meth., die diese Störung mit berücksichtigt. Hieraus ergibt sich, daß die IV von zwei Fundamentalkonstanten abhängt, die beide die Dimension einer Länge haben u. die das Mol. charakterisieren. Die erste dieser Konstanten ist der übliche mittlere Abstand D zwischen den zwei Enden der Kette oder das entsprechende kugelförmige Vol. proportional der dritten Potenz von D, das als Maß für das mittlere Vol. angenommen werden kann, welches das polymere Mol. in der Fl. einnimmt. Die zweite Konstante ist eine Länge L, welche best. wird durch die mittlere D., mit der das Mol. seinen zugewiesenen Raum füllt. Die IV wird dargestellt durch ein Prod., dessen erster Faktor das spezif. Vol. des Mol. ist, definiert durch das besetzte Vol., dividiert durch die M. des polymeren Moleküls. Der zweite Faktor ist eine relativ einfache Funktion des Quotienten D/L, eine Größe, die von dem Vf. mit „Abschirmverhältnis“ (shielding ratio) bezeichnet wird. Es besagt, daß für ein lineares Mol. die IV proportional dem Mol.-Gew. ist, für kleine Werte des Abschirmverhältnisses, dagegen für große Werte des Abschirmverhältnisses proportional der Quadratwurzel des Mol.-Gewichtes. In dem Zwischengebiet kann die Kurve über ein großes Gebiet von Mol.-Geww. durch die übliche Potenzfunktion approximiert werden. Der Exponent hat einen Wert zwischen 1 u. $1/2$ u. wird durch das Abschirmverhältnis bestimmt. Messungen der IV geben einen Einblick über die tatsächliche Größe des polymeren Mol. in Lsg. u. seine Änderungen mit dem Lösungsmittel. Durch Messungen der Dissymetrie der Lichtstreuung wurde gefunden, daß D größer ist, als nach den theoret. Formeln von EYRING zu erwarten wäre. Mit Hilfe von Viscositätsmessungen ist es demnach möglich, Kenntnis über Abzweigungen zu erhalten, da Abzweigung die Raumdichte des polymeren Mol. beeinflußt, die ihrerseits das Abschirmverhältnis bestimmt. (Physic. Rev. [2] 71. 486. 1/4. 1947. Cornell Univ.)

GOTTFRIED. 4000

A. K. Holliday, *Eine Methode zur Bestimmung der Viscosität bei niedrigen Schergeschwindigkeiten*. Es wird ein Viscosimeter beschrieben, in dem die Geschwindigkeit einer mkr. Fe-Kugel (Durchmesser 26 μ) in einer horizontalen Ebene in einer Fl. unter dem Einfl. eines Elektromagneten gemessen wird. Es wird die theoret. Gleichung für dieses Syst. abgeleitet u. experimentell für Lsgg. von Polymethylmethacrylat bestätigt, das bei gewöhnlichen Schergeschwindigkeiten nicht NEWTONSches Verh. zeigt. Bei Mol.-Geww. des Polymeren geringer als 400 000 ist die Schergeschwindigkeit eine lineare Funktion der Scherspannung u. die stat. Viscosität kann direkt gemessen werden. Messungen an NEWTONSchen Fl. („Goldensyrup“, W. u. Ricinusöl) ergaben die Möglichkeit der Best. der Viscosität über einen weiten Bereich von Schergeschwindigkeiten. (Trans. Faraday Soc. 43. 630—35. Okt. 1947. Liverpool, Univ., Dep. of Inorg. and Phys. Chem.)

GOTTFRIED. 4000

P. Johnson, *Das Molekulargewicht und die Dimensionen von Makromolekülen in Lösung*. Übersicht mit 90 Literaturangaben. (Annu. Rep. Progr. Chem. 43. 30—62. 1946, herausgeg. 1947.)

BARZ. 4000

H. Mark, *Größe und Gestalt von Polymermolekülen in Lösung*. Zusammenfassender Bericht über Begriffe u. Meßmethoden. — Zahlendurchschnittswert, Gewichtsdurchschnittswert, z-Durchschnittswert. — Größen-Best.: osmot. Druck, Lichtstreuung, Absetz- u. Diffusionsgeschwindigkeit. — Best. der Form: Absetzkonstante in Abhängigkeit vom Reibungswiderstand, Strömungsdoppelbrechung im polarisierten Licht, Dissymetrie u. Depolarisation des gestreuten Lichtes, Viscositätsmessungen. (Österr. Chemiker-Ztg. 48. 65—77. März/April 1947. Brooklyn, Polytechnic Inst., Inst. of Polymer Res. [Orig.: engl.]

L. LORENZ. 4000

P. Doty, *Bleibende Absorption in den Lösungen der Polymeren*. Unter Trübung einer Lsg. versteht man den Extinktionskoeff., der sich ergibt, wenn das ganze dem einfallenden Strahlenbündel entnommene Licht der Diffusion zuzuschreiben ist. Die Trübung der Lsgg. von Polymeren wird spektrophotometr. gemessen. Die Arbeitsweise u. die Meßergebnisse werden in mehreren Diagrammen wiedergegeben. (J. Chim. physique Physico-Chim. biol. 44. 242—44. 1947. Notre Dame, Indiana, Dep. of Chem.)

WESLY. 4000

E. Calvet, *Interferometrische Untersuchung der Diffusion und Sedimentation in den Flüssigkeiten. Anwendung auf die Hochpolymeren.* Eine doppelte Küvette mit parallelen Flächen wird auf einer Seite mit einer Fl., in der sich ein senkrechter Diffusionsvorgang abspielt, u. auf der anderen Seite mit derselben Fl. in homogenem Zustand gefüllt u. von 2 monochromat. Lichtbündeln, die aus einem senkrechten Doppelspalt austreten u. deren Strahlen sich nur in der waagerechten Ebene ausbreiten, durchdrungen. Die Strahlen interferieren u. geben ein Bild von Interferenzstreifen in der der mittleren Ebene der Doppelküvette konjugierten Ebene mit Hilfe eines geeigneten opt. Syst., das die Wrkg. der senkrechten Abweichung der Strahlen nach ihrem Gang durch die Küvette aufhebt. Die anfangs (wenn die Fl. in der Küvette homogen ist) senkrechten Interferenzstreifen krümmen u. verlagern sich im Verlaufe der Diffusion. Die Verlagerung eines Punktes des Interferenzstreifens ist proportional der Veränderung der Anzeige, die ihrerseits proportional der Veränderung der Konz. ist. Das Unters.-Gerät, die Ausführung der Unters. u. die Berechnungen werden im einzelnen angegeben. Die Messungen werden auf die in reinem W. diffundierenden Stoffe NaCl, Hydrochinon, Ae. u. Saccharose, sowie auf wss. Eialbuminlsgg. u. Lsgg. von Nitrocellulose in Aceton angewandt. (J. Chim. physique Physico-Chim. biol. 44. 47—51. 1947. Marseille, Fac. des sciences; Labor. de Chim. générale.) WESLY. 4000

W. Kuhn, *Gestalt und Formzähigkeit von Fadenmolekülen in Lösung.* Inhaltlich ident. mit der C. 1946. I. 312 referierten Arbeit (vgl. auch C. 1950. I. 72). (Chimia [Zürich] 1. 45. 15/2. 1947.) LANTZSCH. 4000

M. L. Huggins, *Theorie und thermodynamische Eigenschaften der Lösungen von Kettenmolekülen.* Es wird ein einfacher Weg zur Aufstellung der Gleichungen über die Mischungsentropie u. die Wrkg. des Lösungsm. in einer Lsg. von statist. Kettenmoll., die eine Mischungswärme von Null aufweist, angegeben. Die Änderungen, die im Falle von Lsgg. mit endlichen Mischungswärmen anzubringen sind, werden kurz erörtert. Die für die Lsgg. großer, kugelförmiger Moll. erhaltenen Gleichungen werden mit den Gleichungen des RAOULTSchen Gesetzes u. denen der statist. Kettenmoll. verglichen. (J. Chim. physique Physico-Chim. biol. 44. 9—15. 1947. Rochester, N. Y., Kodak Res. Laboratories.) WESLY. 4000

Ch. Sadron, *Über ein Verfahren der Deutung der Eigenschaften von Kettenmoleküle enthaltenden Lösungen in sehr starker Verdünnung.* Die kinet. Eig. einer Lsg. von makromol. Ketten sind unter gewissen Bedingungen denen einer Lsg. starrer Makromoll. ähnlich. Daher werden die Abmessungen der starren Teilchen gesucht, die in unendlich verd. Lsgg. dieselben Diffusionskonstanten u. dieselbe innere Viscosität wie die monodisperse Lsg. der zu untersuchenden Kettenmoll. aufweisen. Dieses starre Teilchen wird das der Mol.-Kette äquivalente Teilchen genannt. Mit Hilfe statist. Überlegungen wird eine Beziehung zwischen den Abmessungen des Äquivalentteilchens u. den Kennwerten der Kette (Polymerisationsgrad; Energie der Einw. zwischen ihren Elementen; ster. Hinderungen u. Struktur) aufgestellt. Die Theorie ermöglicht die Aufstellung einer allgültigen Kurve, die die spezif. Viscosität u. die Diffusionskonstante als Funktion des Polymerisationsgrades, der Temp., u. der Art des Lösungsm. wiedergibt. Ihre Anwendung im bes. Fall der n. aliph. Ketten führt zu Ergebnissen, die mit den durch Messung erzielten Werten übereinstimmen. (J. Chim. physique Physico-Chim. biol. 44. 22—36. 1947. Straßburg, Fac. des Sciences.) WESLY. 4000

J. Duclaux, *Sterische Hinderung in makromolekularen Lösungen.* Durch die Bewegung eines gelösten, stäbchenförmigen Makromol. werden die Nachbarmoll. daran gehindert, gewisse Lagen einzunehmen. Diese Behinderung kann durch die Angabe des „verbotenen Winkels“ β , der sich berechnet aus $\beta = 12 c l/r$ ($c =$ Konz., $l =$ Länge, $r =$ Durchmesser des zylind. Fadenmol.), ausgedrückt werden. Verschied. β -Werte werden für mehrere c - u. l/r -Werte angegeben. Z. B. beträgt c für $\beta = 1/8$ Radian (d. h., daß 2% aller möglichen Lagen verboten sind) $1/50$ für $l/r = 10$, $1/2000$ für $l/r = 100$ u. $1/20\ 000$ für $l/r = 1000$. Das Auftreten eines endlichen β -Wertes kommt auch in der D., der Viscosität, dem osmot. Druck, der Strömungsdoppelbrechung, der Sedimentation u. der mol. Lichtzerstreuung zum Ausdruck (hierzu einige Rechenbeispiele). Im festen Zustand kann die Substanz nur unter großem Druck deformiert werden u. der Rückgang in den n. Zustand erfolgt infolge des Einfl. von β auf die Viscosität nur sehr langsam. Auch die Löslichkeit von festen amorphen u. kristallinen Hochpolymeren sind auf ähnliche Einfl. zurückzuführen. Die Erweiterung der angestellten Betrachtungen auf starre u. biegsame Moll. von der Form eines verlängerten Ellipsoides wird kurz hingewiesen. (J. Polymer Sci. 2. 626—31. Dez. 1947. Paris, Inst. de Biol. physicochim.) FUCHS. 4000

H. Benoit, *Über die Statistik der Ketten mit Wechselwirkungen und sterischen Hinderungen.* Unter Verallgemeinerung eines schon von DEBYE angewandten Verf. wird das

mittlere Quadrat der Länge einer Mol.-Kette für den Fall, daß die Rotationen um die Valenzbindungen durch Wechselwirkungen oder ster. Hinderung eingeschränkt sind, berechnet. Die erhaltenen Formeln sind für alle Fälle von der Kette mit freier Rotation bis zur im Zickzack verlaufenden Kette gültig. (J. Chim. physique Physico-Chim. biol. 44. 18—21. 1947. Straßburg, Labor. de Physique macromoléculaire.) WESLY, 4000

H. Mark, *Die mechanischen Eigenschaften von Hochpolymeren*. (Vgl. C. 1947. E. 545.) Vf. bespricht die zwei Hauptquellen zur Erlangung neuer Polymeren: Verwendung neuer chem. Systeme (KW-stoffe; Äther, Ketone, Ester; Halogen-Verbb., Nitrile; Polyester, Polyamide; Si-Verbb.) u. Veränderung des Phasengefüges (Verhältnis von festem, kautschukartigem u. fl. Anteil). (Österr. Chemiker-Ztg. 48. 147—58. Juli-Aug. 1947. Brooklyn, Polytechn. Inst., Inst. of Polymeric Res.) L. LORENZ, 4000

B. Becker und E. Barthell, *Studien über Phenoplaste*. 1. Mitt. *Addition von Äthylenoxyd durch Phenole*. (2. vgl. C. 1948. E. 1813.) Äthylenoxyd (I) reagiert mit Phenolen (II) sowie mit den Formaldehydkondensationsprodd. von II (Resolen) bei n. Temp. unter Wärmeentw. u. Bldg. von Äthern. Dieses Verh. ist auf die Anwesenheit phenol. OH-Gruppen in den Resolen zurückzuführen. Substituierte II können abweichende Rk. zeigen. Die Äther sind härtbar.

Versuche: α -Oxy- β -phenoxyäthan (III). 140 g Phenol in 400 g NaOH (D. 1,4) u. 150 g W. mit 75 g gekühltem I versetzen u. stehenlassen. Nach Eintritt von Trübung u. Schichtenbildg. III abtrennen u. Rest aus wss. Schicht mit Ae. extrahieren, Kp.₂₅ 135°; (Ausbeute) 39%. Mit FeCl₃ keine Farbrk., mit Pb-Acetat keine Fällung. Unlös. in W. u. KOH, lösl. in organ. Lösungsmitteln. Mit Essigsäureanhydrid Esterbildg. Kp. 243°. — α -Oxy- β -[4-chlorphenoxy]äthan (IV). Aus 128 g p-Chlorphenol, 700 g NaOH (D. 1,295) u. 66 g I; 14,5°, Kp.₂₅ 174°. Benzoyl ester, aus 20 g IV, 16,5 g Benzoylchlorid u. 100 g Pyridin, Kristalle, F. 64°. — α -Oxy- β -[4-methylphenoxy]äthan (V), aus 200 g p-Kresol, 300 g NaOH (D. 1,4), 100 g W. u. 100 g I; 49°, Kp.₂₂ 142°, F. 45°. — α -Oxy- β -[1,2-dimethylphenoxy]äthan (VI), aus 20 g 1,2-Dimethyl-4-oxybenzol (VII), 174 g NaOH (D. 1,055) u. 12 g I; 86°, Kp.₂₉ 165—166°. Mit rauchender HBr Aufspaltung in VII, F. 63,5° u. 1,2-Dibromäthan, Kp. 130—132°. — α -Oxy- β -[2-oxyphenoxy]äthan (VIII), aus 33 g Brenzcatechin, 160 g W., 10 g I u. 7 g NaOH nach Neutralisation mit HCl; 14,7°, Kp.₂₅ 218—219°, F. 98°. p-Toluolsulfonsäureester, F. 79—80°, aus 6 g VIII u. P₂O₅ (4 g) 3,3 g Äthylen-o-phenylendioxyd, Kp. 214°. — α -Oxy- β -[1-naphthoxy]äthan (IX), aus 50 g α -Naphthol, 120 g NaOH (D. 1,22) u. 20 g I, 95,5°; Kp. 315°. — α -Oxy- β -[2-naphthoxy]äthan (X), aus 50 g β -Naphthol, 170 g NaOH (D. 1,35) u. 20 g I; 97,8°, F. 64°. (Mh. Chem. 77. 80—85. S.-B. österr. Akad. Wiss., math.-naturwiss. Kl., Abt. IIb 156. 80—85. 1947.) FREE, 4010

A. A. Petrov und N. P. Ssopov, *Über die Kondensation des Divinyls, Chloroprens und Bromoprens mit Acrylsäurenitril*. Während Acrylsäurenitril (I) mit Butadien (II) in Ggw. von Hydrochinon bei 130—135° in Toluol ohne Nebenrkk. zu 1-Cyancyclohexen-(3) (V) kondensiert, liefert I mit Chloropren (III) bzw. Bromopren (IV) in Ggw. von Pyrogallol nur ca. 50%ig. Ausbeuten der entsprechenden Nitrile, daneben bilden sich Dimere, Polymere u. a. Substanzen ungeklärter Zusammensetzung. Aus der Gegenüberstellung der Konstanten von V u. 1-Cyancyclohexen-(1) ergibt sich, daß die Konjugierung der Doppelbindungen den Kp. u. den Brechungsindex erhöht u. bei der Mol.-Refr. eine Exaltation hervorruft. Durch Hydrolyse mit NaOH wird V in Cyclohexen-3-carbonsäure (VI) übergeführt. Letztere wird auch durch Kondensation von II mit Acrylsäure in Toluol direkt erhalten. Die Identität der erhaltenen Säuren wird nicht nur auf physikal. Wege, sondern auch durch Herst. des Dibromids, F. 86°, nachgewiesen. Die Alkohololyse von V mit Methanol in Ggw. von H₂SO₄ ergibt VII; durch H in statu nascendi aus Na in kochenden A. entsteht VIII. Die Kondensationsprodd. von I mit III u. IV (Nitrile der 4-Chlor- bzw. der 4-Bromcyclohexen-3-carbonsäuren) geben in bas. Hydrolyse die entsprechenden Säuren; mit Methanol in Ggw. von H₂SO₄ entsteht aus 4-Chlortetrahydrobenzoesäurenitril der Methylester derselben Säure, u. bei der Red. mit H in statu nascendi verlieren beide Nitrile ihre Halogenatome unter Bldg. von Tetrahydrobenzylamin. Die Kondensation von I mit II u. dessen Halogenabkömmlingen kann somit als bequeme Meth. zur Herst. von Ausgangsstoffen für die Synth. der verschiedensten hydroaromat. Verbb. dienen.

Versuche: 1-Cyancyclohexen-(3) (V), aus I u. Divinyl, C₇H₆N, ölige Fl. mit charakterist. Nitrilgeruch; Kp.₂₀ 83°; (Ausbeute) 80%. — VI (durch Verseifen aus V), F. 17°; Kp.₂₀ 132,5—133°; D.₄²⁰ 1,0815; n_D²⁰ 1,4812; 80%. — Cyclohexen-3-carbonsäure (VI), durch Kondensation von II mit Acrylsäure, Kp.₂₀ 132,5—133°; D.₄²² 1,0822; n_D²⁰ 1,4810. Dibromid, F. 86°. — Cyclohexen-3-carbonsäuremethylester (VII); — Kp.₂₀ 79,5°; D.₄²⁰ 0,9946; n_D²⁰ 1,4650; 71%. — Δ^3 -Tetrahydrobenzylamin (VIII), C₇H₁₃N, Kp. 169,5—170,5°; D.₄²⁰ 0,9077; n_D²⁰ 1,4840; 75%; gibt mit H₂PtCl₆ hellgelbes schwer lösl. Salz mit 27,8%

Pt. — 4-Chlorcyclohexen-3-carbonsäurenitril (IX), C₇H₉NCl, weiße krist. Substanz mit Nitrilgeruch, in A., Ae., Bzl. u. CHCl₃ gut, in PAe. schwer lösl., in W. unlösl.; F. 55°. — 4-Chlorcyclohexen-3-carbonsäure, F. 109,5—110°; 97%. Methyl ester, C₈H₁₁O₂Cl, Kp.₂₀ 117,5—118,5°; D.₂₀⁴ 1,1623; n_D²⁰ 1,4878; 70%. VIII (aus IX durch Red.) C₇H₁₃N, Kp. 169,5—170,5°; D.₂₀⁴ 0,9872; n_D²⁰ 1,4848; 55%. — 4-Bromcyclohexen-3-carbonsäurenitril, C₇H₉NBr, F. 67°. — 4-Bromcyclohexen-3-carbonsäure, C₇H₉O₂Br, F. 132,5—133,5°; 88%. (Журнал Общей Химии [J. allg. Chem.] 17 (79). 2228—34. Dez. 1947. Leningrad, Inst. für Luftfahrtapp.-Bau, Chem. Labor.) ZELLENTIN. 4010

A. Dobry, Fällvermögen in Abhängigkeit vom Molekulargewicht. Vf. bestimmte die Menge m (in Vol.-%) an aliph. KW-stoffen, die zum Beginn des Ausfällens eines Polymeren aus seiner Lsg. erforderlich ist. Für m von C₇H₁₆, C₁₆H₃₄ u. C₃₀H₆₄ wurden so bei 55° erhalten: Polystyrol 54,0, 41,2 u. 27,0; Polymethylmethacrylat 28,6, 21,4 u. 14,8; Polyvinylacetat 29,2, 18,3 u. 12,0 (die Lösungsm. für die Polymeren sind nicht angegeben). Die Fällwrkg. steigt also mit dem Mol.-Gew. des Fällmittels an. (J. Polymer Sci. 2. 623—25. Dez. 1947. Paris, Inst. Biologie phys.-chim.) FUCHS. 4010

W. M. D. Bryant, Polyäthylenfeinstruktur. Allg. Übersicht über die physikal. Eig. von Polyäthylen (I), Literaturdaten, z. T. ergänzt durch Messungen des Verfassers. Behandelt werden: Best. der Kristallitstruktur mit Röntgenstrahlen (Lage der C-Atome in der Einheitszelle von I, Lage der Kristallite u. der amorphen Bezirke zueinander); Verzweigung von I (Angabe der Zahl Z der C-Atome der I-Kette für 1 CH₃-Gruppe für verschied. I-Handelsprodd., wobei Z zwischen 20 u. 300 variiert, Z aus Ultrarotaufnahmen bestimmt); Bldg. von I-Sphärolithen (Bldg. der Sphärolithe, Einfl. der Herst.-Bedingungen auf deren Größe, Brechungsindices der Sphärolithe); Orientierung der I-Ketten durch Kaltbearbeitung (Recken, Walzen u. a., Struktur, opt. Doppelbrechung, Zugdehnungsdiagramm der kalt bearbeiteten Proben, Änderung der Filmdimensionen während des Kaltziehens). Zur Messung des Zugdehnungsdiagramms wird eine einfache App. beschrieben. Wird eine kalt gezogene I-Folie senkrecht zur ursprünglichen Zugrichtung belastet, so erfolgt ebenfalls eine Dehnung in der neuen Richtung, gleichzeitig bildet sich unter Konstantbleiben der Filmdicke eine Einschnürung. Die Erscheinung wird als „redrawing“ bezeichnet. Die Bruchfestigkeit wird durch den Redrawingvorgang um ca. 60% gegenüber der Festigkeit der in nur einer Richtung gedehnten Probe erhöht. Die für die Kaltbearbeitung erhaltenen Daten lassen sich einheitlich deuten, wenn für den zugrundeliegenden Mechanismus ein rheolog. Prozeß angenommen wird. (J. Polymer Sci. 2. 547—64. Dez. 1947. Wilmington, Del., E. I. du Pont de Nemours & Co.) FUCHS. 4010

Fred W. Billmeyer jr., Messungen des Brechungsindex von Filmen. Verkürzte Wiedergabe der C. 1947. E. 368 referierten Arbeit. (Physic. Rev. [2] 71. 489. 1/4. 1947. E. I. du Pont de Nemours and Co.) GOTTFRIED. 4010

Paul A. Giguère, Eine magnetische Rotationsuntersuchung der Polymerisation von Styrol. Während der therm. Polymerisation von Styrol (I) im Vakuum wurde die Änderung der Drehung der Polarisationsenebene des Lichts in einem Magnetfeld messend verfolgt. Der Polymerisationsgrad wurde durch Messungen des Brechungsindex, der Viscosität u. der D. ermittelt. Bis zu einem Polymerisationsumsatz von 25% änderte sich die VERDET-Konstante des I während der Polymerisation nicht wesentlich. (J. Polymer Sci. 2. 296—300. Juni 1947. Quebec, Canada, Laval Univ.) SCHAFF. 4010

Francisco Garcia Estaruz, Polykondensation und Makromolekulargewicht. Kinetik der Polykondensation (Polyester aus Oxsäure) nach der Literatur, hauptsächlich auf Grund der Ableitungen von SCHULZ (C. 1939. I. 374). Grundlagen der physikal. Methoden zur Makro-Mol.-Gew.-Bestimmung. (Afinidad [3] 24. 20—25. Jan./Febr. 1947.) v. DECHEND. 4010

Jiří Procházka, Polymerisation substituierter ε-Caprolactame. 3. Mitt. (2. vgl. C. 1944. I. 349.) Vf. erbringt neue Beweise dafür, daß der Polymerisation von ε-Caprolactam(I)-Derivv. eine Assoziation monomerer Moll. vorangehen muß. Diese Beweise, die theoret. besprochen werden (vgl. Chem. Listy Vědu Průmysl 41. [1947.] 9; C. 1944. I. 349; LANDA u. PROCHÁZKA, Chem. Listy Vědu Průmysl 37. [1943.] 158; Chem. Obzor 20. [1945.] 13; PROCHÁZKA, Diss. TH. Praha [1945.]), sind die höheren FF. u. Kp. von ε-Thiocaprolactam (II), die Polymerisation von II, die niederen FF. u. Kp. von N-(S-?)-Methyl-II, gegenüber jenen von II selbst, die Polymerisationsunfähigkeit von N-(S-?)-Methyl-II; ferner ist die aus hohem F. u. Kp. des I ableitbare Assoziation die Ursache der Polymerisation, was analog für II gilt, u. die Unfähigkeit zur Bldg. von Assoziaten bei I- u. II-Derivv., die am brückenbildenden H des N substituiert sind. (Chem. Listy Vědu Průmysl 41. 42—44. 10/2. 1947. Zlín, Závod Bata.) H. FREYTAG. 4010

Jiří Procházka, Polymerisation substituierter ε-Caprolactame. 4. Mitt. ε-Caprolactam und ε-Aminocapronsäure. (3. vgl. vorst. Ref.) Vf. berichtet über seine Erkenntnisse bei

der Polymerisation des ϵ -Caprolactams (I) u. Polykondensation der ϵ -Aminocapronsäure (II), bei denen in beiden Fällen ein lineares verspinnbares Polyamid (III) entsteht, u. wendet sie auf die substituierten ϵ -Caprolactame an. I wurde mittels einer modifizierten Meth. aus Cyclohexanonoxim (WALLACH [1900.]) dargestellt u. in einer kontinuierlichen Glasapp. durch Einw. von 97,7%ig. H₂SO₄ bei 110—117° umgesetzt. Bei der Polymerisation von I (Tschech. P. 578/46) wurde ein optimaler Temperaturbereich von 240—260° festgestellt. Unter 200° findet keine Polymerisation statt, bei höherer Temp. wird III depolymerisiert. Die Polymerisationszeit bewegt sich im Bereiche von 10—15 Std. u. ist von der Menge des Katalysators abhängig. Zur Polymerisation von I wurde 0,005 bis 1% Säure II als Katalysator angewendet. Als Stabilisator bewährte sich Acetanilid in einer Menge von 0,5—1%. Eine größere Menge des Stabilisators verursachte Unverspinnbarkeit, eine niedrigere Viscosität u. einen niederen F. von III sowie eine kleinere Festigkeit der Faser. Zur Füllung wurden Naphthalin u. seine Homologen bis zur Menge von 40% derart angewendet, daß I in ihrer Schmelze polymerisiert wird. So entsteht eine homogene M., während der zu III zugesetzte Füllstoff durch Schmelzen zwei Schichten bildet. Äthylester u. Butylester der ϵ -Aminocapronsäure katalysiert die Polymerisation von I nicht, beschleunigt sie aber mit Acetanilid. Vf. versuchte erfolglos den Polymerisationsgrad von III aus der STAUDINGERSchen Beziehung zwischen der Viscosität u. dem Mol.-Gew. zu berechnen. Die Polykondensation von II, unter n. Druck bei einer stufenweise erhöhten Temp. bis auf 240° binnen 6—9 Std. (Tschech. P. 1947/46; Tschech. P. 2049/46) durchgeführt, erfordert nicht nur eine vollständige Beseitigung von W., sondern auch ein reines von anorgan. Beimengungen freies Monomeres. Die aus der durch Vf. modifizierten Darst. von II (GABRIEL u. MAASS [1889.]) herrührenden Beimengungen wirken als Inhibitoren u. verhindern die Polykondensation in ein verspinnbares Polymerisat. (Chem. Listy Vědu Průmysl 41. 225—30. Okt. 1947.)

M. KOLÍNSKÝ/Prag 4010

Jiří Procházka, *Polyamidpolyharnstoffe*. Polyamidpolyharnstoffe können aus ω -Ureidolsäuren u. ω , ω' -Diaminen nur dann hergestellt werden, wenn nicht nur die COOH-Gruppe des Harnstoffderiv. mit dem Amin unter W.-Austritt, sondern auch das gleiche Amin mit der Säure unter NH₃-Austritt reagiert: NH₂CONH(CH₂)_nCOOH + NH₂(CH₂)_pNH₂ + ... → [-HN(CH₂)_nNHCONH(CH₂)_nCO-]_n + (n-1)HO₂ + (n)NH₃. Aus ϵ -Ureidocapronsäureäthylester u. Hexamethyldiamin entsteht bei mäßigem Erhitzen zunächst das Monomere C₁₅H₃₁N₃O₃ = H([NH(CH₂)₆NHCONH(CH₂)₅CO]OC₂H₅), bei weiterem Erhitzen das Polymere: [C₁₃H₂₅N₃O₂]_n. In gleicher Weise bildet sich beim Erhitzen von ϵ -Aminocapronsäure, Harnstoff u. Hexamethyldiamin zunächst das Monomere C₁₃H₂₇N₃O₃ = [-HN(CH₂)₆NHCONH(CH₂)₅CO]OH u. bei weiterem Erhitzen das Polymere [C₁₃H₂₅N₃O₂]_n, sowohl bei Abwesenheit als auch bei Ggw. von Wasser. (Chem. Listy Vědu Průmysl 41. 183. 10/8. 1947.)

STEINER. 4010

Donald F. Wilcock, *Flüssige Methylpolysiloxan-Systeme*. Nachdem die Viscositäten von Siliconölen, die aus der Gleichgewichtseinstellung von Octamethylcyclotetrasiloxan mit geringen Mengen Hexamethyldisiloxan erhalten wurden, als abhängig von der mittleren Wertigkeit des Syst. erkannt waren, erfolgte die Einführung trifunktioneller Einheiten u. die Ermittlung der Viscositäten u. Zus. der erhaltenen fl. Polymeren durch Siedeanalyse. Die statist. Verteilung der Mol.-Größen wurde gleichzeitig nach der Theorie von FLORY (C. 1945. I. 1473) u. STOCKMAYER (C. 1946. I. 309. 1551) berechnet, die voraussetzt, daß alle reagierenden Gruppen gleichwertig sind u. keine cycl. u. polycycl. Moll. entstehen. Diese theoret. Verteilung stimmt mit den experimentellen Daten nur in einem beschränkten niederen Viscositätsbereich überein. In höher viscosen Polymeren u. in jenen, die einen größeren Anteil an trifunktionellen Gruppen enthalten, wird durch die Anwesenheit cycl. u. polycycl. Moll. die Übereinstimmung mit der Theorie gestört. — Im folgenden bedeuten M, D u. T die Einheiten der Polymeren, u. zwar M (CH₃)₃SiO_{1/2} (monofunktionell), D (CH₃)₂SiO (bifunktionell) u. T (CH₃)SiO_{3/2} (trifunktionell). Die entsprechenden Molenbrüche sind m, d, u. t. $\tau = t/(d+t)$ u. $\alpha = (m-t)$ sind Konstanten. — Der Grund der Abweichungen anderer Zuss. (ausgedrückt in α u. τ) von dem berechneten mittleren Mol.-Gew. wird ausführlich erläutert, u. es ergibt sich daraus, daß bei höher viscosen Polymeren infolge des erhöhten Geh. verzweigter, cycl. u. polycycl. Moll. eine exakte Beziehung zwischen Viscosität u. mittlerem Mol.-Gew. für Siloxanpolymere zweifelhaft erscheint. — Die Bedingungen für die Gelierung von Polysiloxanen sind folgende: Ist $\alpha = 0$ ($m = t$), so bildet sich während der Hydrolyse der Siloxan-H₂SO₄-Ester ein gelähnliches, aber in organ. Lösungsm. lösl. Produkt. Ist $\alpha \leq 0$, so ist ein Teil dieses während der Hydrolyse gebildeten Gels in organ. Lösungsm. unlöslich. Ist $\alpha < -0,005$, so erfolgt Gelbdg. bereits während der Gleichgewichtseinstellung. Die nach der Theorie zu erwartende Gelierung im Bereich $t < m \leq 3t$ wird durch Bldg. cycl. u. polycycl. Moll. verhindert. — Der Einfl. der Zus.

der Siloxanpolymeren erstreckt sich auch auf die D., relative Flüchtigkeit, den Viscositäts-Temperatur-Koeffizienten u. Schmelzbereich. Während die D. von dem Anteil an T-Einheiten unabhängig zu sein scheint, werden die weiteren physikal. Eigg. dadurch merklich beeinflusst. So wird (entgegen der Erwartung) der Schmelzbereich für Polymere mit $\tau = 0$ von ca. -25 bis -38° , für Polymere mit $\tau = 0,05$ bis etwas unter $-78,5^\circ$ erniedrigt. — In den MDT-Polymeren scheint also die Kristallisationsfähigkeit durch Bldg. größerer Molekülkomplexe (bedingt durch Verzweigungen) unterdrückt zu werden. Auch die Entfernung der flüchtigen Anteile verhindert weder die Kristallisation der DM-Polymeren noch ermöglicht sie diese bei MDT-Polymeren oberhalb $-78,5^\circ$.

Versuche: Mehrere Reihen Polymerer wurden hergestellt; jede Reihe war charakterisiert durch einen in ihr konstanten Wert von τ . Die Öle jeder Reihe wurden durch Gleichgewichtseinstellung wechselnder Beträge an Hexamethyldisiloxan (M_2) mit einem Standardöl, das D- u. T-Einheiten in den gewünschten Verhältnissen enthielt, hergestellt. Das Standardöl für jede Reihe wurde durch Hydrolyse einer gewogenen Mischung der betreffenden Methylchlorosilane erhalten, die mit W. zersetzt, gewaschen, zentrifugiert u. filtriert werden. Im Bereich von $0 < \tau < 0,11$ enthielten diese Standardöle nur D- u. T-Einheiten, im Bereich von $0,11 \leq \tau \leq 1$ äquimolare Mengen an M- u. T-Einheiten, um Gelierung zu vermeiden. Die „Gleichgewichtseinstellung“ der gewünschten Portionen Standardöl u. M_2 erfolgte durch Hinzufügen von 4% des Vol. an konz. H_2SO_4 u. 24–48std. Schütteln; sie wurde beendet durch Zugabe von 20% des Vol. W., lstd. Schütteln, Abzentrifugieren des Öls, das nach Neutralisieren mit wasserfreiem K_2CO_3 getrocknet u. filtriert wurde. — Bei der Siedeanalyse fielen die einzelnen Verbb. in der Reihenfolge: M_2 , M_2D , D_4 , M_2D_2 , D_2 , M_2D_2 usw. an. Die Zwischenfraktionen enthielten nur zwei Bestandteile mit weit auseinander liegenden mittleren Wertigkeiten, so daß die Best. ihrer mittleren Wertigkeiten auf Grund der Brechungsindices (vgl. R. O. SAUER, J. Amer. chem. Soc. 68, [1946.] 954) die genaue Best. ihrer Bestandteile ermöglichte. Da lineare u. verzweigte Moll. mit der gleichen Anzahl Einheiten gleiche Mol.-Geww. u. nahezu gleiche Kpp. aufweisen, wurde keine Trennung versucht. Viscositätsmessungen wurden mit einem modifizierten OSTWALD-Viscosimeter bei 100° u. 210° ausgeführt. — Ausführliche mathemat. Ableitungen vgl. Original. (J. Amer. chem. Soc. 69. 477–86. März 1947. West Lynn, Mass., General Electric Co.) OHLERICH. 4010

J. L. Bolland und P. ten Have, *Kinetische Untersuchungen zur Chemie des Kautschuks und verwandter Stoffe*. 5. Mitt. *Die Hemmungswirkung phenolischer Verbindungen auf die thermische Oxydation des Äthyllinolats*. (4. vgl. C. 1948. I. 208.) Die Wrkg. von 10 phenol. Substanzen (Resorcin, β -Naphthol, p-Methoxyphenol, α -Naphthol, Brenzcatechin, Hydrochinon, Pyrogallol, Toluhydrochinon, Trimethylhydrochinon u. 1,4-Naphthohydrochinon) auf die durch Zusatz von Dibenzoylperoxyd oder Linolsäurehydroperoxyd ausgelöste Autoxydation von Äthyllinolat (I) bei 45° wurde manomet. untersucht. Sind R_u u. R_a die Anfangs-Oxydationsgeschwindigkeiten ohne u. mit Inhibitor, $[RH]$ u. $[AH]$ die Konz. von I u. vom Inhibitor, dann gilt: $R_a = K \cdot (R_u) / ([RH][AH])$, worin K eine Konstante ist, deren reziproker Wert ein Maß der relativen Inhibitorwirksamkeit darstellt. Trägt man $1/K$ gegen den log des Normal-Redoxpotentials des Inhibitorsystems auf, dann erhält man eine gerade Linie, auf der sehr annähernd die log $1/K$ -Werte der Inhibitoren (in der oben gegebenen Reihenfolge fallend) liegen. Deren Wirksamkeit nimmt also mit fallendem Redoxpotential (von 1,179 V bis 0,482 V), d. h. zunehmender Oxydibilität zu. Wird die Autoxydation des I als Radikalketten-Rk. im Sinne der Gleichungen $R + O_2 \rightarrow RO_2$ (a) u. $RO_2 + RH \rightarrow ROOH + R$ (b) formuliert, dann kann die Inhibitorwrkg. als Kettenabbruch nach b' $RO_2 + AH \rightarrow ROOH + A$ gedeutet werden. A- (von der Natur eines Semichinons) verschwindet entweder durch Disproportionierung zu Phenol u. Chinon oder durch Rk. mit RO_2 , wobei ROOH u. ein Chinon entstehen. Unterhalb einer gewissen Potentialgrenze (0,5 bis 0,6 V) fällt die Inhibitorwirksamkeit stärker ab infolge direkter Rk. zwischen Inhibitor u. O_2 , z. B. nach $AH + O_2 \rightarrow HO_2 + A$ (wo HO_2 mit RH weiter zu reagieren vermag). (Discuss. Faraday Soc. 2. 252–60. 1947.) FRANKE. 4030

G. Salomon und C. Koningsberger, *Darstellung und Eigenschaften kautschukelastischer Hochpolymerer*. 4. Mitt. *Beziehung zwischen Struktur und Eigenschaften von Elastomeren auf Dienbasis*. (3. vgl. C. 1946. II. 2468.) Die Beziehungen zwischen Struktur u. Eigg. von Elastomeren auf Dienbasis [Naturkautschuk (I), Guttapercha (II)] u. von chlorhaltigen I-Derivv. werden erörtert. Es wird gezeigt, daß Methylgruppen die Kältebruchtemp., die elast. Rückfederung u. die Permeabilität für Gase gleichermaßen beeinflussen. Zum Unterschied hierzu wird der Effekt, der durch Einführung von $-CH_2-CHR$ -Gruppen in geradkettiges Polybutadien durch Mischpolymerisation oder 1,3-Addition hervorgerufen wird, verglichen. Der Einfl. einer unverzweigten Kettenstruktur auf die Zugfestigkeit bei höheren Temp. u. in gequollenem Zustand wird auf-

zeigt u. erörtert. Durch Bldg. kristalliner Komplexverb. mit AgNO_3 wird die bes. Symmetrie der I-Kette bewiesen. Da sie bei synthet. Elastomeren Verstärkerwirkung zeigen, wird der Schluß gezogen, daß AgNO_3 u. Ruß die mechan. Verstärkung von nicht-kristallinen Elastomeren durch die gleiche Art mol. Wechselwrkg. (zwischenmol. Bindungen durch Aufhebung der Resonanzenergie) verursachen. Die Kältebruchtemp. der Hydrochloride von I, II u. Polyisopren werden mit denjenigen von Polyvinylverb. verglichen. Die Beziehungen zwischen Struktur mol. Einheiten in einem polymeren Paraffinderiv. u. dessen Elastizität werden aufgezeigt. Die Befunde werden im Hinblick auf die prakt. Anforderungen an kautschukelast. Prodd. erörtert. (J. Polymer Sci. 2. 522—41. Okt. 1947. Delft, Rubber Found.) SCHÄFF. 4030

John Rehner jr., Wärmeleitung und Molekülstruktur von kautschukelastischen Polymerisaten. Das Temp.-Leitvermögen von Weichgummi- u. Rußvulkanisaten kautschukelast. Prodd. [Naturkautschuk (I), Butylkautschuk (II), Perbunan (III), Buna S, Polybutadien (IV), Neopren (V), Polyisopren (VI) u. Silastic] mit bzw. ohne Bardol als Weichmacher (Teerdest.) wurde bestimmt u. mit der Zus. u. Struktur der Polymerisate in Verb. gebracht. Durch Messung der Geschwindigkeit der Temp.-Änderung innerhalb einer Kautschukugel bei plötzlichem Wechsel ihrer Oberflächentemp. wurde die Temp.-Abhängigkeit des Temp.-Leitvermögens k ermittelt; k nimmt mit steigender Temp. linear ab (I-Weichgummivulkanisat: k bei $60^\circ 1,06 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{Sek.}$, bei $140^\circ 0,59 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{Sek.}$). k hängt deutlich von der Art des Polymerisats ab u. ist jeweils am kleinsten bei Weichgummivulkanisaten u. am größten bei Rußvulkanisaten. Der Temp.-Koeff. von k ändert sich bei den untersuchten Kautschuktypen im Bereich von $-0,48 \cdot 10^{-5}$ (II-Weichgummivulkanisat) bis $-0,86 \cdot 10^{-5}$ pro $^\circ\text{C}$ (II-Rußvulkanisat mit Bardol). Bei III ist k vom Nitrilgeh. unabhängig u. entspricht IV. Die Substitution von CH_3 -Seitengruppen in I durch Cl_2 (Polychloropren V) hat keinen deutlichen Einfl. auf k . VI u. I haben bei Raumtemp. gleiches k , aber k von synthet. Kautschuk ist bei der Vulkanisationstemp. etwas größer als das von I. Die Befunde werden im Hinblick auf den Einfl. der chem. Zus. u. Struktur (behinderte Rotation, Vernetzung, Verzweigung, zwischenmol. Bindungsenergien) auf die Wärmeleitfähigkeit erörtert u. mit anderen Eigg. (charakterist. DEBYE-Temp., spezif. Wärmen bei konstantem Vol., Biegsamkeit der Hauptvalenzketten, Kompressibilitätskoeff. u. Schallgeschwindigkeit) in Beziehung gebracht. (J. Polymer Sci. 2. 263—74. Juni 1947. Elizabeth, N. J., Standard Oil Dep. Co., Esso Laborr.) SCHÄFF. 4030

R. S. Rivlin, Die Torsion eines Kautschukzylinders. (Vgl. C. 1947. E. 1310.) Vf. untersucht die Torsion eines Zylinders aus Kautschuk, welcher im undeformierten Zustand als inkompressibel u. isotrop angesehen wird. Aus der Verteilungsfunktion der potentiellen Energie läßt sich ableiten, daß der Zylinder im Zustand einer reinen Torsionsdeformation nicht allein durch eine drehende Kupplung gehalten werden kann, die in Form zweier Platten an den Stirnflächen angreift. Vielmehr erfährt der Zylinder eine Verlängerung, die durch eine Schubspannung ausgeglichen werden muß, wenn eine reine Torsionsdeformation das Ziel ist. Der Zusammenhang zwischen diesen die Oberfläche verändernden Kräften u. der Drehkraft wird durch Messung in einer beschriebenen App. u. durch Rechnung ermittelt. Die Ergebnisse stimmen mit der von MOONEY (J. appl. Physics 11. [1940.] 582) für Kautschuk gegebenen Energiebeziehung überein. (J. appl. Physics 18. 444—49. Mai 1947. Washington, Nat. Bureau of Standards.) WIECHERT. 4030

I. M. Kolthoff, Thomas S. Lee und Mary Anne Mairs, Verwendung von Perbenzoesäure bei der Analyse ungesättigter Verbindungen. 1. Mitt. Herstellung und Stabilität von Lösungen der Perbenzoesäure. Für die Herst. von Perbenzoesäure (I) in organ. Lösungsm. werden einige Modifikationen der von BRAUN (Organic Syntheses, Coll. Vol. I, New York, 1941, S. 431) angegebenen Meth. empfohlen: Die Zugabe von Benzoylperoxydlsg. in Chlf. zum Na-Methylat soll langsam u. gleichmäßig unter guter Rührung unterhalb 0° erfolgen. Zur Vermeidung von schwer lösl. Klumpen ist es vorteilhaft, gleich nach vollendeter Rk. 150 ml Eis-Wasser-Gemisch unter Umschütteln zuzugeben, dann in den Scheidetrichter umzufüllen u. nochmals 350 ml Eis-Wasser-Gemisch zuzugeben. Die wss. Phase soll mit CCl_4 statt mit Chlf. extrahiert werden. Die Abtrennung der wss. von der organ. Phase soll rasch erfolgen. Eventuell ist die an der Grenzschicht vorhandene Emulsion zu verwerfen. Nach dem Ansäuern der wss. Lsg. ist mit Bzl. statt mit Chlf. bei 5° zu extrahieren. Die Bzl.-Lsg. wird nach dem Waschen mit W. mit gepulvertem, wasserfreiem Na_2SO_4 getrocknet. Aufbewahren der Lsg. im Dunkeln bei 5 — 10° . Lsgg. von I in Chlf., die keine Inhibitoren enthalten, sind für analyt. Zwecke ungeeignet, da I die Zers. von Chlf. durch O_2 katalysiert. Lsgg. von I in Bzl. oder in 90% Chlf. + 10% Bzl. sind beständig. (J. Polymer Sci. 2. 199—205. April 1947. Minneapolis, Univ. of Minnesota, School of Chemistry.) LANTZSCH. 4030

I. M. Kolthoff und Thomas S. Lee, *Verwendung von Perbenzoesäure bei der Analyse ungesättigter Verbindungen*. 2. Mitt. *Bestimmung seitlich stehender Doppelbindungen in synthetischen Kautschuken*. (1. vgl. vorst. Ref.) Beschreibung einer Meth. zur Best. außenständiger Doppelbindungen in synthet. Kautschuken, die darauf beruht, daß *Perbenzoesäure* (I) mit kettenständigen Doppelbindungen rascher reagiert als mit außen- oder endständigen. — Unters. der Oxydation von Öl- u. *Undecylensäure* u. Mischungen dieser beiden Säuren u. von *Butadien-* u. *Isoprenpolymeren*. Angabe von Kalibrierungskurven zur Analyse von Mischungen aus Öl- u. *Undecylensäure* u. von *Butadien-* u. *Isoprenpolymeren*. (J. Polymer Sci. 2. 206—19. April 1947.) LANTZSCH. 4030

I. M. Kolthoff, Thomas S. Lee und Mary Anne Mairs, *Verwendung von Perbenzoesäure bei der Analyse ungesättigter Verbindungen*. 3. Mitt. *Ergebnisse von Bestimmungen seitlich stehender Doppelbindungen in synthetischen Kautschuken*. (2. vgl. vorst. Ref.) Emulsionspolymerisate von *Butadien* (I) u. Emulsionscopolymerisate von I u. *Styrol* (II) enthalten ca. 20% äußere Doppelbindungen. Es wurde der Einfl. der Temp., des Katalysators, des Umsatzes, der Mikrogeblgd. u. des II-Geh. untersucht. Keiner dieser Faktoren beeinflußt die Anzahl der äußeren Doppelbindungen. Copolymerisate von I mit II u. kleinen Mengen *Acrylonitril* u. von *Butadien* mit wechselnden Mengen *Monochlorstyrolen* u. *Dichlorstyrol*, die alle in Emulsion hergestellt wurden, enthalten alle dieselbe Anzahl äußerer Doppelbindungen. In Emulsion hergestelltes *Polyisopren* (III) u. ein Copolymerisat aus *Isopren* u. II (75:25) enthielten 13 bzw. 5% äußere Doppelbindungen. *Polybutadien*, I-II-Copolymerisate u. III, die im Block bei 50° in Ggw. von Na polymerisiert wurden, enthielten 50—60% äußere Doppelbindungen. Mit Na als Katalysator hergestellte *Polybutadiene* enthalten bei niedriger Rk.-Temp. mehr äußere Doppelbindungen als bei höherer Temperatur. Die Anzahl äußerer Doppelbindungen ist bei mit Na hergestellten I-II-Copolymerisaten u. bei *Polyisoprenen* im Bereich von 30—50° nahezu unabhängig von der Rk.-Temperatur. Eine Probe von mit Na hergestelltem III enthielt 36% innere u. 64% äußere Doppelbindungen. Durch Analyse der Rk.-Geschwindigkeitskurve wurde gefunden, daß ca. 40% (bezogen auf die Gesamtzahl der Doppelbindungen) der äußeren Doppelbindungen durch 3.4-Addition u. 24% durch 1.2-Addition zustande kommen. Die Rk.-Geschwindigkeiten der cis- u. trans-Formen des *Naturkautschuks* sind nahezu gleich, die cis-Form reagiert nur wenig rascher. (J. Polymer Sci. 2. 220—28. April 1947.) LANTZSCH. 4030

Owen A. Moe, Sidney E. Miller und Marjorie H. Iwen, *Erforschung der Reservekohlenhydrate von Leguminosensamen*. 1. Mitt. *Perjodat oxydation*. Die Reservekohlenhydrate (*Mannogalaktane*) in Samen von *Cerantonia siliqua* L., *Gleditschia tricanthos* L. u. *Cyamopsis tetragonoloba* (psoralioides) wurden auf ihr Verh. gegen die *Perjodat oxydation* untersucht. Dabei zeigte sich bei allen drei *Polysacchariden* im Gegensatz zu früheren Arbeiten (LEW u. GORTNER, C. 1946. II. 618), daß pro Hexoseglied 1 Mol Oxydationsmittel verbraucht wurde u. in jedem Fall *Glyoxal* isoliert werden konnte. Es wird daraufhin auf 1.4-glykosid. Bindungen geschlossen. Die Oxydation wurde bei 16—17° in gepufferter Lsg., pH 4,2—4,3, durchgeführt. Oxydation in ungepufferter Lsg. führt zur teilweisen Spaltung von *Glykosidbindungen*. *Mannogalaktan* bildet mit *Borsäure cycl.* Komplexe auf Grund der beiden cis-ständigen OH-Gruppen am C₂- u. C₃-Atom der *Mannoseglieder*. Über die Möglichkeit von *Kettenverzweigungen* u. die Konfiguration am C-Atom I konnten keine Aussagen gemacht werden. (J. Amer. chem. Soc. 69. 2621—25. Nov. 1947. General Mills, Inc.) MATSCHKE. 4050

Rudolph Speiser, *Fortschritte auf dem Gebiet der Pektinchemie*. 1. Mitt. Übersicht über den Stand der modernen Pektinchemie. Es werden die Konst. u. Struktur (*Polygalacturone* in Kettenform mit seitlichen Arabangruppen) sowie die charakterist. Eigg., ergänzt durch röntgenograph. Unters. des Na-Pektats, u. der Dissoziationsgrad u. Chemismus der Pektinsäure besprochen. (J. Polymer Sci. 2. 281—89. Juni 1947. Columbus, Ohio State Univ., Dep. of Chem.) ANIKA. 4050

K. J. Palmer, T. M. Shaw und M. Ballantyne, *Röntgenographische Untersuchungen und Wassergehalt von Natriumpektat*. (Vgl. C. 1949. II. 400.) Röntgenograph. Unters. an Na-Pektat (Ni-gefilterte Kupferstrahlung K_α) zeigen, daß zwischen dem Wassergeh. des Präp. u. der Anzahl u. Stärke der Interferenzlinien in Abhängigkeit der Modifikationen (krist., amorphe) Beziehungen bestehen, die durch die Vff. beschrieben u. (durch tabellar. u. graph. Zusammenstellungen ergänzt) besprochen werden. (J. Polymer Sci. 2. 318—28. Juni 1947. Albany, Calif., Western Reg. Res. Labor.) ANIKA. 4050

Wilfred H. Ward, Harold A. Swenson und Harry S. Owens, *Elektrophoretische Beweglichkeiten und Fraktionierung von Natriumpektinaten*. Vff. messen elektrophoret. Beweglichkeiten von Pektinationen in mit *Kakodylat*, *Acetat* bzw. *Glykokoll* gepufferter Lsgg. zwischen 0,5—1,5°. Es wird ein Anstieg der Beweglichkeiten estgestellt von

nahe 0 bei 97%ig. Esterifizierung auf ca. $10 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2 \cdot \text{sec}^{-1} \cdot \text{Volt}^{-1}$ bei 0% Esterifizierung. In nicht gepufferten Lsgg. variieren die Beweglichkeiten, berechnet aus den Werten für die äquivalenten Grenzleitfähigkeiten bei 25°, zwischen 31,1 u. $44,7 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2 \cdot \text{sec}^{-1} \cdot \text{Volt}^{-1}$, während das Äquivalentgewicht von 720 auf 191 fällt. Aus den Unterss. geht hervor, daß die durch Citruspektinesterase entesterifizierten Pektinsäuren heterogener in bezug auf den OCH_3 -Geh. sind als die mit Alkali entesterifizierten. Die Pektinsäuren werden nach ihrem OCH_3 -Geh. mittels NaCl, einer Säure oder einer Kombination von NaCl + Säure fraktioniert u. dabei festgestellt, daß die überwiegende Menge des Materials weniger OCH_3 enthält als der für die Probe best. Durchschnittsprozentsatz an OCH_3 . (J. physic. Colloid Chem. 51. 1137—43. Sept. 1947. Albany, Calif., Western Reg. Res. Labor.)
FAHRNLAENDER. 4050

R. Sutra, *Zur Konstitution der Stärke*. Diskussion über die Homogenität oder Heterogenität der Stärke. Die Umwandlung von Kartoffelstärke in Maltose durch Amylase aus Malz u. *Takadiastase* wird in Ggw. von Phosphat bei verschied. pH quantitativ untersucht. (Bull. Soc. Chim. biol. 29. 221—31. Jan./März 1947.)
LAFFERENZ. 4050

K. Myrbäck, *Struktur der Stärke*. Vf. berichtet über seine Unterss. der Einw. von *Malzamy lasen* auf Stärke. β -Amylase verzuckert Amylose vollständig, Amylopektin zu 50% unter Bldg. von Grenzdextrinen (β -Dextrin) mit annähernd monomol. Geschwindigkeit. α -Amylase wirkt in 2 Stufen, erst schnelle Dextrinisierung zu niedrigmol. α -Dextrinen, dann langsame Verzuckerung unter Bldg. von vergärbaren Zuckern u. Grenzdextrinen. Die Fraktion der α -Dextrine mit über 8 Glucose-Einheiten, die — im Gegensatz zu denjenigen mit 6—7 Einheiten („n. α -Dextrine“, aus der Amylose u. den Endketten des Amylopektins gebildet) — durch β -Amylase nur unvollständig verzuckert werden („anomale α -Dextrine“), dürften aus dem stark verzweigten Kern des Amylopektin-Mol. gebildet werden u. dessen anomale Bindungen (andere als Maltose-Bindungen) enthalten. Anscheinend entsteht aus jeder anomalen Bindung 1 Mol. Grenzdextrin; dieses enthält je Mol eine 1.6- α -glucosid. („Isomaltose“-) Bindung (Beisp. Maisstärke), die gegen saure Hydrolyse beständiger als n. Maltose-Bindungen ist. Vf. berechnet aus der Ausbeute u. dem Mol.-Gew. der Grenzdextrine, daß Amylopektin 4,5% Isomaltose-Bindungen enthält. Die verschied. Wirkungsweise von β - u. α -Amylase wird mit verschied. Art ihres Angreifens am Substrat erklärt: β -Amylase ist eine Exo-Amylase, die an den nicht-red. Endgruppen der n. Ketten angreift u. nur das Zerreißen der letzten Bindung der Ketten bewirkt, α -Amylase als Endo-Amylase greift die n. Ketten fern von den Endgruppen, Verzweigungspunkten u. anderen Anomalien an. Für eine Amylopektin-formel mit unregelmäßiger Verzweigung (wie von K. H. MEYER vorgeschlagen) spricht die enzymat. Stärke-Synth. aus CORI-Ester mittels P- u. Q-Enzym, die 1.4- bzw. 1.6-glucosid. Bindungen synthetisieren; die Berechnung der Struktur auf diese Weise gebildeter Moll. durch Vf. ergibt vielfach verzweigte Ketten mit unregelmäßiger Struktur. Das Mol. kann durch Verzweigungsgrad, Zahl der Glucose-Einheiten in Endketten u. inneren Ketten (zwischen Verzweigungspunkten) u. deren Länge quantitativ beschrieben werden (Werte für Amylopektin u. Glykogen sind angegeben). (Meded. vlaamse chem. Veren. 9. 279—90. Dez. 1947. Stockholm, Univ., Dep. organ. Chem. u. Biochem.)
v. DECHEND. 4050

Karl Myrbäck, *Über Struktur und Form des Stärkemoleküls*. Vf. schildert an Hand neuer Literatur die theoret. Anschauungen über die Struktur u. den räumlichen Aufbau von *Glykogen* (I) u. *Stärke* (II) bzw. Amylopektin. I ist bevorzugt räumlich, II aber langgestreckt mit Verästelungen aufgebaut. (Svensk Papperstidn. 50. Nr. 11B. Festschrift tillägnad Erik Hägglund. 138—40. 1947.)
BORCHERS. 4050

A. J. A. van der Wyk und **K. H. Meyer**, *Atomstruktur der Cellulose*. An Hand von 21 Hinweisen wird der Aufbau der Atome organ. Fasern, so wie er durch Best. mit Röntgenstrahlen ermittelt wurde, diskutiert. Während die Atomkoordinaten u. die Zwischenraumgruppe der Struktur noch innerhalb gewisser Grenzen festgestellt werden konnten, ist es nicht möglich, mit Hilfe makroskop. Modellbilder exakte Rückschlüsse zu erhalten, da die in diesen Modellen zusammengetragenen Vorstellungen der verschied. Forscher zu zahlreich u. zu unexakt sind. Die von MEYER u. MISCH (C. 1937. II. 754) vorgeschlagene Strukturformel muß heute noch als die bis jetzt beste Lösung gelten. (J. Polymer Sci. 2. 583—92. Dez. 1947. Genf, Univ., Chem. Labor.)
WITTELSBACH. 4050

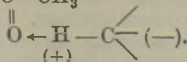
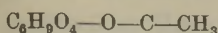
P. H. Hermans, *Über die Beziehung: kristallisierte Gebiete — amorphe Gebiete in den Cellulosefasern*. Die Bedeutung der Unterteilung des Fasersubstanz in einen krist. u. einen amorphen Teil wird erörtert. Diese Unterteilung führt nur zu Annäherungswerten von beschränkter Bedeutung. Es wird versucht, eine Deutung des krist. Teiles zu geben; sie beruht auf einer Kennzeichnung durch Röntgenstrahlen. Die chem. Verff.

der Best. der Beziehung der krist. Teile zu den amorphen Teilen werden als unsicher verworfen. Es wird gezeigt, daß die Bestimmungen dieser Beziehung mit Hilfe verschied. u. unabhängiger physikal. Verff. (D., Ordnungszahl, Adsorptionsvermögen, Verdünnungswärme, Best. der Röntgendiagramme) zu gut miteinander übereinstimmenden Ergebnissen führen. Die Anteile der natürlichen Ramie, der Holzpulver u. der Kunstseide an krist. Stoffen betragen 60, 50 bzw. 25%. Der Anteil an krist. Stoffen ist in den verschied. regenerierten Fasern sehr wenig verschied., gleichgültig, auf welche Weise sie gewonnen sind u. welchen Ordnungsgrad sie aufweisen. (J. Chim. physique Physico-Chim. biol. 44. 135—40. 1947.)
WESLY. 4050

P. H. Hermans, *Dichte und Lichtbrechung von Cellulosefasern in Beziehung zu ihrer Struktur*. Vf. erörtert zunächst die Dichtemessung von Cellulose in organ. Fl., He u. Wasser. Die Zahlen für organ. Fl. sind am niedrigsten, die für W. am höchsten. Der Grund liegt in der feinporigen Struktur der Cellulose. Kristalline Anteile der Faser sind merklich schwerer als amorphe. He ist etwas lösl. in Cellulose u. daher nicht brauchbar für Dichtemessungen. W. legt sich an den amorphen Teilen der Faser als dünne Lage an u. verursacht eine Kontraktion; daher das höhere spezif. Gewicht. Die Zahlen in organ. Fl. sind korrekt. Nach der Formel von GLADSTONE u. DALE ist bei einem Brechungsindex n der Wert $(N-1)/d$ eine temperaturunabhängige Konstante. Der Brechungsindex wurde in einem Gemisch von Butylstearat u. Trikresylphosphat gemessen. Die Messungen wurden nach BECKE ausgeführt. Die Werte waren: $d = 1,512$ bis $1,518$, $(N-1)/d = 0,359-0,360$, also auf $0,5-1,5$ Tausendstel genau (Kunstfasern). Kristalline Cellulose hat Dichte 1,59, prakt. geringer wegen der amorphen Anteile. Native Cellulose hat den höchsten Anteil an kristalliner Substanz, folglich die höchste Dichte; amorphe Cellulose ist vermutlich 6% leichter. Mit abnehmender Dichte nimmt die W.-Aufnahme zu: W.-Aufnahme des amorphen Anteils! Wichtig ist es, die Faser vor der Dichtebest. zu trocknen. Durch Auslaugen mit NaOH wird die Dichte erheblich erhöht (Verminderung der W.-Adsorption). Durch Messung bei verschied. Feuchtigkeiten kommt Vf. zu dem Schluß, daß der amorphe Anteil der Cellulose 3 Moll. W. je Glucoseinheit enthält. Vf. zeigt, daß feuchte Cellulosen bis zu 20% dem Gesetz von GLADSTONE u. DALE folgen, darüber folgen sie dem Gesetz von WIENER. Die stabförmigen Kristallite sind in eine opt. homogene M. von amorpher Cellulose eingelagert. Die opt. Eigg. von Cellulose sind von der Orientierung u. dem W.-Geh. abhängig. Die exakten opt. Unters. geben ein Bild von dem Anteil an kristalliner u. amorpher Cellulose. (J. Textile Inst. 38. P63—P74. Febr. 1947.)
FRIEDEMANN. 4050

J. B. O'Sullivan, *Die elektrische Leitfähigkeit von Cellulose*. 4. Mitt. *Die Beweglichkeit verschiedener Ionen im Celluloseblatt*. (3. vgl. C. 1948. I. 1347.) Frühere Unters. zeigten, daß H' u. OH' unter dem Einfl. eines Potentialgradienten durch Cellulose (I) mit einer Beweglichkeit wandern, die vom Feuchtigkeitsgeh. bestimmt wird. Gerät u. Arbeitsweise sind in der 3. Mitt. beschrieben worden. In dieser Arbeit wurden I-Blätter mit nHgNO₃-Lsg. getränkt u. an der Luft getrocknet. Ein Streifen des Blattes wird in den App. (s. 3. Mitt.) gebracht u. nach Konditionierung in fl. Paraffin getaucht, um Änderungen des Feuchtigkeitsgeh. zu verhindern. Der Streifen wurde bei 200 V elektrolysiert u. der Potentialgradient period. der Länge nach gemessen. Die Ionengrenzlinie wurde, wenn sie sichtbar war, mit einem Kathetometer abgelesen. Die H'-u. OH'-Wanderungsgeschwindigkeit in I wurde mittels eines beim Tränken eingebrachten Indicators beobachtet. Die Ag'-Geschwindigkeit wurde in mit 0,02 nK₂CrO₄ u. NaNO₃ imprägnierten I-Blättern am Fortschritt des rötlichbraunen Nd. erkannt. Ein interner Indicator ist für Fe⁺⁺ 0,02n K₄FeCy₆. Man kann jedoch auch so verfahren, daß nach der Elektrolyse die I-Streifen in Reagenzien eingelegt werden, wodurch die ursprüngliche u. Endstellung der Grenzlinien markiert werden. Vf. benutzten für K' 0,1 mol. Na-Kobaltnitrit + 0,05nAgNO₃, Ca⁺⁺ nK-Oxalat + nKOH, Cu⁺⁺ 0,5nNa₂S, Cl' gesätt. (ca. 5n) AgNO₃, SO₄^{''} nPb-Acetat + nEssigsäure, CrO₄^{''} gesätt. AgNO₃; vorher wird das Paraffin mit Methylchlorid abgelöst. Die zu prüfenden Ionen werden mit zusätzlicher beweglicher Elektrode in die I-Streifen geschickt, bis durch sie einige mm imprägniert sind, oder durch teilweises Eintauchen des Streifens eingebracht wurden. Die Logarithmen der Ionenbeweglichkeiten werden gegen den reziproken Wert des Feuchtigkeitsgeh. aufgetragen. Es scheint, daß die einwertigen Ionen eine nach aufwärts konkave, die zweiwertigen eine nach unten konkave Kurve liefern, während die zweiwertigen Anionen eine lineare Abhängigkeit zeigen. — Ergebnisse in Tafeln. (J. Textile Inst., Trans. 38. T298—T306. Juli 1947.)
H. FREYTAG. 4050

Alfred Leman und Maurice Aubourg, *Über Kohlenhydrate*. 1. Mitt. *Die Kupferzahl ungleicher gesponnener Baumwolle*. Der Wert der Cu-Zahl von Baumwollcellulose, der mit dem Cupricarbonat-Reagens von BRAIDY nach BRISSAUD (XIV^e Congr. Chim.



Alle I-Acetate werden durch Zusatz einer gewissen Menge Alkohol in chlorierten Gelatinierungsmitteln löslich. Dieses Phänomen ist nicht auf bestimmte Alkohole beschränkt u. daher eine Funktion der alkoh. OH-

Gruppe, die mit den freien OH-Gruppen im I-Acetat in Rk. tritt. Andere Möglichkeiten werden diskutiert. — 3) *Solvationen mit Dispersion*: Die Löslichmachung von I-Derivv. kann durch direkte Lösungsmm. oder durch Mischungen von Lösungsmm., die für sich allein ohne Wrkg. sind, erfolgen. Letztere wirken dadurch, daß ein Bestandteil das I-Deriv. quellt oder gelatiniert u. das andere die Quellung bis zur Dispersion verstärkt, oder dadurch, daß das eine ein direktes Lösungsm. ist u. das andere eine Erniedrigung der Viscosität der Lsg. bedingt. Tributylphosphat (IX) in V ist ein gutes direktes Lösungsm. für I-Nitrat (12,15% N) u. liefert nach 8 Tagen bei 18° konstante Solvate selbst in sehr konz. Lsgg. in reinen Lösungsmm. ohne V, u. zwar 1 Mol. IX pro 2,5 Moll. I-Nitrat, die Solvation bleibt also auch im Zustand der makromol. Dispersion aufrechterhalten. Trikesylphosphat (X) kann in seiner lösenden Wrkg. durch Zugabe eines anderen Reagenz verstärkt werden: Mit V oder Bzl., wobei auch bei unterschiedlichen Konz. keine Solvationsrk. eintritt; mit Alkohol, wobei ein tern. Solvat (Polymeres-X-Alkohol) auftritt mit 1 Mol. Alkohol pro nicht verestertes OH im I-Nitrat u. minimal bis zu 1 Mol. X pro 4 Moll. I-Nitrat. Vf. bespricht danach den Mechanismus des in Lsg.-Gehens von I-Polymeren unter Berücksichtigung des thermodynam. Gleichgewichts, der Entropie, der ster. Hinderung u. des Einfl. von Hilfslösungsmm. wie Alkohol. —

4) *Plastifizierung*: Diese ist der Quellung sehr ähnlich. Die mech. Eigg. der Filme resultieren aus der intraretikularen Anwesenheit von Moll. des plastifizierenden Agens, das ein zu vernachlässigenden Dampfdruck haben muß, um nach der Entfernung des Lösungsm. im I-Gel zurückbleiben zu können. Dabei werden die intramol. Abstände erweitert. Der Mechanismus der Plastifizierung scheint gemeinsame Punkte mit dem Phänomen der Inklusion zu haben. Die Fähigkeit zur Absorption durch einfache Imbibition hängt von der Natur u. Struktur der I-Polymeren sowie den lyophilen Eigg. der absorbierten Verb. ab. Diese Absorption ist reversibel. Wird jedoch das I-Deriv. in einem Lösungs- oder Gelatinierungsmittelgemisch dispergiert u. das Hilfslösungsm. entfernt, verbleiben Moll. des Nicht-Lösungsm. zwischen den I-Ketten. Zur Entfernung dieser Moll. ist mehrtägiges Erhitzen notwendig, während durch Imbibition eingelagerte Moll. innerhalb weniger Min. entfernt sind. Vf. bespricht dann die Typen intermol. Bindungen. Für I sind H-Bindungen, KESONSCHES Orientierungseffekte zwischen polaren Gruppen sowie LONDONSCHES Dispersionseffekte maßgeblich. Nach Diskussion der UR-spektroskop. Messungen an Nitrokörpern, organ. Nitriten u. Nitraten sowie I-Nitraten wird die Struktur $R-O-N \begin{array}{l} \nearrow O \\ \searrow O \end{array}$ ohne Resonanz bzw. mit sehr viel geringerer Resonanz als in den gewöhnlichen Nitrokörpern für I-Nitrate gefolgert. Das elektr. Moment der Nitrate beträgt 2,9–3 D. VIII hat ein Moment von 2,79 D, daher sind Assoziationen zwischen I-Nitraten u. verschied. II-Estern auf Grund elektrostat. Bindung zwischen den Dipolen $-O-NO_2$ u. $\nearrow P \rightarrow O$ möglich. Die Auswertung der UR-

Spektroskopie an Solvaten des I-Nitrats mit Aceton, Campher u. Phosphaten ist schwierig auf Grund der geringen Bindungsenergie durch Dipolorientierung u. daher wenig eindeutig. Assoziation auf Grund von H-Bindungen kann ebenfalls durch UR-Absorptionsmessungen nachgewiesen werden. Inter- u. intramol. Assoziation bestehen nebeneinander u. zeigen sich in einer Abweichung der Absorptionsbanden der Acceptor- u. der Donatorgruppe. Die Größe der Abweichung gibt theoret. ein Mittel zur Messung der Intensität der vorliegenden Bindungsenergie. — 96 Literaturzitate. (Ann. Chimie [12] 2. 420–88. Juli/Aug. 1947. Paris, Inst. de Chim., Labor. de Chim. macromoléculaire.) RUSKE. 4050

Ingvar Jullander, *Neuere Arbeiten mit der Ultrazentrifuge an Cellulose und Cellulosederivaten*. Nach einführender Übersicht über die während des letzten Jahrzehnts angewandten physikal.-chem. Untersuchungsmethoden zum Zwecke der Konstitutions- u. Strukturermittlung von Cellulose u. Cellulosederivv. (Best. der Sedimentationsgeschwindigkeit, der Sedimentationskonstanten u. Gleichgewichte sowie der Diffusion) behandelt Vf. seine auf Grund durchgeführter Unterss. mit Nitrocellulosen erhaltenen Ergebnisse u. ihre Beziehungen zueinander. Außerdem werden an 14 Nitrocellulosen Mol.-Gew.-Bestimmungen nach 5 verschied. Methoden durchgeführt u. die ermittelten Werte diskutiert. (J. Polymer Sci. 2. 329–45. Juni 1947. Uppsala, Schweden, Univ., Inst. of Physical Chem.) ANIKA. 4050

Bengt G. Rånby, *Untersuchung von Cellulose und Cellulosederivaten in der Ultrazentrifuge*. Vf. bestimmte die Viscosität von Cellulose u. ihren Derivv. nach Nitrierung

mit Salpeter-Phosphorsäure durch Sedimentationsmessungen mit der Ultra-Zentrifuge nach SVEDBERG (vgl. SVEDBERG u. PEDERSEN, The Ultracentrifuge, Oxford, 1940; C. 1943. I. 842). Daß bei dieser Nitrierung kein nennenswerter Abbau erfolgt, zeigte die Nitrierung von LINTERS, die ein Nitrat vom Polym.-Grad 5000 gaben. Die Geschwindigkeit der Zentrifuge von 50 000 U/Min. erzeugt in der Zentrifuge ein Schwerfeld, das 180 000mal so groß als das der Erde ist. Der Konz.-Einfl. auf die Sedimentationsgeschwindigkeit wird durch Messungen bei verschied. Konz. eliminiert u. dann die Sedimentationskonstante S ($1 S = 10^{-13}$ cgs) funktionell ermittelt. Durch die Sedimentation wird infolge der Polydispersität der Cellulose die Mol.-Verteilungskurve breiter, woraus sich die Polydispersität mathemat. ableiten läßt. Vf. bespricht die durch Sedimentation u. fraktionierte Fällung erhaltenen Ergebnisse an Nitraten techn. Cellulose-deriv. an Hand von 22 Kurven. Weiter wird die Häufigkeitsverteilung der verschied. Mol.-Geww. abgeleitet. (Norsk Skogind. 1. 295—301. Dez. 1947. Uppsala, Univ., Physikal. Chem. Inst.)

BORCHERS. 4050

William P. Utermohlen jr. und E. Louise Wallace, *Reaktionen von Tetrachlorphthalsäureanhydrid mit Cellulosederivaten*. Unters., bei denen Tetrachlorphthalsäureanhydrid (I) mit Diäthyl- (II) bzw. Diacetylcellulose (III), wobei Dioxan oder Pyridin als Lösungsm. angewendet werden, zur Rk. gebracht werden, zeigen, daß Acylierung mit I, wegen Zers. des I unter Cl-Entw., nur unvollkommen möglich ist. Die erhaltenen Rk.-Prodd. zeigen nur geringe Löslichkeit; dagegen erweist sich Phthalsäureanhydrid, mit II u. III zur Rk. gebacht — Pyridin als Lösungsm. — als bedeutend reaktionsfähiger. (J. Polymer Sci. 2. 275—80. Juni 1947. Charlottesville, Va., Inst. of Textile Technol.)

ANIKA. 4050

James Taylor und C. R. L. Hall, *Bestimmung der Verbrennungswärme von Nitroglycerin und die thermochemischen Konstanten der Nitrocellulose*. In einer calorimetr. Bombe, die genau beschrieben wird, wurde die Verbrennungswärme von Nitroglycerin bes. Reinheit bestimmt. Die Explosionsgase bestanden nur aus CO_2 , O_2 u. N_2 u. zwar ergab die Gasanalyse im Mittel 63,10% CO_2 ; 4,90% O_2 u. 32,00% N_2 ; theoret. sind aus reinem Nitroglycerin 63,17% CO_2 ; 5,26% O_2 u. 31,57% N_2 zu erwarten. Das experimentell best. mittlere W. betrug 0,1996 g/g Nitroglycerin gegenüber einem theoret. Wert von 0,1982 g. Aus den Verss. ergab sich als Verbrennungswärme bei konstantem Druck bei 20° ein Wert von 1603 cal/g, bei konstantem Vol. 1615 cal/g; dies ist äquivalent 337,4 bzw. 341,6 kcal/Mol. — Hierau wurden die gleichen Verss. mit gefällter Nitrocellulose mit wechselndem N-Geh. durchgeführt. Die für die verschied. Proben erhaltenen mittleren Verbrennungswärmen bei konstantem Vol. sind (in Klammer der N-Geh. der Probe): 1) (13,16%) 1051,0 cal/g; 2) (12,65%) 980,5 cal/g; 3) (12,10%) 900,5 cal/g; 4) (13,24%) 1060 cal/g. Die ausführlichen Vers.-Ergebnisse sind tabellar. zusammengestellt. Trägt man die erhaltenen Verbrennungswärmen graph. gegen den N-Geh. der Nitrocellulose auf, so ist ersichtlich, daß die Verbrennungswärme linear mit zunehmendem N-Geh. zunimmt. (J. physic. Colloid Chem. 51. 593—611. März 1947. Stevenston, Ayrshire, Imperial Chem. Ind., Ltd.)

GOTTFRIED. 4050

G. Foges und G. Krishnaswamy, *Methode zur Bestimmung der Durchschnittsteilchengröße in Nitrocellulosestoff*. Die von den Vff. beschriebene Meth. zur Best. der Teilchengröße von Nitrocellulosestoff (I) beruht auf der Best. der relativen Oberfläche von I. Die theoret. sowie mathemat. Ableitung dieser Meth., die ausführlich beschrieben ist, zeigt, daß die Teilchengröße von der spez. Oberfläche abhängig ist. Die auf diese Weise errechneten Werte lassen sich durch mkr. Best. überprüfen. Der App. zur Teilchenbest. sowie die Meth. selbst werden ausführlich besprochen u. beschrieben. (J. Indian chem. Soc. 24. 313—20. Aug. 1947. Aruvankad, Cordite Factory, Guncotton Sect.)

H. G. FRÖHLICH. 4050

Pijush Kanti Choudhury, *Untersuchungen über Celluloseacetat*. 2. Mitt. (Vgl. C. 1947. E. 639.) Vf. stellte in einer Reihe von Verss. fest, daß während der ersten Stufe der Acetylierung von Cellulose ein nur in Chlf. lösl. Acetat gebildet wird, das ca. 62,5% (prim. oder Triacetat) CH_3COOH enthält. Dieses Acetat durchläuft während des weiteren Reaktionsprozesses mehrere intermediäre Stufen, in denen Zwischenprodd. entstehen, die in verschied. Grad sowohl in Chlf., als auch in Aceton lösl. sind, bis ein Acetat gebildet wird, das nur in Aceton lösl. ist u. ein CH_3COOH -Geh. von ca. 48,8% (Diacetat) zeigt. Bei weiterem Reaktionsverlauf wird das Acetat fortschreitend schwerer lösl. u. schließlich unlösl. in Aceton, wobei der CH_3COOH -Geh. unter 48,8% sinkt (vgl. Tabellen im Original). Der obige Verlauf der Rk. gilt für alle Verss. mit einem bestimmten Verhältnis von Cellulose, Acetylierungsgemisch u. Temp., ist aber unabhängig von der Menge des Katalysators (H_2SO_4 , D. 1,84). Im Gegensatz zu früheren Beobachtungen wurde festgestellt, daß eine Erhöhung der H_2SO_4 bis zu 20,2% keine ungünstige Wrkg. auf die Acetylierung bzgl. des Acetylgeh. des Prod. ausübt. Weiter wurde gefunden,

daß die Hydrolyse von prim. Acetaten (Tri-) in sek. (Di-) Acetate sogar ohne Anwesenheit von verd. CH_3COOH oder W. eintritt. Der einzige Unterschied zwischen dem in üblicher Weise hydrolysierten Prod. u. dem nicht hydrolysierten besteht in der längeren Zeitdauer (Std.) bis zur Bldg. der gleichen Produkte. Es konnte keine wesentliche Differenz in der Zus. der Prodd. oder ihrer Löslichkeit in verschied. Lösungsmm. beobachtet werden.

Versuche: Alle Verss. wurden unter folgenden Bedingungen ausgeführt: 1) Verhältnis von Cellulose u. Acetylierungsgemisch: C:Ac:An = 1:5:4 (C = Cellulose, Ac = Eisessig, An = Essigsäureanhydrid). 2) Temp. in der 1. Std. 25°, in der 2. 30°, in der 3. 35°, in der 4. 40° u. in der 5. usw. 40—45°. Am nächsten Tag wurde während der Hydrolyse auf 50° erwärmt u. diese Temp. bis zum folgenden Tag beibehalten. 3) Möglichst einheitliche Durchführung der Verss., um vergleichbare Resultate zu erhalten. 4) Der Prozentgeh. an Katalysator variierte in weiten Grenzen (von 11,0 bis 20,2), doch wurde außer einer Veränderung der Viscosität der Lsg. keine Differenz in der chem. Zus. der resultierenden Acetate gefunden. Zur Anwendung kam indische Baumwolle mit einem α -Cellulosegeh. von 99,5%, CH_3COOH -Geh. nach HESS (Chemie der Cellulose, S. 415) bestimmt. Bei den einzelnen Verss. wurden angewandt: 50 g gebleichte Baumwolle, 250 cm³ Eisessig, 200 cm³ Essigsäureanhydrid u. 3,5—5 cm³ H_2SO_4 . (J. Indian chem. Soc. 24, 271—78. Juli 1947. Calcutta, India Oil Plastics Ltd.)

AMELUNG. 4050

Pijush Kanti Choudhury, *Untersuchungen über Celluloseacetat*. 3. Mitt. (2. vgl. vorst. Ref.) Vf. erhält bei Anwendung verschied. Mengen Cellulose u. Acetylierungsgemisch die gleichen Resultate wie in der 2. Mitt. (l. c.). (J. Indian chem. Soc. 24, 365—70. Sept. 1947.)

AMELUNG. 4050

Banderet, *Über einige Anwendungen der Ultrazentrifugierung auf die Untersuchung der Salze der Celluloseglykolsäuren*. 2 Proben Na-Celluloseglykolat, die etwa 0,9 Gruppen-OCH₂COONa je Rest Glucose enthalten, ergeben in wss. Lsg. eine in der Lsg. der anderen Fraktion micellar dispergierte Fraktion. Man kann die micellare Fraktion unter der Einw. eines Zentrifugierungsfeldes oder durch Zusatz von NaCl fällen. Die Messung der Fällungs- u. Diffusionskonstanten gestattet die Berechnung des mittleren Polymerisationsgrades u. des Verhältnisses des Reibungskoeff. des Mol. im Inneren der Lsg. zum Reibungskoeff. eines kugelförmigen Mol. gleicher Masse. Ferner bietet das Verf., Cellulose als Nitrat zu lösen, ohne sie zu stark zu polymerisieren, die Möglichkeit, die genannten Proben völlig in Lsg. zu bringen. Die Messung der Fällungs- u. Diffusionskonstanten zeigt, daß der mittlere Polymerisationsgrad der Salpetersäureester der Celluloseglykolsäuren prakt. dem der nicht nitrierten, wasserlösl. Fraktion entspricht. (J. Chim. physique Physico-Chim. biol. 44, 52. 1947. Mülhausen, École de Chim.)

WESLY. 4050

M. L. Wolfrom und F. A. H. Rice, *Elektrophoretische Zerlegung von Heparin und verwandten Polysacchariden*. 1%ig. Lsgg. des Na-Salzes vom Heparin (I), die aus den krist. sauren Ba-Heparinat mit 500—600 ROCHE-Einheiten/mg hergestellt waren, wurden in Acetat- u. Phosphat-Puffer der Ionenstärke 0,2 bei einem Potentialgradienten von 3—5 V/cm in 2 Fraktionen zerlegt. Der größere Anteil (II) wandert als Anion mit einer Beweglichkeit bei 0° von $0,8 \cdot 10^{-4}$ bis $2,4 \cdot 10^{-4}$ cm²/sec/Volt zwischen pH 3 u. 9. Der kleinere Anteil (III), ca. 40%, ist elektr. neutral u. sulfatfrei. Beide Komponenten assoziieren. II besitzt die gesamte biol. Aktivität (900—1000 ROCHE-Einheiten/mg). *Chondroitinschwefelsäure* wird unter gleichen Bedingungen in gleiche Anteile wandernder u. nichtwandernder Komponenten, *Mucoitinschwefelsäure* in 40% nichtwandernder, u. 41% u. 19% zweier wandernder Anteile getrennt. In Acetat- u. Phosphat-Puffer vom pH 6,9 wandert I bei einer Ionenstärke von 0,02 in 0,1%ig. Lsg. einheitlich. (J. Amer. chem. Soc. 69, 2918—19. Nov. 1947. Columbus, O., State Univ., Dep. of Chem.)

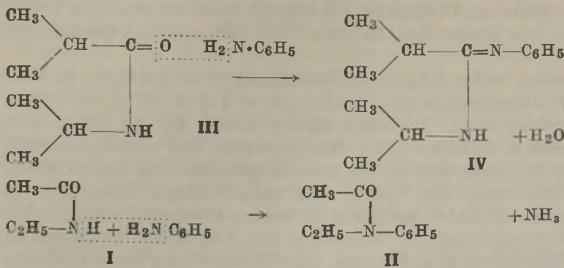
OFFE. 4050

Georges Viollier, *Physikalisch-chemische Methoden zur Charakterisierung der Proteine*. Übersicht (Vortrag) mit Besprechung der physikal.-chem. Grundlagen u. apparativen Anordnung folgender Verff.: Titrationskurve u. Best. der Dissoziationskonstanten von Proteinen, Dielektrizitätskonstante, Strömungsdoppelbrechung u. Elektrophorese. Die elektrophoret. Befunde werden mit denen der Ultrazentrifuge verglichen u. die Bedeutung des Verf. für die medizin. Diagnostik sowie für die Reindarst. biol. akt. Stoffe besprochen. — 55 Literaturangaben. (Mitt. Gebiete Lebensmittelunters. Hyg. [Bern] 38, 86—120. 1947. Basel, Med. Inst.)

FREIMUTH. 4070

M. Backès, *Über die Konstitution der Proteine*. 1. Mitt. *Eigenschaften der Peptidbindung*. Es wird nachgewiesen, daß die Reaktionsfähigkeit der CO- u. NH-Gruppe abhängig ist von den Substituenten an den der Peptidbindung benachbarten C-Atomen. So liefert N-Athylacetamid (I), bei Ggw. von POCl₃ mit Anilin bei 60° kondensiert,

Phenyl-N-äthylacetamid (II), während N-Isopropylisobutyramid (III) unter gleichen Bedingungen N-Phenyl-N'-isopropylisobutyramidin (IV) bildete. Diese Rk. fiel negativ aus mit aliphat. Aminen u. mit Glycylglycin u. Glycinanhydrid. Verss. in Anlehnung an ein Verf. von NIEMENTOWSKY, III mit 3-Brom-1-aminopropan unter Ringschluß zu kondensieren, führten erst bei hoher Temp. (über 205°) zum Erfolg; POCl₃ war hierfür nicht brauchbar. (Bull. Soc. Chim. biol. 29. 872—74. Okt./Dez. 1947. Service de Physiol. microbienne, Inst. Pasteur.)



HANSON. 4070

M. Kalousek, *Elektrophorese (Einrichtung zur Registrierung der Grenzflächenbewegung)*. Beschreibung der Prinzipien der Registrierverf. zur Best. der Beweglichkeit der Proteinfronten bei der *Elektrophorese*. Meth. von LONGSWORTH sowie von SVENSSON. Hinweis auf die präparative Elektrophorese. (Chem. Listy Vědu Průmysl 41. 115—19. 10/5. 1947. Prag, Univ., Physikal.-chem. Inst.) H. FREYTAG. 4070

J. Swyngedaw und L. Masse, *Deutung der Nadelspektren bei der Elektrophorese von Proteinen*. Vff. finden, daß die Elektrophorese von Serumproteinen bei Spannungen unter 1,5 V/cm Beweglichkeitsspektren in Form von abgerundeten Höckern gibt, während Spannungen über 2,5 V/cm nadelförmige Spektren ergeben, die die Auswertung erschweren. Der Effekt, der auch an anderen viscosen Lsgg. wie Stärke, Gummi arabicum usw. auftritt, scheint durch Konvektionsströmungen infolge Erwärmung hervorgerufen zu werden. Als Abhilfe schlagen Vff. Kühlung der Elektrophoresegefäße auf 4° vor. (C. R. Séances Soc. Biol. Filiales 141. 285—86. März 1947.) NEHRING. 4070

Harold S. Olcott und Heinz Fraenkel-Conrat, *Bildung und Verschwinden von Cystein bei der Säurehydrolyse der Proteine. Die Rolle des Tryptophans*. Bei der Säurehydrolyse der Proteine reagiert Cystin mit Tryptophan unter Cysteinbildung. Mit 6—7nHCl bildet sich bei 100% mehr Cystein als mit 6nH₂SO₄. In Anwesenheit von Tryptophan wird ebenfalls etwas Cystein gebildet, jedoch wirkt H₂SO₄ erheblich stärker als HCl. Die entsprechenden Verhältnisse wurden beim Insulin beobachtet, das kein Tryptophan enthält, oder wenn tryptophanhaltiges Gramacidin zugefügt wurde. Cystein verschwindet jedoch während der Hydrolyse wieder infolge Rk. mit der durch Zers. von *Serin* entstandenen *Brenztraubensäure*. Diese Erscheinung trat bes. bei Proteinen mit einem hohen Geh. an *Serin-Phosphorsäureestern* auf, *Brenztraubensäure* reagierte mit Cystein bereits bei Zimmertemperatur. Diese Rk. wird durch Cu-Salze katalysiert. Bei Ggw. von Luft u. katalyt. Mengen Schwermetalle wird durch Tryptophan gebildetes Cystein wieder zu Cystin oxydiert, bevor eine Rk. mit *Brenztraubensäure* eintreten kann. Bei Anwesenheit von Luft, Cystin oder anderer Disulfide wird Tryptophan bei der Säurehydrolyse zerstört, ebenso wenn *Brenztraubensäure* oder *brenztraubensäurebildende Stoffe* vorhanden sind. Im letzteren Falle entstehen huminartige Niederschläge. Die Rk. mit Cystein erfolgt bei 100° ohne Huminbildung. (J. biol. Chemistry 171. 583 bis 594. Dez. 1947. California, Albany, Western Reg. Res. Labor.) E. BECKER. 4070

K. A. Kuiken, Carl M. Lyman und Fred Hale (unter techn. Mitarbeit von Shirley Dieterich, Marjory Bradford und Mary Trant), *Faktoren, die die Stabilität des Tryptophans bei der Hydrolyse der Proteine in alkalischer Lösung beeinflussen*. Best. Mengen Tryptophan (I) werden bei der alkal. Hydrolyse im Autoklaven durch Einw. von O₂ zerstört. Cu u. andere Schwermetalle katalysieren diesen Effekt unter Indolbildung. Cystein reagiert schneller mit O₂ u. wirkt so stabilisierend. Weniger wirksam sind *Cystin* u. *Methionin*. Die Hydrolyse mit NaOH gibt höhere I-Werte als mit Ba(OH)₂; die Best. erfolgte mikrobiol. mit *Streptococcus faecalis* R analog der Histidinbest. mit der gleichen Bakterienart unter Verwendung eines angegebenen Mediums, dessen Hauptbestandteil eine H₂O₂ beladene Peptonlsg. war. Der I-Geh. mehrerer Proteine u. Nahrungsmittel wird angegeben. (J. biol. Chemistry 171. 551—60. Dez. 1947. Agricult. and Mech. Coll. of Texas, Coll. Station, Dep. of Biochem. and Nutrit. and Dep. of Animal Husbandry.) E. BECKER. 4070

Jean Roche und Raymond Michel, *Die Einwirkung von Jod auf Tryptophan in Proteinen und im freien Zustand*. Verkürzte Wiedergabe der C. 1948. E. 2672 referierten Arbeit. (C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 225. 1388—90. 22/12. 1947.) LANG. 4070

D. W. Woolley, *Die Stellung des Strepogenins im Proteinmolekül*. DNP-Insulin wird mit konz. HCl oder Trypsin gespalten. In beiden Fällen tritt keine Strepogenin-Aktivität auf. Mit HNO₂ desaminiertes Insulin ergibt weniger als 10% der Strepogenin-Aktivität gegenüber unbehandeltem Insulin. Daraus wird der Schluß gezogen, daß die Strepogenin-Struktur am Ende der Peptidkette steht, ferner, daß einige der freien Aminogruppen des Proteins zu dem Wachstumsfaktor gehören u. daß Glycin die Amino-Endgruppe des Strepogenins liefert, da nach SANGER die freien Aminogruppen des Insulins von Glycin, Phenylalanin u. Lysin stammen, das Strepogenin aber frei von den beiden letzten ist. In gleicher Weise untersuchtes Trypsinogen verhält sich wie Insulin. Bei Casein bleibt etwa die Hälfte der Wirksamkeit bestehen. (J. biol. Chemistry 171. 443—44. Nov. 1947. New York, Rockefeller Inst. for Med. Res., Labors.)

HEYNS. 4070

D. G. Dervichian und C. Magnant, *Bildung und Existenzbedingungen von Coacervaten, welche Eiweißstoffe enthalten*. 1. Mitt. *Wirkung der üblichen Fällungsmittel und der ähnlich wirkenden Fettsäureabkömmlinge (détersifs lipidiques)*. Durch photometr. Best. der Opaleszenz wurde die schwächste Konz. von Ammonsulfat best., welche bei 22° bei Gelatine eine Trübung verursachen kann. Eine 1%ig. Gelatine-Lsg. wird in der Kälte durch eine Konz. von 1/12 Ammonsulfat gefällt, Coacervatbdg. tritt bei einer Konz. von 1/3,3 ein, bei Temp.-Erhöhung wird eine höhere Konz. des Fällungsmittels zur Entmischung benötigt. Die Wrkg. des p_H wurde untersucht u. gezeigt, daß zwischen p_H 3,83 u. 4,35 die Coacervatbdg. bei betr. Ammonsulfatkonz. statthat. Bei Na-Sulfat wurden ähnliche Werte gefunden. Bei Alkoholverb. wie Hexadecyl-, Tetradecyl- u. Duodecylsulfat wurde die Präcipitation in Verb. mit dem p_H u. ferner die Wrkg. von Myristyl- oder Stearylcholin auf verschied. Proteine untersucht. Die Ergebnisse werden im einzelnen beschrieben. (Bull. Soc. Chim. biol. 29. 655—59. Juli/Sept. 1947. Inst. Pasteur, Serv. de Chim. Phys.)

WOLFGANG ALBRECHT. 4070

D. G. Dervichian und C. Magnant, *Bildung und Existenzbedingungen von Coacervaten, welche Eiweißstoffe enthalten*. 2. Mitt. *Coacervatbildung durch Assoziation von Proteinen mit andern Kolloiden*. (1 vgl. vorst. Ref.) Es wurde die Coacervatbdg. von Proteinen mit koll. Elektrolyten wie Gummi arabicum u. Nucleinsäure untersucht. Die Coacervatbdg. als Funktion des p_H u. der Art des Puffers, der Einfl. des Verhältnisses der jeweiligen Lsgg. u. die Temp.-Wrkg. bei Hämoglobinsgg. u. Gummi arabicum bzw. Nucleinsäure wurde untersucht. Ferner wurden Unterrs. mit Hämoglobin u. einem bas. u. einem sauren Kolloid (Gummi arabicum, Nucleinsäure u. Gummi arabicum, Myristylcholin) unter verschied. Vers.-Bedingungen gemeinsam untersucht. Vff. fanden, daß bei Coacervatbdg. durch Phenole oder Alkohole die OH-Gruppen mit der Gelatine eine Bindung eingehen, während Fällungsmittel wie Sulfate u. Sulfosalicylsäure mit sauren oder bas. Gruppen der Proteine reagieren. Die Wrkg. des p_H wird besprochen. Die Reversibilität der Coacervatbdg. unter best. Verhältnissen wird diskutiert u. der Einfl. der Konz. auf dieses Phänomen betont. (Bull. Soc. Chim. biol. 29. 660—66. Juli/Sept. 1947.)

WOLFGANG ALBRECHT. 4070

J. Lewin und P. Hillion, *Fixierung von Quecksilber(II)jodid durch denaturierte Eiweißkörper*. Die Fixierung von HgJ₂ ist unabhängig von der Hitzedenaturierung der Eiweißkörper, der Einw. von Säuren u. Schwermetallsalzen. Nur bei Fällung mit Phosphorwolfram- u. -molybdänsäure tritt keine Fixierung mehr ein. Durch diese Verss. erkennt man, daß der Vorgang der Denaturierung sehr verschied. von der angewandten Methodik ist. Vff. nehmen an, daß durch die beiden anorgan. Komplexsäuren eine Blockierung der freien Aminogruppen vor sich geht u. damit eine Fixierung des HgJ₂ unmöglich gemacht wird. (C. R. Séances Soc. Biol. Filiales 141. 708—11. Juli 1947.)

BAERTICH. 4070

R. H. K. Thomson und A. Johnston, *Zeit-Viscositätsuntersuchungen am System Erdnußprotein-Ätznatron-Wasser*. Vff. untersuchen unter Benutzung eines COUETTE-Viscosimeters die Viscosität/Zeit-Beziehung beim Syst. *Erdnußprotein-Ätznatron-Wasser* im Bereich von 0—600 Poises über ein Zeitintervall bis 40 Std. bei 20°. Die Verss.-Ergebnisse sind graph. dargestellt u. führen zu der Annahme, daß die Globuline spiralg. gebaut sind u. sich bei der Behandlung mit NaOH zu längeren Ketten aufrollen u., wenn die Rk. genügend lange läuft, zu kleinerem Moll. zerbrechen. (J. Soc. chem. Ind. 66. 373—74. Okt. 1947. Stevenson, Ayrshire, Imp. Chem. Ind. Ltd.) SCHIPKE. 4070

R. W. R. Baker, *Untersuchungen über die Reaktion zwischen Natriumhypochlorit und Proteinen*. 1. Mitt. *Physicochemische Untersuchung des Reaktionsverlaufes*. Bei der Rk. von *Eialbumin* (I) mit NaOCl werden pro oxydiertem Aminosäurerest ca. 2,9 Moll. NaOCl reduziert, wobei ein deutlicher Temp.-Anstieg der Lsg. eintritt. Das p_H der gepufferten Lsg. ist hierbei von großem Einfl. auf die exotherme Reaktion. Bei Verss. mit 1 g I u. 1,12 g NaOCl in 250 cm³ 0,06 mol. Phosphatpufferlsg. stieg innerhalb der ersten

3 Min. bei einem p_H von 9,6 die Temp. von 32° auf 34,5°. Bei p_H 7,7 betrug die Zunahme 1,3°, bei p_H 6,9 nur 0,5°. Im Verlauf der Rk. sank das p_H ab, jedoch trat in Lsgg. mit einem Anfangs- p_H von > 8 ein kurzer aber deutlicher Anstieg der Alkalität ein, was mit einer Chlorierung von Iminogruppen erklärt werden kann: $=NH + NaOCl \rightarrow =NCl + NaOH$. Im weiteren Verlauf der Rk. werden die Chlorimino-Gruppen dann wieder hydrolysiert, wobei durch die freierwerdende HCl das p_H dann absinkt. Ein Vergleichsvers., *N-Methylacetamid* unter den gleichen Bedingungen mit NaOCl zu oxydieren, verlief jedoch negativ. (Biochemic. J. 41. 337—42. 1947. London, Milton Anti-septic Ltd.)

P. Desnuelle, S. Antonin und A. Casal, Über die Fällung von Eialbumin durch Natriumperjodat. Die stärkste Ausfällung mit Na-Perjodat (I) erreicht man bei Eialbumin (II) bei p_H 5,5 u. 27°. Wird die Fällung durch Anwendung eines Überschusses von I rasch vorgenommen, so wird die Fällung von 1 Mol II von der Red. von ca. 30 Moll. I (entspr. 30 Atomen O₂) begleitet. Das ausgefällte II enthält prakt. kein Cystin u. Cystein mehr, es hat außerdem 1 Mol. Tryptophan (III) auf 3 Moll. II u. 1 Mol. Tyrosin auf 10 Moll. II verloren. Das Methionin (IV) wird nicht angegriffen. Für die oxydierten Aminosäuren werden ca. 20 Atome O₂, der Rest von 10 Atomen vielleicht teilweise zur Oxydation von Prolin verbraucht. Aus den Verss. wird geschlossen, daß unter den experimentellen Bedingungen das in den Seitenketten von II befindliche IV nicht der Oxydation unterliegt, ebenso wie die III enthaltenen Kerne nur wenig angegriffen werden. Freie Aminosäuren werden sehr schnell oxydiert. Ebenso unterliegen Thiol- u. Disulfidgruppen von II der Wrkg. von I. (Bull. Soc. Chim. biol. 29. 694—701. Juli/Sept. 1947. Marseille, Fac. de Sci., Labor. de Chim. biol.) BAERTICH. 4070

P. Desnuelle und M. Rovey, Über die Acylierung der Thiolgruppen von Eiweiß. Die „inerten“ SH-Gruppen (I) des nativen Eialbumins (II) werden von Keten (III) bei p_H 5,6 oder 7,5 nicht angegriffen, reagieren aber mit Phenylisocyanat (IV), wobei die Rk. mit I im leicht sauren Milieu selektiv erfolgt. Die „reakt.“ I von denaturiertem II u. von einem lösl. Keratin-Präp. reagieren dagegen äußerst schnell sowohl mit IV als auch mit III. (Biochim. biophysica Acta [Amsterdam] 1. 497—505. Dez. 1947. Marseille, Fac. de Sci., Labor. de Chim. biol.)

v. PECHMANN. 4070

Eugène Fredericq und Victor Desreux, Untersuchungen über die schwefelhaltigen Gruppen der Proteine. 2. Mitt. Elektrotitrimetrische Bestimmung der Veränderung dissoziabler Gruppen des Ovalbumins nach Reaktion der Sulfhydrylgruppen. (1. vgl. Bull. Soc. Chim. biol. 28. [1946.] 493.) Der Vgl. der Elektrotitrationskurven von nativem Ovalbumin vor u. nach Blockade der „maskierten“ SH-Gruppen durch Chlorpikrin zeigt das Auftreten neuer schwacher Säuregruppen, während nach Rk. der SH-Gruppen mit J₂ derartige Gruppen nicht nachweisbar sind. Die erhaltenen Ergebnisse werden im Hinblick auf die Gültigkeit einiger Hypothesen über die „maskierten“ SH-Gruppen diskutiert. (Bull. Soc. Chim. biol. 29. 100—105. Jan./März 1947. Liège, Univ., Inst. de Chim. Physique.)

NEHRING. 4070

Eugène Fredericq und Victor Desreux, Untersuchungen über die schwefelhaltigen Gruppen der Proteine. 3. Mitt. Elektrophoretische Bestimmung der Ladungsänderungen von Ovalbumin nach Einwirkung von Chlorpikrin auf die Sulfhydrylgruppen. (2. vgl. vorst. Ref.) Ovalbumin (I), dessen „maskierte“ SH-Gruppen mit Chlorpikrin blockiert waren, verhielt sich in bezug auf die elektrophoret. Wanderung sowohl beim isoelekt. Punkt als auch beim p_H 7 u. 9 völlig homogen. Der elektrophoret. bestimmte isoelekt. Punkt ist im Vgl. zu reinem I u. bei gleicher Ionenstärke leicht ins saure Gebiet verschoben. Während bei p_H 7 keine wesentlichen Unterschiede der Wanderungsgeschwindigkeiten von I vor u. nach Blockade der SH-Gruppen auftreten, ist bei p_H 9 die Geschwindigkeit des blockierten I etwas größer. (Bull. Soc. chim. Biol. 29. 105—08. Jan./März 1947.)

NEHRING. 4070

K. I. Stratschitzki, Änderung der Reaktionsfähigkeit der Sulfhydrylgruppen und der Peptidbindungen im kristallinen Eialbumin bei der Denaturierung. Natives Eialbumin gibt keine Rk. auf die SH-Gruppe, wohl aber nach der Denaturierung. Dies wird damit erklärt, daß die SH-Gruppen zunächst im Inneren des Mol. konz. sind u. erst nach der Denaturierung den einwirkenden Reagenzien zugänglich werden. Als Maß für die Rk.-Fähigkeit der Peptid-Bindungen bei der Denaturierung durch verschied. Harnstoffmengen diente die Hydrolysierbarkeit durch Papain, gemessen an der Zunahme der Carboxylgruppen, der opt. Aktivität, der Viscosität u. an den SH-Gruppen. Sämtliche Bestimmungen zeigten übereinstimmend strukturelle Veränderungen an, die eine verstärkte Zugänglichkeit bestimmter Teile des Eiweißmol. für die Einwrkkg. von Reagenzien verursachen. Der ähnlichen Zunahme der Spaltbarkeit der Peptidbindungen durch Papain mit fortschreitender Denaturierung entsprach eine Zunahme der SH-Gruppen. (Доклады Академии Наук СССР [Ber. Akad. Wiss. UdSSR])

[N. S.] 58. 1423—25. 1/12. 1947. Inst. für biol. u. med. Chem. der Akad. der Wiss. der UdSSR.)

A. JACOB. 4070

Irwin W. Sizer und Andrew C. Peacock, *Die Ultraviolettabsorption des Serumalbumins und der Aminosäuren, die es aufbauen, als eine Funktion des p_{H}* . Sowohl Tyrosin (II) als auch Rinderserumalbumin (I) ergaben über alle p_{H} -Werte ein gleiches Maximum um 280 $m\mu$, dagegen wurde für das Minimum um 260 $m\mu$ diese Übereinstimmung nur in stark alkal. Lsg. beobachtet. Während II außerdem um 240 $m\mu$ bei p_{H} 12 ein zweites scharfes Maximum zeigte, ergab I nur einen Knick. Bei II nahmen Vff. eine Ionisierung der phenol. OH-Gruppe an, die bei I infolge Bindung maskiert sein sollte. Eine Totalhydrolyse mit 6nNaOH ergab nicht das erwartete Maximum, was auf Sekundäreffekte zurückgeführt werden könnte, da die Absorption allg. nach höheren Extinktionskoeffizienten verschoben war. Die enzymat. Hydrolyse mit Pepsin oder Trypsin ergab Werte, die zwischen der Absorption des I u. derjenigen einer Mischung von Aminosäuren, die der Zus. des I entsprach, lagen. Die Absorptionen von *Phenylalanin* u. *Tryptophan* zeigten nur eine äußerst geringe p_{H} -Abhängigkeit. (J. biol. Chemistry 171. 767—77. Dez. 1947. Cambridge, Mass., Inst. of Techn., Dep. of Biol.)

E. BECKER. 4070

Paul D. Boyer, Gerald A. Ballou und J. Murray Luck, *Die Kombination von Fettsäuren und verwandten Verbindungen mit Serumalbumin*. 3. Mitt. *Die Natur und Ausdehnung der Kombination*. In Fortsetzung früherer Arbeiten (J. biol. Chemistry 153. [1944.] 589; 162. [1946.] 181. 199) wird die Wechselwrkg. zwischen Protein u. Fettsäuren in wss. Lsg. an Systemen studiert, die Rinderserum-Albumin einerseits u. niedere Fettsäuren (C_4 — C_{10}) andererseits enthalten; Variierung der Konz., der Temp., des p_{H} , Einfl. von Harnstoff. Die Messung der Leitfähigkeit vermittelt keinen Aufschluß. Als geeignet erweist sich eine Ultrafiltrationsmeth., die eingehend erörtert wird (s. Original); im Ultrafiltrat erfolgt Ermittlung des Anteiles an freier Säure entweder durch Dest. u. Titration (bei C_4 u. C_6) oder durch Extraktion mit PAe. u. Titration (bei C_8 u. C_{10}). Die Ergebnisse lehren, daß die anwesenden Ionen sich zwischen nichtfiltrierter Lsg. u. dem Ultrafiltrat nach dem DONNAN-Gleichgewicht verteilen. Die Kombination von Serumalbumin u. Fettsäuren folgt angenähert der Relation einer Massenwrkg., wobei die Bindung mit der Kettenlänge der Säure verstärkt wird. Harnstoff setzt die Verknüpfung nur dann herab, wenn er vorher auf das Albumin eingewirkt hat (Denaturierung). Erhöhung des p_{H} setzt die Kombination herab, die Temp. hat innerhalb des geeigneten Intervalles prakt. keinen Einfluß. Es zeigt sich, daß bei Ggw. von Albumin die hämolyt. Wrkg. der Fettsäuren deutlich vermindert ist. Betrachtungen über den Chemismus der Wechselwrkg.; Hinweis, daß freie Fettsäuren im Blutstrom grundsätzlich in Verknüpfung mit Serumalbumin oder anderen Serumproteinen kreisen. (J. biol. Chemistry 167. 407—24. 1947. Charlottesville, Univ. of Virginia, Biochem. Labor.)

TÄUFEL. 4070

A. Baudouin, J. Lewin und P. Hillion, *Fraktionierung der Eiweißkörper in geringer Konzentration*. Durch Fällung mit 50%ig. $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ -Lsgg. kann man Trennungen von Albumin u. Globulin in ganz verd. Lsgg. mit gutem Erfolg vornehmen. Die gefundenen Werte stimmen gut mit denen anderer Autoren überein. (C. R. Séances Soc. Biol. Filiales 141. 604—07. Juni 1947.)

BAERTICH. 4070

A. Baudouin, J. Lewin und P. Hillion, *Der Einfluß des p_{H} und verschiedener anderer Faktoren auf die Fraktionierung verdünnter Eiweißlösungen mittels halbgesättigter Ammoniumsulfatlösungen*. (Vgl. vorst. Ref.) Vff. konnten früher zeigen, daß eine Trennung mittels 50%ig. $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ bei Eiweißlsgg. in weiten Grenzen vollkommen unabhängig von dem tatsächlichen Geh. dieser Lsgg. an Eiweiß ist. Selbst Lsgg. mit einem Geh. an 0,20 g Eiweiß/Liter lassen günstige Trennungsmöglichkeiten erkennen. Die beste Trennung erzielt man bei p_{H} 5 u. p_{H} 7. Im sauren Milieu fällt nicht nur Globulin (I), sondern es fallen auch Teile von Albumin (II). Bei p_{H} 4 ist II vollkommen fällbar. Hinsichtlich der Temp. u. Fällungszeit stellten Vff. fest, daß theoret. Werte nach 15 Std. bei 37° erreicht werden. Die Abtrennung der einzelnen Fraktionen geschieht am zweckmäßigsten durch Zentrifuge, Filtrieren ergibt Irrtümer bis zu 37%. (C. R. Séances Soc. Biol. Filiales 141. 640—43. Juni 1947.)

BAERTICH. 4070

John Harkness und R. B. Whittington, *Über die Viskosität der Lösungen von menschlichem Albumin und Globulin*. Albumin (I) u. Globulin (II) wurden nach der Meth. von ADAIR u. ROBINSON (Biochem. J. 24. [1930.] 993) gewonnen. Die effektiven Mol.-Gew. verschied. Lsgg. von I, II, Saccharose u. Kochsalz werden aus den viskosimetr. Werten berechnet u. diskutiert. Es wird vorgeschlagen, die Viskosität koll. Lsgg. zu der „Saccharose-Kurve“ in Beziehung zu setzen. (Biochem. biophysica Acta [Amsterdam] 1. 487—96. Dez. 1947. Manchester, Univ. u. Royal Infirmary Sunderland.)

V. PECHMANN. 4070

R. Lontie, *Molekulargewicht und Stabilitätszonen der pflanzlichen Globuline*. 3. Mitt. *Edestan*. (1. u. 2. vgl. Bull. Soc. Chim. biol. 28. [1946.] 503. 509.) Zur Entfernung störender Proteine fällt Vf. die Lsg. von nativem Edestin (I) mit 0,1nEssigsäure bei p_H 4,45 u. suspendiert das gewaschene Präzipitat in 0,2nHCl, worin es sich allmählich löst; dann fällt er mit 4 mol. KCl-Lsg. u. dialysiert gegen dest. W. bei 0°. Es wird dann der Einfl. von p_H u. Ionenkonz. auf die bei der Denaturierung zu Edestan (II) beobachteten Veränderungen des Mol.-Gew. untersucht. Verringerung der Ionenkonz. u. Erniedrigung des p_H bewirken Assoziation, d. h. Vergrößerung des Mol.-Gewichtes. Im Verlauf von 24 Std. kommt es im allg. zur Einstellung des Gleichgewichtes. Der 2 bis 3 Std. konstant bleibende Wert wird als mittleres Mol.-Gew. angenommen, gemessen als scheinbares Mol.-Gew. aus der Molekulardiffusion des Lichtes. Als niedrigster Wert wird 180 000 gefunden, d. h. annähernd das halbe Mol.-Gew. des I. Lsgg. von II mit niedrigerem mittleren Mol.-Gew. sind als polydisperse Systeme anzusehen, in denen sich größere u. kleinere Moll. im Gleichgew. befinden. In elektrolytarmeren dialysierten Lsgg. wird dieser Gleichgewichtszustand unabhängig von der Mol.-Größe. Weitere Abweichungen, z. B. von dem oben erwähnten Einfl. des p_H auf die Mol.-Größe treten jenseits der Stabilitätsgrenze des I (p_H 5,4—8,9) im alkal. Gebiet auf. Hier bewirkt Vergrößerung des p_H irreversible Dissoziation infolge NH_3 -Abspaltung u. S-Verlust. II — in seinem Verh. I entgegengesetzt — fällt zwischen p_H 5,4 u. 8,9, dem Gebiet größter Löslichkeit des I. Nach SOEDBERG u. STAMM besteht die Denaturierung hier, wie vielleicht bei allen Proteinen, zunächst in einem Zerfall in kleinere Moll., die sich nachträglich assoziieren. (Bull. Soc. Chim. biol. 29. 875—81. Okt./Dez. 1947. Louvain, Univ., Labor. de Biochim.) HANSON. 4070

Nirode Chandra Ray, *Zur Charakterisierung von Peptonen*. Casein wurde trypt., pept. u. mit Papain abgebaut. Die entstandenen Peptone wurden durch Kennzahlen charakterisiert (Formoltitration, WILLSTÄTTER-Titration, VAN SLYKE-N, Biuret-Rk., Ninhydrin-Rk., Amid-N, mit Phosphorwolframsäure fällbarer N), aus denen Vf. den Schluß zieht, daß der Abbau mit Pepsin, Papain u. Trypsin zu Spaltstücken führt von durchschnittlich 9, 8 u. 2 Peptidbindungen. (Ind. News Edit J. Indian chem. Soc. 10. 60—63. 1947. Calcutta, Bengal Immunity Res. Labor.) NEHRING. 4070

Jaques Bourdillon, *Kristalline, hochmolekulare Verbindung aus Handelspepsin*. Vf. isolierte aus Pepsin des Handels (1:10000 von PARKE, DAVIS & Co.) eine krist. Substanz mit den Eigg. eines Polypeptides, das als *Peptophan* (I) bezeichnet wird. I ist stabil gegen 0,1nHCl u. 0,1nNaOH bei Zimmertemp., wird von 50% A., Aceton oder Dioxan, sowie Phosphorwolfram- oder Pikrolonsäure gefällt. Wolfram-, Pikrin- oder kalte Trichloressigsäure (II) fällen unvollständig. Durch 1/2 Sättigung mit Ammonsulfat bei schwach saurem p_H wird I langsam aber vollständig ausgefällt. Eisessig u. heiße II fällen dagegen nicht. Qualitative Unters. ergaben die Ggw. von Tyrosin, aber das Fehlen von Tryptophan, S, P u. Kohlenhydraten. Der isoelekt. Punkt liegt zwischen p_H 5 u. 6. Infolge starker Aggregation beträgt das Mol.-Gew. mehr als 10^5 . I-Lsgg. können daher ohne Verlust dialysiert werden. (Arch. Biochemistry 13. 199 bis 205. 1947. Albany, N. Y., State Dep. of Health, Div. of Labor. and Res.)

v. PECHMANN. 4070

Carlos van den Eynde, *Casein*. Zusammenfassender Bericht über Nomenklaturfragen, Herst. des „reinen Caseins“ u. Eigg. der Prodd. nach den gebräuchlicheren Methoden (HAMMARSTEN, VAN SLYKE u. BOSWORTH, VAN SLYKE u. BAKER, COHN u. HENDRY, ZOLLER, KATO), chem. Charakter, Elementar-Zus., Mol.- u. Micellargewicht mit bes. Berücksichtigung der Arbeiten von SOEDBERG u. Hervorhebung des nicht-einheitlichen Charakters. — Argumente für u. gegen die Einheitlichkeit des Caseins; Fraktionierung. Casein als Komplex aus einem Gemisch verschied. Proteine. — Analyt. Unters.: Abbau u. Aminosäurebausteine, Tabelle mit Erläuterung umstrittener Bestandteile. — Geh. u. Form des P, Anreicherung durch Fraktionieren, Verh. gegen Enzyme, Serinphosphat, Parannucleinsäure u. a. Verbindungen. — Das analyt. Verf. nach VAN SLYKE u. Erläuterung mit dieser Meth. erhaltener Ergebnisse. — Verss. zur Best. des chem. Baues des Caseins, bes. Belege für das Vorhandensein von offenen Ketten u. Seitenketten (Formol-Kondensation), Mol.-Gestalt (Übergang vom kugelförmigen Mol. im natürlichen Casein zu „superkontrahierter“ Form im gereckten Lanital). (Afinidad [3] 24. 61—71. März/April, 106—18. Mai/Juni, 152—60. Juli/Aug. 1947.) v. DECHEND. 4070

G. Hamoir, *Neue Methode zur Trennung der α - und β -Myosine*. Die Trennung der Myosine ist nach DUBUISSON (Experientia [Basel] 2. [1947.] 412) möglich, indem man die Lsg. mit 27% $(NH_4)_2SO_4$ versetzt. Da hierbei ein p_H von 5,4—5,5 nötig ist, besteht die Gefahr einer Schädigung der Proteine. Vf. hat daher eine andere Meth. ausgearbeitet, die auf der Unlöslichkeit von α -Myosin in Na- oder K-Acetat beruht. Die Abtrennung

des α -Myosins erfolgt bei p_H 7,5—7,6. Noch bessere Resultate erzielt man, wenn man Myosin/Acetat-Lsgg. gegen Lsgg. gleicher Art, aber mit geringerer Ionisierung dialysiert. (*Experientia* [Basel] **3**, 498—99. 15/12. 1947.) FRIEDEMANN. 4070

W. T. Astbury, *Die Struktur und die elastischen Eigenschaften der Faserproteide der Keratin-Myosin-Fibrinogen-Gruppe*. Die Unters. der Faserproteide mit Röntgenstrahlen hat als bis jetzt wichtigstes Ergebnis gezeigt, daß sie sich in 2 Hauptgruppen, die Keratin-Myosin-Fibrinogen (KMF)-Gruppe u. die Kollagen-Gruppe, einteilen lassen. Zu ersterer gehören das Keratin der Haare der Säugetiere, das Horn, die Nägel, die Faserproteide der Epidermis, das Myosin, die Proteide des Blutkuchens, das Tropomyosin; als Untergruppe gehören auch das Keratin der Federn, des Schnabels, der Schuppen der Vögel u. Reptilien dazu. Die Kollagen-Gruppe umfaßt die Fasern des weißen Bindegewebes, die Sehnen, die Knorpel, die Schuppen, die Flossen der Fische, die Quallen, sowie das daraus stammende Proteid, die Gelatine. Die beiden Gruppen unterscheiden sich durch ihre elast. Eigg.; die zur KMF-Gruppe gehörigen Stoffe sind hochelast., wogegen die Fasern der Kollagen-Gruppe verhältnismäßig undehnbar sind. Innerhalb jeder Gruppe ist die allg. Form des Mol. gleich. Die Diagramme u. die anderen Eigg. der KMF-Gruppe werden im einzelnen erörtert. (*J. Chim. physique Physico-Chim. biol.* **44**, 3—8. 1947. Leeds, Univ.) WESLEY. 4070

F. G. Lennox, *Schrumpfung des Kollagens*. (Vgl. C. 1949. E. 3834.) Bei Unters. der Schrumpfung des Kollagens von Schafhaut, Hautkollagenpräpp. u. von Rattenschwanzsehnen wurde gezeigt, daß die Temp., bei der die Schrumpfung beginnt (T_s), mit der Belastung zunimmt u. bei einer bestimmten Belastung höher ist bei Haut als bei Sehnenfasern. Die T_s ist bei Entfernung des W. erhöht, aber unbeeinflusst von der Variation des p_H der Umgebung zwischen 4,5 u. 10,5. Außerhalb dieser Grenzen fällt sie scharf ab. Die Mehrheit der anorgan. Ionen bei p_H 7,0 verringert die T_s . Die größte Wrkg. ergibt sich durch SO_4 , die geringste durch CNS . Bei den organ. Verb. zeigten nur die gut ionisierten eine Minderung der T_s ; bei anorgan. ergaben die anion. Verb. die größeren Effekte. Mit Ausnahme von Ameisen-, Essig- u. Propionsäure zeigten die Fettsäuren u. aliph. Amine eine Minderung, alle aliph. Dicarbonsäuren eine Erhöhung der T_s . Bei den arom. Säuren war die Minderung der T_s verringert durch Einführung einer zweiten sauren Gruppe in das Mol. Ein ähnlicher Effekt war bei den aliph. u. arom. Kationen nach Einführung bas. Gruppen in das Mol. nicht zu beobachten. Die niedrigste T_s ergab sich bei arom. Anionen mit einer gut ionisierten funktionellen Gruppe u. einer ungesätt. Gruppe in der Seitenkette (*Phenylpropionl-, Zimtsäure*) oder bei Anwesenheit einer nichtionisierten hydrophilen Gruppe im Ring, bes. in o-Stellung (*Salicyl-, Anthranilsäure*). (*Biochem. J.* **41**, XLVII. 1947. Melbourne, Austral. Biochem. Sect.) O. LANG. 4070

Nirmal Kumar Sarkar, *Bestimmung des Molekulargewichtes von Cardiotoxin mittels der Diffusionsmethode*. Vf. bestimmt das Mol.-Gew. des *Cardiotoxins* (aus Cobra-schlangengift isoliertes wirksames Prinzip desselben) nach der Diffusions-Meth. durch Messung der Diffusionsgeschwindigkeit durch ein poröses Alundum-Diaphragma bei einer Diffusionskonstanten von 0,0475 cm^2 pro Tag zu 46 200. Die Meth. u. die Voraussetzungen der Berechnung werden diskutiert. Die Eichung des Diaphragmas erfolgt mit NaCl-Lösungen. (*J. Indian chem. Soc.* **24**, 61—64. Febr. 1947. Calcutta, Univ., Coll. of Science, Appl. Chem. Dep.) NIEMITZ. 4070

S. N. Mukherjee und N. K. Sarkar, *Untersuchungen an Hefenucleinsäure*. I. Mitt. *Abhängigkeit physikalischer Eigenschaften der Lösungen von der Säurekonzentration*. Vff. untersuchen die H-Ionenaktivität spezif. Leitfähigkeit u. die kataphoret. Geschwindigkeit von Hefenucleinsäure(I)-Lsgg. verschied. Konz., um die Frage nach dem Zusammenhang zwischen einer vermutlichen Aggregation der I u. der gutbekannter typ. kolloid. Elektrolyte zu klären u. um festzustellen, ob die Aggregation plötzlich bei der krit. Konz. einsetzt oder allmählich fortschreitet. Die Resultate sprechen für eine fortschreitende Aggregation der I, die bereits in sehr verd. Lsgg. einsetzt. Diese Schlußfolgerung wird erheblich gestützt durch die Ergebnisse einer Unters. der Extinktionskoeff. bei verschied. Konzentrationen. (*J. Indian chem. Soc.* **24**, 65—78. Febr. 1947. Jadavpur, Coll. of Engng. u. Technol., Phys. Chem. Labor.; Calcutta, Univ., Coll. of Sci.) NIEMITZ. 4090

E. Biologische Chemie. Physiologie. Medizin.

E₁. Allgemeine Biologie und Biochemie.

Maurice Javillier und Paul Meunier, *Fortschritte in der Biochemie, angeregt durch die Elektronentheorie der Valenz. Darstellung und Terminologie*. Die Methoden zur Darst. von Bindungen u. Elektronenverschiebungen werden diskutiert u. in Verb.

mit Farbrkk. gebracht, wie die Fixierung von Vitamin A oder D an Adsorbentien. (Bull. Soc. Chim. biol. 29. 16—25. Jan./März 1947.) WOLLWEBER. 4100

W. Ss. Tongur, *Die biologische Wirkung hoher Drucke*. Übersichtsarbeit über den Einfl. hoher Drucke auf Kolloide, Eiweißstoffe, Fermente, Mikroorganismen u. Muskeln sowie über die biol. Wrkkg. des Druckes. (Успехи Современной Биологии [Advances mod. Biol.] 23. 445—52. Mai/Juni 1947.) DU MANS. 4102

Felix Otto Hoering, *Die cyclische Infektionskrankheit als quantenbiologisches Geschehen*. Ausgehend von den Änderungen in der Auffassung physikal. Vorgänge unter dem Blickwinkel der Quantentheorie leitet Vf. zur Biologie über. Gene, als Teile der Chromosomen, sind Nucleoproteide, ebenso Viren, die Erreger vieler cycl. Infektionskrankheiten (I. K.). Viren sind keine selbständigen Zellen u. könnten als Teile von Zellen aufgefaßt werden. In der Biologie liegen Beobachtungen vor, die ein sprunghaftes Geschehen (quantenphysikal.) auch ohne äußeren Anstoß aufzeigen. Als Beispiele werden die Absterbeordnung der Colibacterien unter UV.-Lampe, die Lichtwrkg. auf die einzelnen Zellen der Netzhaut angeführt. Übergehend zu den I. K. grenzt Vf. örtliche bzw. sept. Infektionen von den cycl. I. K. ab. Wundeiterung, Blasenentzündung usw. sind lokale Infektionen ohne Auswirkungen auf Z. N. S. Cycl. Infektionen zeigen Inkubation, Generalisation u. Organmanifestation, die beiden ersten Stadien verlaufen nach bestimmten Regeln u. zeigen eine Rk. des gesamten Körpers. Die Symptome werden von der Hirnbasis (Diencephalon) bestimmt. Unter Berücksichtigung der Empfänglichkeit besteht für cycl. I. K. prakt. das Alles-oder-Nichts-Gesetz, während bei den lokalen Infektionen das Massenwirkungsgesetz wirksam bleibt. Vf. will cycl. I. K., die vorwiegend Virusinfektionen seien, als mikrophysikal. Vorgang gedeutet sehen. Er stellt dem Gen ein hypothet. Pathogen gegenüber, das im kleinsten Virus frei u. in größeren in Aggregatform auftritt u. nun mit jeder empfänglichen Körperzelle in Verbindung tritt. Wenn alle empfänglichen Zellen des Körpers abgesättigt sind, hört die Vermehrung auf u. damit die Generalisierung. (Klin. Wschr. 24/25. 842—45. 1/11. 1947. Tübingen, Med. Klin.) MÜLHENS. 4102

Carl Wegelius, *Elektrische Ladung als biologisch wirksamer Anteil bei der Röntgenbestrahlung organischer Gewebe*. Vorläufige Mitt. Es wurden Verss. durchgeführt an keimenden Erben u. Bohnen u. das Wachstum nach der Bestrahlung beobachtet, außerdem an Bakterienkulturen in bezug auf ihre Vermehrung u. an weißen Ratten in Anbetracht der Wrkg. auf den Haarausfall. Eine elektr. Ladung mit hoher Spannung, die gleichzeitig mit der Bestrahlung auftritt, scheint die zerstörende Wrkg. der Röntgenstrahlen zu verstärken im Vgl. zur selben Strahlendosis ohne elektr. Ladung. Theoret. wird angenommen, daß dieser Effekt von der Oberfläche ausgeht u. sich nach dem Innern kettenförmig fortsetzt. Bei negativer Ladung scheint der biolog. Strahleneffekt abgeschwächt zu werden. Elektr. Ladung der gleichen Art, aber ohne gleichzeitige Röntgenstrahlen ergab keinen biolog. Effekt, unabhängig von der Höhe der Spannung u. in Hinsicht auf positive oder negative Ladung. In Analogie zu diesen Ergebnissen sei es theoret. denkbar, daß fördernde oder vermindernde Wrkg. der Strahleneinfl. ebenso erreicht werden können durch Einbringen des Versuchsmaterials in ein genügend starkes magnet. Feld. (Acta radiol. [Stockholm] 28. 468—73. 13/11. 1947. Helsingfors, Finnland, Hosp. of the Wihuri Res. Inst.)

HOHENADEL. 4102

Oliver E. Paget, *Die biologischen Grundlagen der Strahlengenetik*. Es wird eine Einführung in die Theorie u. Methodik der genet. Forschung gegeben, u. die erforderlichen biol. Begriffe werden am Beispiel der Taufliège, *Drosophila melanogaster*, erläutert. (Mikroskopie [Wien] 2. 42—54. 1947.) U. JAJIN. 4130

G. N. Lenskaja, *Ergebnisse der Untersuchung über die Veränderlichkeit der Pest-Mikroben*. Es werden die Grundeigg. der Dissozianten u. Mutanten des *Bacillus pestis* beschrieben, wobei Vf. betont, daß es sich hier um das erste Beispiel einer exakt festgestellten artbildenden Veränderlichkeit pathogener Bakterien handelt. Auf die sehr große Ähnlichkeit der Arteeigg. der Mutanten mit jenen der Pseudotuberkelkulturen wird hingewiesen. (Журнал Микробиологии, Эпидемиологии, Иммунологии [J. Mikrobiol., Epidemiol., Immunobiol.] 1947. Nr. 2. 72—77. Wiss. Forschungsinst. für Mikrobiol. u. Epidemiol. des Südstens der UdSSR.) RENTZ. 4130

W. I. Kudrjawzew und **K. W. Kossikow**, *Vererbung fermentativer Eigenschaften bei einigen Saccharomyces-Hybriden*. Aus der Unters. der Vererbung der Fermenteigg. bei den Hybriden der 1. Generation von *Sacch. ellipsoideus* × *S. globosus*, *S. ellipsoideus* × *S. Chodati*, *S. globosus* × *S. Chodati* u. bei den Hybriden der 2. Generation von *S. ellipsoideus* × *S. globosus* wurde in allen Fällen in der 1. Generation ein Dominieren der Gärungseigg. jenes Elternteiles beobachtet, der die größte Fermentzahl besitzt.

In der 2. Generation trat eine Aufspaltung ein. Neben den elterlichen traten neue Formen mit neuen Kombinationen des Gärvermögens auf. Das Gärvermögen gegenüber Maltose (I), Saccharose (II), Raffinose (III), Galaktose u. Glucose wird auf die Nachkommenschaft kernvererbt. Das Gärvermögen gegenüber I wird unabhängig von den übrigen Fermenten vererbt, ein Hinweis auf die Ggw. eines für die I-Bldg. verantwortlichen Erbkeims. Das Gärvermögen für II u. III wird immer gemeinsam vererbt. Dies steht damit im Einklang, daß beide durch dasselbe Ferment, die Saccharase, vergärt werden. Dieser Saccharase entspricht ein Erbkeim. (Микробиология [Microbiology] 16. 477—82. Nov./Dez. 1947. Moskau, Inst. für Mikrobiol. u. Inst. für Genetik der Akad. der Wiss. der UdSSR.) ЛЕВТАГ. 4130

Louis Blaringhem, *Osmotische Migration von Micellen bei Entstehung von Pflanzenmutationen*. Aus den Versuchsergebnissen zahlreicher Forscher zieht der Vf. den Schluß, daß Schwankungen im W.-Haushalt der Zellen bei der Entstehung von Mutationen eine größere Rolle spielen als bisher angenommen wurde u. vielfach für die Bldg. der sog. „chem.“ Mutationen die Ursache sind. (C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 225. 1229—32. 22/12. 1947.) KALIX. 4130

G. Dillemann, *Vererbung der biochemischen Eigenschaften bei pflanzlichen Hybriden*. Es wird die Vererbung der biochem. Eig. bei pflanzlichen Hybriden besprochen. Im 2. Teil wird die Vererbung der chem. Zus. unter bes. Berücksichtigung des Eiweißes erörtert, die Vererbung der Geruchsstoffe u. Färbung der Elterpflanzen auf die Hybriden auch unter Beachtung der Tatsache, daß die Merkmale nur bei einem Elter auftreten u. das Auftreten von bestimmten biochem. Eig., die in der Descendenz auftreten, ohne den Elterpflanzen eigen gewesen zu sein, aufgezeigt. (Ann. pharmac. franc. 5. 439—51. Juli/Aug. 491—515. Sept./Okt. 1947.) H. P. FIEDLER. 4130

Hans Bauer, *Karyologische Notizen*. 1. Mitt. *Über generative Polyploidie bei Dermapteren*. Vf. untersuchte die Chromosomen von zwei Dermapterenarten: *Apterygida albipennis* MEGERLE u. *Prolabia arachidis* YERSIN. Die neuen Zahlen bestätigten die aus schon bekannten Zahlen abzuleitende Annahme, daß die Polyploidie bei der Art-bldg. der Dermapteren von Bedeutung war. Bekannt sind di- u. tetraploide Arten u. eine hexaploide. Polyploide besitzen multiple Geschlechtschromosomen; die Anzahl der X-Chromosomen entspricht prim. der betreffenden Polyploidiestufe. (Z. Naturforsch. 2b. 63—66. Jan./Febr. 1947. Hechingen, KWI für Biol.) ERXLEBEN. 4130

Béatrice Helmann, *Über das Gleichgewicht der letalen Gene in den Kulturen von Drosophila melanogaster*. Die Verss. erstrecken sich auf die herrschenden letalen Gene *Hairless*, *Curly* u. *Stubble*, deren Kennzeichnung einfach ist. Die Ergebnisse sind in Zahlentafeln zusammengestellt, Man kann annehmen, daß bei allen Verss. der Auswahlkoeff. im Verlaufe aufeinander folgender Generationen konstant bleibt. Dem Gen *Stubble* gelingt es, sich in eine wilde Kultur einzupflanzen u. nähert sich dem Erscheinen einer günstigen Mutation in der Natur, u. es erhebt sich die Frage nach seiner Frequenz in den natürlichen Kulturen, wo es sich theoret. leichter als die anderen, bisher untersuchten letalen Gene, behaupten muß. (C. R. Séances Soc. Biol. Filiales 141. 242—44. März 1947. École norm. supér., Labor. de zool.) WESLY. 4130

I. A. Rapoport, *Chemische Reaktion mit der Proteinaminogruppe der Gene*. Biochem. Beobachtungen über die Blockierung von Proteinaminogruppen u. den Mechanismus der Umwandlung von *Toxinen* (I) in *Anatoxine* unter dem Einfl. von *Formaldehyd* (II) veranlaßten Vf. zu analogen Verss. an Genen (III). An *Drosophila melanogaster* wurden während des Larvenstadiums subletale Konz. von II angewandt, während Eier u. Puppen einer kürzeren Einw. stärkerer Dosen unterworfen wurden. Nicht nur II, sondern auch Urotropin u. dessen Salze rufen *Mutationen* hervor; ähnliches gilt für gewisse andere Aldehyde, doch sind die aliph. Aldehyde C₃—C₅, C₈—C₁₄, Benzaldehyd u. viele andere Carbonylverb. wirkungslos. II ruft zum Unterschied von entsprechenden mutationsauslösenden Dosen von Kurzwellenenergie keine Sterilität hervor. II erhöht auch nicht die Zahl der dominanten Letal-Mutationen, wie dies für die mutationsauslösende Wrkg. der Röntgenstrahlen charakterist. ist. Weder bei Einzel-III noch bei III-Gruppen wurden Chromosomendefekte beobachtet. Das Überwiegen rezessiver Letal-Mutationen zusammen mit dem Fehlen von III-defekten deutet auf das Vorkommen einer Letalkomponente in der Genstruktur, wahrscheinlich Histon, hin. Auf die Ähnlichkeit der Gen-Mutationen mit der Anatoxin-Bldg. wird hingewiesen; wahrscheinlich ist auch das Mol.-Gew. der III ähnlich dem der I. Für die III-Änderungen unter dem Einfl. von II wird hauptsächlich eine Rk. mit den Diaminosäuren der Histone u. mit Tryptophan angenommen. Die Dynamik u. Natur der II-bedingten Mutationen werden als Beweise für die Rk. der III als unabhängiger mol. Einheiten angesehen. Die beiden Hypothesen der Subgene u. der Chromosomen als mol. Einheiten werden

abgelehnt. (Биологический Журнал [Biol. J.] 8. 359—79. Sept./Okt. 1947. Moskau, Inst. für Cytol., Histol. u. Embryol. der Akad. der Wiss. der UdSSR.)

FRANKE. 4130

C. Auerbach, J. M. Robson und J. G. Carr, *Chemische Erzeugung von Mutationen*. Da die Mutation als ein chem. Vorgang angesehen wird, ist die Erforschung von Mitteln, welche sie einleiten, nicht nur für die Mutation, sondern auch für die Erkenntnis der chem. Struktur des Gens von Bedeutung. Das erste Mittel, das eindeutig wirksam war, ist *Senfgas*. In weiteren Verss. an *Drosophila melanogaster* wurden 3 Körper als wirksam befunden, die zur Klasse der *N*- oder *S*-*Senfgas*verb. (I) gehören: 1) $O[CH_2-CH_2-S-CH_2-CH_2-CH_2Cl_2]$; 2) $N[CH_2-CH_2Cl_3]$; 3) $CH_3N[CH_2CH_2Cl_2]$. Sie enthalten alle ein ungesätt. :S oder ;N, welches sich mit dem chem. Material des Gens direkt verbindet. Die Wirksamkeit wird durch den Typ der Seitenketten in den I verstärkt ($ClCH_2-CH_2-$). *Chloracetone* u. *Dichloracetone* (Verb. mit den Seitenketten $ClCH_2-$) haben keine eindeutige Wrkg., *Chloräthylacetone* wurden noch nicht getestet. Verb. mit :As sind instabil u. tox., solche mit ;P scheiden wegen ihrer spontanen Entzündbarkeit aus. Die :SO₂-Verb. mögen einige Wrkg. haben, aber nicht die :SO-Verbindungen. Demgemäß mögen auch die *Nitrile*, *Isonitrile* u. die entsprechenden *Thiocyanate* u. *Isothiocyanate* einige Wrkg. haben. Andererseits scheint diese chem. Struktur nicht unbedingte Voraussetzung der mutagenen Wirksamkeit zu sein, da HADORN u. NIGGLI mit schwachen Lsgg. von *Phenol* eine beträchtliche Anzahl von Mutationen an explantierten Ovarien von *Drosophila* erzeugt haben. *Allylisothiocyanat* (Senföl) kommt natürlich in den *Brassica*(Kohl-)arten vor. Obgleich es in den Pflanzen keine Mutationen anzuregen scheint, dürfte seine Unters. u. die Suche nach weiteren natürlichen Mutagenen ratsam sein. — 20 Literaturangaben. (Science [New York] 105. 243—47. 7/3. 1947. Edinburgh, Univ., Dep. of Pharm. and Inst. of Animal Gen.)

WELTZIEN. 4130

Ss. M. Gerschenson, R. A. Silberman, O. L. Lewotschkina, A. M. Paschkowski, P. O. Ssitko und N. D. Tarnawski, *Induzierung von Mutanten mit Dichlordiäthylsulfid bei Drosophila*. *Drosophila melanogaster*-Männchen (*wa*-Linie) wurden bei 15—16° 10 Min. einer mit *Dichlordiäthylsulfid* gesätt. Atmosphäre ausgesetzt. Im Gegensatz zu den unbehandelten Kontrollen wurden bei diesen Tieren $13,3 \pm 1,9\%$ Letalmutationen nachgewiesen. (Доклады Академии Наук СССР [Ber. Akad. Wiss. UdSSR] [N. S.] 58. 1495—96. 1/12. 1947. Zoolog. Inst. der Akad. der Wiss. der Ukrain SSR, Abtlg. für Genetik.)

K. MATER. 4130

I. A. Rapoport, *Optisch aktive Stoffe und Symmetrie des Organismus*. Zwecks experimenteller Bestätigung der auf Grund der früheren Vers.-Ergebnisse (Доклады Академии Наук СССР [C. R. Acad. Sci URSS] [N. S.] 37. [1940.] 369) aufgestellten Hypothese, wonach die Asymmetrie nicht durch *Hydrochinon* (I), *p*-*Aminophenol* (II) u. *p*-*Phenylendiamin* (III) verursacht wird, sondern durch die sek. entstehenden akt. Prodd., werden die alleomorphen Mutationen der Rechts- u. Linksasymmetrie bei *Drosophila melanogaster* unter dem Einfl. von akt. Stoffen untersucht. Der für die Asymmetrievererbung der Weichtiere charakterist. Matroeffekt wird nicht beobachtet. Nichterbliche Inversionsformen werden nicht festgestellt. Ein allg. Dominieren eines Asymmetriemerkmals tritt in keinem Fall ein. Bei *d*-u. *l*-*Cinchonin*, *Strychnin*, *Brucin*, *Hyoscyamin* kann keine morpholog. Aktivität festgestellt werden. *Emetin* (IV) u. *Cephaelin* (V) verursachen eine Rechtsasymmetrie, welche an die von III erinnert. Das ungereinigte Alkaloidgemisch aus *Cephaelis* bewirkt eine Rechtsasymmetrie, *Bulbocapnin* eine Linksasymmetrie, die an die von I u. II erinnert. Der Wirkungsmechanismus auf die morpholog. Symmetrie wird darin gesehen, daß die opt. akt. Stoffe die stereochem. Protoplasmastruktur stören oder daß das gesamte Nervensyst. oder die rechten u. linken Stränge differentiell gereizt werden. Um eine morpholog. Asymmetrie zu bewirken, muß neben der opt. Aktivität eine starke Störung des n. Tonus u. des Metabolismus der Zellen vorliegen. Außerdem muß eine hohe Beständigkeit gegen die Wrkg. der Fermente vorliegen. Die mit *Drosophila melanogaster* keine Asymmetrie verursachenden opt. akt. Stoffe können an Organismen mit anderen Enzymeigg. morpholog. akt. werden. Das *l*-*Arbutin* verursacht dieselbe Morphose wie *d*-*Bulbocapnin*. (Доклады Академии Наук СССР [Ber. Akad. Wiss. UdSSR] [N. S.] 58. 1167—70. 21/11. 1947. Inst. für Cytol., Histol. u. Embryol. der Akad. der Wiss. der UdSSR.)

LEBTAG. 4130

—, *Genetische Wirkungen der Atombomben in Hiroshima und Nagasaki*. Die Personen, die nach den Bombenangriffen von Hiroshima u. Nagasaki am Leben blieben, sind auf genet. Wrkgg. der Strahlen zu überprüfen. Zur Kontrolle müssen andere Bezirke den gleichen Unters. unterzogen werden. Dominante Mutationen mit deutlichen schweren Veränderungen können weniger erwartet werden als solche mit kleinen, aber

möglicherweise bedeutenden Effekten für Körpergröße, Lebensspanne etc. In erster Linie aber müßten solche mit schweren Effekten, wie Totgeburten, Mißgeburten, inneren Schäden, die den Tod oder ernsthafte Krankheiten der Kinder verursachen, registriert werden. Die Resultate sind statist. zu erfassen. Eine period. Unters. der Nachkommen der bestrahlten Personen soll feststellen, ob genet. Effekte, die nicht bei der Geburt auftraten, noch später in Erscheinung treten können. Dieses Programm ist mindestens 10—20 Jahre durchzuführen; wenn möglich, sollte auch die 2. u. folgende Generation erfaßt werden. (Science [New York] 106. 331—33. 10/10. 1947. Genetics Conference, Committee on Atomic Casualties, Nat. Res. Council.) HOHENADEL. 4130

Adolf Krebs, *Fluorochrome in der Strahlenbiologie*. Nach STRUGGER (Naturwissenschaften 31. [1943.] 300) fluoresciert in acridinorange-vitalgefärbten Zellen lebendes Eiweiß grün, totes rot. Der Umschlag des Fluoreszenzleuchtens von grün nach rot ist ein Kriterium des Zelltodes (Objekt: *Allium cepa*-Epidermis). Die Meth. hat auch für tier. Zellen Bedeutung, ist jedoch nur unter strenger Einhaltung bestimmter Bedingungen, bes. der Beobachtungszeit, durchzuführen. Ist genügend Zeit zur Auswrgk. von Quellungs- u. Diffusionsvorgängen vorhanden, so kann die tote Zelle die beim Absterben angenehmen Rotfluoreszenz wieder verlieren u. jetzt permanent grün fluorescieren (z. B. Blutzellen). Das Verf. ist einfach u. mit jedem Mikroskop durchführbar. Die Färbung erfolgt mit *Acridinorangelsg.* 1:10000 durch 8—10 Minuten. (Naturwissenschaften 34. 59. Dez. 1947. Frankfurt a. M., Univ., Inst. für angew. Chem.) LANGECKER. 4150

M. Rouyer und P. Grabar, *Untersuchung des Wirkungsmechanismus des Ultraschalles auf Mikroben*. Die Testobjekte (*Bacillus paratyphosus* YGR u. rote Blutkörperchen) werden bei 30 Min., bzw. 30—100 Sek. Beschallung zerstört, u. zwar gleich welche Zus. die Atmosphäre über dem Suspensionsmittel aufweist. Im Vakuum bleibt diese Wrkg. aus. Die Schädigung besteht in einer Kavitation der Körper. (Ann. Inst. Pasteur 73. 215—21. März 1947. Paris.) J. KEIL. 4150

B. L. Asstaurov, *Experimenteller Beweis des Fehlens einer direkten schädigenden Wirkung der Röntgenstrahlen auf das Cytoplasma der lebenden Zelle*. Bei der Röntgenbestrahlung der Eier von *Bombyx mori* stellt Vf. fest, daß auch bedeutende Dosen der Strahlen nicht die geringste schädigende Wrkg. auf den Ablauf der Entw. ausüben. Da die wachsende Eizelle ein überaus empfindliches Objekt ist, kann man verallgemeinernd annehmen, daß die Röntgenbestrahlung des Cytoplasmas überhaupt von keinem merkbaren biol. Effekt begleitet wird. (Доклады Академии Наук СССР [Ber. Akad. Wiss. UdSSR] [N. S.] 58. 887—90. 11/11. 1947. Inst. für Cytol., Histol. u. Embryol. der Akad. der Wiss. UdSSR.) H. v. PEZOLD. 4150

Titus C. Evans, *Wirkungen von durch Strahlung erzeugtem H₂O₂ auf die Spermatozoen von *Arbacia punctulata**. Stark bestrahltes W. (>100000 r) schädigt in ihm bedingliches Sperma im Sinne einer Abkürzung der Lebenszeit u. Verlust der zellteilenden Eigg., wenn es zur Befruchtung reifer Eier verwandt wird. Die Schädigung wächst mit Zunahme der Bestrahlungsdosis u. der Länge des Verweilens im bestrahlten Wasser. Als Ursache wird die Bldg. von H₂O₂ in bestrahltem W. angesehen bzw. experimentell nachgewiesen. — Weitere ähnl. Rkk. des Spermas auf direkte Röntgenbestrahlung werden mit diesen Befunden im Zusammenhang besprochen. (Biol. Bull. 92. 99—109. April 1947. New York, Univ., Radiol. Res. Labor., u. Woods Hole, Mass., Marine Biol. Labor.) STEVERS. 4150

A. A. Schachow und Je. Ss. Katschinskaja, *Einige physikalisch-chemische Eigenschaften des Zellsaftes von Halophyten*. Im Vegetationsvers. mit *Salsola soda* u. *Salicornia herbacea* u. im Feldvers. mit *Atriplex verrucifera* u. *Artemisia pauciflora* wird gezeigt, daß die spezif. Elektroleitfähigkeit des Zellsaftes mit dem Alter der Pflanzen u. mit dem Salzgeh. des Substrates ansteigt. Die Bindung der Mineralionen durch die organ. Zellsubstanzen erhöht die Viscosität des Zellsaftes u. schützt die Plasmaeiweiße u. Fornelemente der Halophytzelle vor der Giftwrkg. der Neutralsalze. Bei Salzreichtum des Substrates ist der Zellsaft schwach alkalisch. (Доклады Академии Наук СССР [Ber. Akad. Wiss. UdSSR] [N. S.] 58. 1817—20. 11/12. 1947. Forst-Inst. der Akad. der Wiss. der UdSSR.) LEBTAG. 4150

Richard Kuhn und Irmentraut Löw, *Kristallisation des Gynotermions von *Chlamydomonas**. Aus weiblichen Gameten von *Chlamydomonas* u. zwar aus getrockneten irha⁺-♀-py⁺-Zellen wurde der geschlechtsbestimmende Stoff (vgl. KUHN u. Mitarbeiter, C. 1942. II. 1580 u. C. 1943. I. 38) *Isorhamnetin* (*Quercetin-3'-methyläther*, I) in citronengelben Nadelchen isoliert. Die Gynotermionwrkg. stimmte mit der des synthet. Farbstoffes überein, die Tetraacetylverb. (F. 205—207^o, farblose Nadelchen) ergab mit synthet. Tetraacetyl-I (F. 205—207^o) keine Depression. Aus pae⁺-♂-py⁺-Zellen konnte unter den gleichen Bedingungen kein I erhalten werden, so daß I als spezif. Stoff der

weiblichen Geschlechtszellen anzusehen ist. Die männlichen Geschlechtszellen (pae⁺- δ -py⁺) enthalten in bedeutender Menge ein dunkelrotes Anthocyan, das in den weiblichen völlig fehlt. (Naturwissenschaften 34. 374. 1947, ausgeg. Aug. 1948. Heidelberg, KWI f. med. Forsch., Inst. f. Chem.)
SCHORMÜLLER. 4150

Robert Tulasne und Raymond Minck, *Beweis von Kernformen in Kokken durch Verwendung von Ribonuclease*. (Vgl. C. 1947. 1671.) Vff. untersuchten Gonokokken u. Meningokokken als gramnegative, Staphylococcus aureus u. Streptococcus haemolyticus als grampositive Kokken auf Kernstrukturen. Nach Fixierung in Lsg. nach CHABAUD ließen sie Ribonuclease in schwacher Konz. einwirken u. konnten nach Anfärben nach GIEMSA im Cytoplasma einen oder mehrere Kerne feststellen. Das Vorhandensein eines Kerns in Bacillen u. Kokken u. gleichzeitig die Lokalisation der Ribonucleinsäure im Cytoplasma ist damit nachgewiesen. (C. R. Séances Soc. Biol. Filiales 141. 1255—56. Dez. 1947. Strasbourg, Inst. d'hyg. et de bactériol.)
WOLFGANG ALBRECHT. 4150

Je. Schubnikowa, *Ribonucleinsäure im Lebenszyklus der Protozoenzelle*. Die Ribonucleinsäure (I) konzentriert sich in den Conjuganten um die Makronuclei u. die sich teilenden Mikronuclei u. behält diese Verteilung im Verlaufe des gesamten Konjugationsprozesses u. nachher bei. Mengenmäßige Veränderungen des Geh. an I scheinen während der Konjugation nicht zu erfolgen. Nach der Konjugation erfolgt mit der Reorganisation des Kernsyst. ein Anwachsen des I-Gehaltes. Die Funktionsverhältnisse in der Zelle beeinflussen die Verb. u. Mengen der I verschieden. Ein Hungerzustand führt zu einer merklichen Umlagerung derselben aus dem Zentrum der Zellen nach der Peripherie, bes. nach den Polen. Zum Unterschied. von der Thymonucleinsäure unterliegt I leicht Veränderungen in Abhängigkeit von den Lebensbedingungen der Zelle. Die Belichtung hat keinerlei Einfl. auf den Geh. an I. (Доклады Академии Наук СССР [Ber. Akad. Wiss. UdSSR] [N. S.] 55. 521—24. 21/2. 1947. Moskau, Lomonossow-Univ.)
A. JACOB. 4150

David L. Drabkin (unter techn. Mitarbeit von Jacqueline M. Fetsko und Burnetta L. Lecrone), *Leber-Regeneration und Cytochrom c-Stoffwechsel. Der Einfluß der Menge des entfernten Gewebes und der Nahrung, mit einer Bemerkung über gleichzeitige Veränderungen der Lebernucleinsäuren*. Bei diesen Verss. wurde eine Meth. angewandt, die mit der bei den früheren Unterss. (C. 1946. I. 1728) verwendeten im wesentlichen übereinstimmte. Durch Entfernung verschied. großer Gewebsmengen (1 oder 2 Leberlappen) wurde gefunden, daß die Menge des regenerierten Gewebes u. des neu auftretenden Cytochroms c (I) bei stärkerer Gewebentnahme erhöht wird. Die Leberregeneration u. das Erscheinen von I erfolgte unter diesen Vers.-Bedingungen hauptsächlich in den ersten 4—6 Tagen nach der Operation, indem in Wiederherst.-Perioden von 4, 6 u. 14 Tagen 16,1; 10,9 bzw. 4,8% des gesamten I-Geh. neu auftrat. Das Erscheinen von neuem I u. von Ribosenucleinsäure erwies sich als relativ unabhängig vom Nahrungsprotein. Bei proteinfreier Nahrung waren diese Verb. in erhöhtem Maße in den regenerierten Geweben vorhanden, u. die Regeneration war bes. hoch bei Übergang von proteinfreier zu proteinreicher Nahrung. Die nunmehr vorliegenden Befunde stützen die Annahme, daß Zellbestandteile wie I u. Ribosenucleinsäure vorzugsweise in den Geweben gebildet oder eingelagert werden u. für Wachstums- u. Proliferationsvorgänge wichtig oder unentbehrlich sind, die ihrerseits von inneren u. äußeren Faktoren abhängig sind. (J. biol. Chemistry 171. 395—408. Nov. 1947.)
SCHWAIBOLD. 4150

David L. Drabkin (unter techn. Mitarbeit von Jacqueline M. Fetsko und Burnetta L. Lecrone), *Leberregeneration und Cytochrom c-Stoffwechsel. Der Einfluß von Anoxie und der Injektion von Cytochrom c*. (Vgl. vorst. Ref.) In Fortführung der bisherigen Unterss. wurde nachgewiesen, daß die Leberregeneration u. der Cytochrom c (I)-Umsatz durch verringerte O₂-Zufuhr nicht beeinflußt wird. Dagegen wird unter dieser Bedingung die Konz. der Erythrocyten u. des Hämoglobins stark erhöht. Es wird also hierbei prim. eine Anpassung des Transportsyst. bewirkt. Durch Injektion beträchtlicher Mengen von I wurde keine einheitliche Wrkg. auf das Auftreten dieser Verb. in der regenerierenden Leber herbeigeführt, dagegen wurde eine verstärkte Regeneration der Leber beobachtet. Ein beträchtlicher Anteil des zugeführten I wurde durch die Nieren ausgeschieden. (J. biol. Chemistry 171. 409—17. Nov. 1947.)
SCHWAIBOLD. 4150

H. Belval und S. Lemoyne, *Integrität des Cytoplasmas und celluläre Permeabilität*. Mkr. Unterss. zeigen, daß beim Tode zuerst die Parenchymzellen u. dann erst die vasculären Ringzellen absterben. (Bull. Soc. Chim. biol. 29. 667—71. Juli/Sept. 1947.)
KIMMERLE. 4150

Runar Collander, *Über „Lipoid-Löslichkeit“*. Ausführliche krit. Betrachtungen an Hand des Schrifttums über die von OVERTON entwickelte Lipoidtheorie über die Protoplasma-Permeabilität u. die darauf einflußnehmenden Faktoren. Um die Verteilung von gelösten Stoffen im Syst. Plasma/Membranlipoid/Wasser abschätzen zu können, werden an ausgewählten Systemen (z. B. Ae./W. oder Olivenöl/W.) Modellverss. durchgeführt u. die Verteilungskoeff. von organ. Stoffen ermittelt. Die eingehende rechner. Auswertung der Ergebnisse zeigt, daß die Lösungeigg. der organ. Lösungsm. auf 2 Hauptfaktoren zurückgeführt werden können, nämlich einmal auf ihre Polarität (Hydrophilität) u. zum andern auf ihre Acidität bzw. Basizität; andere Einfl. treten demgegenüber in den Hintergrund; die Polarität wirkt sich bei weitem am stärksten aus. Es wird abgeleitet, daß bei bekanntem Verteilungskoeff. einer gelösten Substanz im Syst. Lösungsm. I/W. durch graph. Auswertung in logarithm. Darst. das Vorhandensein der gleichen Substanz in einem Syst. Lösungsm. II/W. ermittelt werden kann nach der Beziehung: $\log k_{II} = a \cdot \log k_{I} + b$, wobei a u. b empir. Konstanten darstellen. Ferner wird gezeigt, daß die Verteilungskoeff. von hydrophilen organ. Säuren im Syst. Ölsäure/W. angenähert aus denen in den Systemen Butylalkohol/W.

u. Ae./W. nach der empir. Beziehung $k_{\text{Ölsäure}} = \frac{(k_{\text{Ae.}})^2}{1,5 \cdot k_{\text{Butylalkohol}}}$ abgeleitet werden

können. Auch im Falle der Ggw. unbekannter Lipoide in der Plasmamembran ist die Ermittlung ihrer Polarität u. ihrer Acidität bzw. Basizität sehr wichtig. (Acta physiol. scand. 13. 363—81. 1947. Helsingfors, Univ., Botan. Inst.) TAFEL. 4150

Ph. J. Luteraan, M. F. Champeau und J. Choay, *Die Rolle der Fette bei der Desmolyse*. Vff. untersuchen die Rolle des unverseifbaren Anteils auf die Desmolyse. Sie kamen zu folgenden Feststellungen: Die Fette haben nicht nur einen energet. Eigenwert; sie treten bei der Desmolyse in Erscheinung, wobei sie eine protoplasm. Durchtränkung vornehmen unter Berücksichtigung des lipocyt. Koeffizienten. Infolge ihrer Autoxydabilität wird der desmolyt. Wert in der Zelle aufrechterhalten, bedingt durch Teile der unverseifbaren Fraktion, bes. der Carotinoide. (C. R. Séances Soc. Biol. Filiales 141. 617—18. Juni 1947. Fac. de méd., Labor. de parasitol.)

BAERTICH. 4150

Ph. J. Luteraan, M. F. Champeau und J. Choay, *Über den biologischen Wert der Pigmente und der Fette*. (Vgl. vorst. Ref.) Vff. nehmen an, daß außer den Vorgängen der Desmolyse u. der Proteogenese in den Zellen weitaus mehr uns bis jetzt unbekannte Vorgänge herrschen, deren Auswrkkg. man wohl beobachten kann, aber deren Mechanismus noch nicht geklärt ist. (C. R. Séances Soc. Biol. Filiales 141. 618—19. Juni 1947.)

BAERTICH. 4150

Suzanne Bazin, *Eindringen einiger Aminoalkoholester in den Vacuolensaft von Chara*. Gruppen von 10 Zellen werden in Lsgg. der zu untersuchenden Stoffe getaucht. Nach 1 Std. wird 0,1 cm³ des extrahierten Zellsaftes mit einer 0,5%ig. Lsg. von Silicowolframsäure getüpfelt, wobei sich ein Nd. des Aminoalkoholesters dieser Säure bildet, sofern eine genügende Menge Ester in den Zellsaft eingedrungen ist. Durch mehrere Verss. ermittelt man die Mindestkonz. der Ester, die zur Erzeugung des genannten Nd. erforderlich ist. Andererseits stellt man unter den gleichen Bedingungen die Konz. des Saftes durch Vgl. mit Lsgg. von bekanntem Estergehalt fest. Es zeigt sich: 1) Die Ggw. der an den Bzl.-Kern der veresterten Säure gebundenen Aminogruppe scheint das Eindringen in die Zelle nicht zu begünstigen, weil Stovain besser als Novokain u. Tutokain eindringt. 2) Die Verlängerung der C-Kette des Aminoalkohols ist ohne große Bedeutung, weil Novokain in der gleichen Menge wie Tutokain eindringt. 3) Die Ggw. einer Amyl- statt einer Amingruppe scheint die Akkumulation in der Zelle zu begünstigen, bes. wenn es sich um die Amingruppe der Aminosäure handelt, z. B. im Falle des Butylins u. des Pantokains. 4) Die Ggw. von heterocycl. Kernen (Perkain, Kokain) scheint das Eindringen in die Zelle zu begünstigen. (C. R. Séances Soc. Biol. Filiales 141. 224—26. März 1947. Inst. de biol. physico-chim.)

WESLY. 4150

Ph. J. Luteraan, M. F. Champeau und J. Choay, *Über die Rolle gewisser Pigmente bei der Zellatmung*. Zusammenfassung von Arbeiten der Vff. (Ann. Parasitol. humaine comparée 21. [1946.] 345 u. 356) über *Rhodotorula rubra*, welche 4 Carotinoide enthält, u. *Pullularia pullulans* mit einem beträchtlichen Geh. an Melanin. Die fettlöslichen Carotinoide gehen aus Lipoiden durch Entziehung von H hervor, bei welchem Vorgang eine Phosphorylierung beteiligt ist. Die Carotinoide erhöhen ebenso wie die Melanine das Redoxpotential, in Gegenwrkg. gegen eine etwaige Anaerobiose. Diese Wrkg. ist bei den Carotinoiden gebunden an die Geschwindigkeit, mit welcher ihre irreversible Oxydation erfolgt. (C. R. Séances Soc. Biol. Filiales 141. 616—17. Juni 1947. Fac. de Méd., Labor. de parasitologie.)

HESSE. 4150

Tage Astrup, Albert Fischer und Vilh. Øhlenschläger, Eiweißstoffwechsel von Gewebszellen in vitro. 5. Mitt. *Die das Wachstum unterstützenden Substanzen in zuckerfreien Malzextrakten.* (4. vgl. C. 1946. II. 1128.) Es wird gezeigt, daß es durch zuckerfreie Malzextrakte den Gewebszellen möglich ist, Glucose, Fructose u. Mannose für das Wachstum zu benutzen, während ohne Zugabe des Malzextraktes die Zucker ohne Wrkg. waren. (Acta physiol. scand. 13. 267—76. 1947. Kopenhagen, Charlsherg Found., Biol. Inst.)

KIMMERLE. 4150

Tage Astrup, Gösta Ehrensvärd, Albert Fischer und Vilh. Øhlenschläger, Eiweißstoffwechsel von Gewebszellen in vitro. 6. Mitt. *Die das Wachstum unterstützenden Substanzen.* (5. vgl. vorst. Ref.) Für das Wachstum von Gewebszellen in vitro sind Substanzen nötig, die das Wachstum anregen (Embryonin, hochmol. Eiweißfraktionen) u. solche, die das Wachstum unterstützen (niedermol. Stoffe). Je stärker Malzextrakte gereinigt werden, desto weniger akt. wirken sie auf das Wachstum ein. Zusammen mit den Malzextrakten wirken gepulverte Embryoextraktpräpp. auf Wachstum u. Bldg. von Gewebskulturen ein. (Acta physiol. scand. 14. 195—207. 1947.)

KIMMERLE. 4150

R. I. Belkin, Die Entwicklung und Bedeutung der Wundhormone für die Regeneration. Übersicht über die *Wundhormone (Trepnone).* — 39 sowjet. u. 64 andere Literaturangaben. (Успехи Современной Биологии [Advances mod. Biol.] 24. 61—88. Juli/Aug. 1947.)

QUECK. 4150

Hilde Krantz, Reaktion der Zellkerne auf Narkotica. Best. der Kernvoll. an motor. Vorderhornzellen u. Basalzellen der Epidermis von Temporarien, die in 1,3%ig. Ae. oder 1- oder 5%ig. A. narkotisiert worden waren. Die Berechnung der Kernvoll. erfolgte als Rotationselipsoide aus Durchmessermessungen mit Okularmikrometer an ZENKERfixierten Paraffinschnitten nach Hämatoxylin-Eosin oder Toluidinblaufärbung. Die Ergebnisse der Ausmessung von je 100 Kernen wurden variationsstatist. ausgewertet. Als Ergebnis kann festgehalten werden, daß die Kernvoll. im prä- u. postnarkot. Reizzustand zunehmen, während der Narkose jedoch abnehmen. (Z. Naturforsch. 2b. 428—33. Nov./Dez. 1947. Marburg a. d. L., Univ., Anatom. Inst.)

JUNKMANN. 4150

M. N. Meissel und N. B. Sawarsina, Fluoreszenzmikroskopische Beobachtungen an lebenden Zellen von Mikroorganismen. 1. Mitt. *Hefe und hefeartige Mikroorganismen.* Durch Anwendung einer Meth. zur Lebendfärbung von Hefe u. hefeähnlichen Organismen mittels „Fluorochromen“ für anschließende fluoreszenzmkr. Unters. der Zellstruktur untersuchen Vff. letztere bei verschied. Bedingungen der Zellexistenz. — Die von C. KELLER (Wiener Med. Wschr. 89. [1939.] 329) für die bakterioskop. Diagnostik vorgeschlagene Fluoreszenzmikroskopie in sichtbarem Licht steht der UV-Fluoreszenzmikroskopie auch bei empfindlichsten cytol. Unters. nur wenig nach, zumal der Ausfall der blauen u. violetten Fluoreszenzen vermieden wird. Aus einer Reihe untersuchter Fluorochrome erwiesen sich *Berberinsulfat (I)*, *Acridinorange NO (II)*, *Aurophosphin (III)*, *Coriphosphin*, *Thioflavin S* u. *Neutralrot (IV)* als bes. wirksam. I u. III färben am besten die Chonchiosomen lebender Zellen, V das Vakuolensyst. u. II das Volutin. Alle verwendeten Fluorochrome werden in verschied. Maße vom Protoplasma adsorbiert. Die Verwendung von Fluorochromen zur Färbung lebender Zellen hat gegenüber n. Farbstoffen eine Reihe von Vorzügen. Letztere müssen in wesentlich größeren Konz. angewandt werden, was zu einer Kumulierung zellfremder Stoffe führt; erstere sind daher viel weniger tox. u. beeinflussen die Lebenstätigkeit der Zellen nur in geringem Maße. — Die durch diese Meth. ermittelte Kernstruktur der Hefezellen stimmt mit den Vorstellungen von GUILLIERMOND völlig überein, während die Anschauungen von LINDEGREN (Mycologia 37. [1945.] 767) als phantast. anzusehen sind, da sie einer exakten mikroskop. Unters. nicht standhalten. Die Wanderzellen der Hefe unterscheiden sich von den aeroben Zellen durch stärkere Fluoreszenz des Cytoplasmas (Erhöhung der Sorptionsfähigkeit), größere Kerne u. Cariosomen, hypertrophierten u. stärker adsorbierenden Chondriosomenapp. u. energischerer Kumulierung der Fluorochromen in den Vakuolen. Der Einfl. narkot. Substanzen (Ae., CHCl_3) auf die Zellen bewirkt Verstärkung der Protoplasmafluoreszenz u. Austritt der Fluorochromen aus den Vakuolen. Dieser Anfangswrkg. folgen Änderungen des Leuchtens der Chondriosomen u. Kerne. Durch die Fluoreszenzmikroskopie können alle grundlegenden Phasen u. Veränderungen des Zellprotoplastes durch äußere Einwirkungen, die bei der n. Mikroskopie nicht erfaßbar sind, beobachtet werden. — Weiter beobachten Vff. die Eigenfluoreszenz verschied. Mikroorganismen; das vom Pilz *Eremothecium Ashbyi* in reichlichen Mengen synthetisierte *Riboflavin* z. B. bringt das Vakuolensyst. der Zelle zum Leuchten. Bemerkenswert ist, daß der Schimmelpilz *Penicillium sp.* in Reinkultur keine Fluoreszenz zeigt, in gemeinsamen Kulturen mit Hefe u. hefeähnlichen Organismen jedoch diese langsam

mit einem rosafarbenen Pigment anfärbt, das in Woodschem oder sichtbarem blauen Licht eine grelle orange Fluoreszenz aussendet. Diese fluorochrome Verb. ist in W. unlösl., diffundiert nicht ins Nährmedium u. bildet sich nur an Stellen unmittelbarer Berührung des Schimmelpilzes mit anderen Mikroorganismen. (Микробиология [Microbiology] 16. 394—402. Sept./Okt. 1947. Moskau, Akad. d. Wiss., Inst. für Mikrobiol.)

H. v. PEZOLD. 4150

Chr. P. Raven, J. C. Kloek, E. J. Kuiper und D. J. de Jong, *Der Einfluß der Konzentration, der Behandlungsdauer und des Entwicklungsstadiums beim Lithiumeffekt auf die Entwicklung von Limnaea stagnalis*. Früher hatte RAVEN (C. 1943. II. 139) beobachtet, daß Einw. von LiCl auf die Eier von *Limnaea stagnalis* zur Bldg. von „Exogastrulae“, oder von Mißbildungen vor allem in der Kopfregion führen konnte. In über 400 Vers.-Serien wurden nun Eier von *Limnaea* mit verschied. Konz. von LiCl (0,01 bis 0,001%) behandelt u. das Entwicklungsstadium zu Beginn u. Ende der Einw. genau bestimmt. Für die Bldg. von Exogastrulae bestand maximale Sensibilität kurz vor u. während der 2. Teilung. Neigung zu Mißbildungen des Kopfes bestand maximal kurz nach dem Legen der Eier; darauf folgte eine Zeit sehr geringer Empfindlichkeit gegen LiCl, bis einige Std. nach dem 24-Zellenstadium ein neues Maximum erreicht wurde. Während der Periode geringer Empfindlichkeit schien ein Zusammenhang zwischen Auftreten der Mißbildg. u. Phase der Zellteilung zu bestehen. Wurden die Eier im Ruhestadium zwischen 2 Teilungen aus der LiCl-Lsg. entfernt, so traten keine Deformationen auf, wohl aber, wenn die Behandlung bei einer best. Teilungsphase unterbrochen wurde. Im 24-Zellenstadium liegt also bei *Limnaea* die Determination der Kopforgane noch nicht unwiderruflich fest. (Proc., Kon. nederl. Akad. Wetensch. 50. 584—94. 1947. Utrecht, Univ., Zoolog. Labor.)

ERXLEBEN. 4150

P. Ancel, *Über den Nachweis individueller Verschiedenheiten in der Konstitution der Embryonen durch die vereinigte Wirkung von zwei teratogenen, chemischen Stoffen*. Jeweils 2 der 4 Verbb. *Eserinsulfat*, *Colchicin*, *Trypaflavin* u. $\text{Na}_2\text{CH}_3\text{AsO}_2$ werden gemischt; 0,1 cm³ der Mischung werden 48 Std. nach der Incubation auf einen Kückenembryo der Rasse des weißen Leghorns gestrichen. 1) Die Mischung von 2 Stoffen A u. B verursacht bei einigen Embryonen innerhalb gewisser Dosengrenzen das Auftreten der durch Stoff A, bei anderen der durch Stoff B, bei wieder anderen der durch beide Stoffe bedingten Mißbildungen. Einige Embryonen zeigen keine Mißbildung. 2) Die Mischung der Stoffe C u. D verursacht die gleichen Ergebnisse, jedoch mit der Ausnahme daß kein Embryo die Vereinigung der von jedem einzelnen Stoff verursachten Mißbildungen aufweist, ganz gleich, wie groß die angewandten Dosen sind. Es zeigt sich also, daß individuelle Abwandlungen in den Beziehungen zwischen dem Grad der Sensibilität des Embryos gegen einen teratogenen Stoff mit ausgewählter Wrkg. u. dem Grad der Sensibilität gegen einen anderen dieser Stoffe bestehen. (C. R. Séances Soc. Biol. Filiales 141. 208—09. März 1947. Inst. de biol. physico-chim.)

WESLY. 4150

P. Ancel, *Über eine mit Hilfe von vereinigten chemischen Stoffen erhaltene Gesichtsmißbildung*. (Vgl. vorst. Ref.) Durch Abstreichen von 0,1 cm³ einer Lsg. von 0,125 mg *Eserinsulfat* u. 0,0166 mg *Trypaflavin* auf Kückenembryonen 48 Std. nach der Incubation wird in 26% der Fälle eine Agenesie des Oberkieferfleisches hervorgerufen, die am 10. Tage nach der Incubation makroskop. diagnostiziert u. am Ende der Incubationszeit (20 Tage) festgestellt werden kann. Die sich auf die obere Schnabelhälfte u. die Gaumenwölbung beziehenden Mißbildungen werden im einzelnen beschrieben. (C. R. Séances Soc. Biol. Filiales 141. 209—10. März 1947.)

WESLY. 4150

P. Ancel, *Über die Erhöhung der teratogenen Wirkung eines chemischen Stoffes durch Assoziation mit einem anderen Stoff*. (Vgl. vorst. Ref.) Erweiterung der in vorst. Ref. durchgeführten Versuche. Die in der 48. Std. mit 0,125 mg *Eserinsulfat* oder 0,00025 mg *Colchicin* behandelten Embryonen zeigen die gleichen Mißbildungen wie Embryonen, die mit beiden Stoffen gemeinsam oder mit jeweils einem Stoff in stärkerer Dosis behandelt worden sind. Daraus folgt, daß die durch Assoziation eines chem. Stoffes mit einem anderen Stoff hervorgerufene Erhöhung der teratogenen Kraft einer allg. von der Natur des assoziierten Stoffes unabhängigen Wrkg. auf den Organismus zugeschrieben werden kann. (C. R. Séances Soc. Biol. Filiales 141. 316—17. April 1947.)

WESLY. 4150

J. Brachet und R. Jeener, *Die Strukturproteine Szent-Györgyi's und das Thymonucleohiston*. Aufbauend auf den Arbeiten von SZENT-GYÖRGYI u. Mitarbeitern (C. 1941. II. 3077) verglichen Vff. die physikal. u. chem. Eig. der Strukturproteine (II) u. des *Thymonucleohistons* (I) u. fanden große Ähnlichkeit. Das *Renosin* enthält über 2% I. Sie behandelten Epidermiszellen mit EDSALL-Harnstofflsg. u. fanden zunächst keine Wrkg.; nach dem Zerreiben der Zellen bildeten sich aus den Kernen zum Teil doppelbrechende I-Fasern. Viscosität u. Doppelbrechung der II verschwanden durch Einw.

von I-Polymerase. Kernlose oder kleinkernige Zellen enthielten stets wenig oder kein II. Ihre spezif. Eigg. verdanken die II demnach den vorhandenen I. Vf. diskutieren die Möglichkeit, daß auch das *Plasmosin* von BENSLEY (Biol. Symp. 10. [1943.] 323) u. die von LAWRENCE, NEEDHAM u. SHEN (Nature 2. [1940.] 104) aus Amphibien-Neurula isolierten Proteine mit II u. damit auch mit I in enger Beziehung stehen. (Biochim. biophysica Acta [Amsterdam] 1. 13—20. Jan. 1947. Brüssel, Freie Univ., Fac. des Sci., Labor. de Morphol. animale et de Physiol. animale.)

ERKLÉBEN. 4150

Alberto Monroy, *Möglichkeiten und Grenzen der Anwendung von polarisiertem Licht bei der Untersuchung der submikroskopischen Struktur von Zellen und tierischem Gewebe*. Vf. verweist eingehend auf die Schwierigkeiten bei der Unters. der submikroskop. Zell-u. Gewebstruktur durch das Polarisationsmikroskop. Vor allem bei tier. u. menschlichem Gewebe ist das Material oft so labil, daß es durch die verschied. Fll., mit denen es bei der Unters. zur Änderung des Brechungsindex getränkt wird, in vielen Fällen durch chem. oder physikal. Einfl. in seiner Gestalt verändert wird. Die durch die Unters. in polarisiertem Licht erhaltenen Ergebnisse können nur zusammen mit gleichzeitig anderen Methoden (z. B. Röntgen-Unters.) voll ausgewertet werden. In diesem Zusammenhang verweist Vf. auf die Fortschritte, die bei der Unters. des Muskelfibroins u. der Chromosomen durch diese kombinierte Meth. erzielt wurden. (Ric. sci. Ricostruzione 17. 643—45. Mai 1947. Napoli, Stazione Zoologica.)

H. SCHEURLEN. 4150

Ph. Joyet-Lavergne, *Untersuchungen über die Lokalisierung der Oxydationszonen in lebenden Zellen vermittels der Indigosol I B-Technik*. Wss. orangerote Indigosol I B-Lsg. verfärbt sich in vitro bei der Oxydation, wobei 5 graduell ansteigende Oxydationsstufen angezeigt werden (1. blaßorange, 2. hellbraun, 3. fast farblos, 4. hellgrün, 5. grün). Vermittels dieser Technik wurde das Oxydationsvermögen tier. (Speichel der Chironomuslarve, Gregarinen) u. pflanzlicher Zellen (Phanerogamen, Algen, Pilze) untersucht. — Die Oxydo-Redd. in der lebenden Zelle sind von der Zellstruktur abhängig. Kern wie auch Cytoplasma bilden diesbzgl. heterogene Medien. Im Kern besitzt der Nucleolus ein viel stärkeres Reduktionsvermögen (Stufe 5) als die ihn umgebende Substanz (Stufe 1). Im Cytoplasma üben nur die Chondriosomen ein starkes Reduktionsvermögen (Stufe 5) aus, während dieses für die übrige Substanz bei Tierzellen Stufe 3, bei Pflanzenzellen Stufe 1—2 entspricht (bei Antheridien u. ♂ Gameten verschied. Pilze Stufe 3 u. 4). — Das erhöhte Oxydationsvermögen von Nucleolus u. Chondriosomen wird auf das in ihnen enthaltene, als Oxydationskatalysator wirkende Vitamin A—Glutathion-Syst. zurückgeführt. — 25 Literaturangaben. (Bull. Soc. Chim. biol. 29. 258—65. Jan./März 1947. Bois-Colombes, Seine, École des Hautes-Études, Labor. de Cytol. de la sexualité.)

RANG. 4150

F. Jacoby, *Verwendung der Phosphatase-reaktion bei einer Methode zur Demonstrierung der Gallencapillaren von Ratten*. Durch Abbinden des Ductus hepaticus u. einer dadurch bewirkten Anstauung der Galle, die mit einer Erhöhung des Geh. an alkal. Phosphatase (I) einhergeht, kann man die Gallencapillaren sichtbar machen, wenn eine Behandlung nach GOMORI zum Nachw. der I vorgenommen wird. (J. Physiology 106. 33 P. 15/10. 1947. Birmingham, Med. School.)

HESSE. 4150

H. Tuchmann-Duplessis, *Eine einfache Färbetechnik zur Darstellung der glandulären Zellen der Hypophyse*. Zur Darst. der verschied. Zellarten der Hypophyse nach HELLY-Fixierung werden die entparaffinierten Schnitte wie folgt gefärbt: a) 15 Min. 1%ig. Fuchsin-Lsg.; b) schnell waschen in W.; c) 1 Min. in eine 2%ig. Lsg. von Orange G tauchen; d) ohne zu waschen, eine Lsg. von 5%ig. Phosphorwolframsäure 2 Min. lang auf die Objektträger schichten; e) in dest. W. waschen, 5—6mal wiederholen; f) 15 Min. in einer Blau-Orange-Lsg. (1 g Anilinblau, 2 g Orange G, 7 cm³ Essigsäure, 100 cm³ aq. dest.) färben; g) schnell in 70%ig. A. waschen, entwässern, Canadabalsam. Diese Meth. gibt kontrastreiche Bilder, die eine Unterscheidung der eosinophilen u. basophilen Zellen u. die cytol. Darst. der Lobus glandularis ermöglichen. (Bull. Histol. appl. Physiol. Pathol. 24. 180—81. Nov. 1947. École norm. sup., Labor. de Zool.)

HOHENADEL. 4150

V. Mazzi, *Über das Vorkommen basophiler Zellen vom Typ β und Typ δ im Hypophysenvorderlappen des Wassermolchs*. Im Hypophysenvorderlappen des Wassermolchs (*Triturus cristatus carnifex*, LAUR) lassen sich in 5 μ -Schnitten mit Fe-Hämatoxylin (REGAUD-Reagens), Resocarmin, saurem Fuchsin u. modifiziertem MALLORY-Reagens zweierlei Typen von basophilen Zellen unterscheiden, die nach einer Probe mit Resorcin-Fuchsin den von ROMÉIS als Typ β u. δ bezeichneten entsprechen. Die β -Zellen färben sich hellviolett, die δ -Zellen in verschied. Tönen grünblau; unter letzteren werden noch 2 Arten unterschieden, die größeren werden als „globuläre δ -Zellen“, die kleineren ein-

fach als δ -Zellen bezeichnet. Im Gegensatz zum Befund beim Menschen sind hier die δ -Zellen zahlreicher als die β -Zellen. Die anatom. Verteilung wird eingehend besprochen. (Atti Accad. naz. Lincei, Rend., Cl. Sci. fisiche, mat. natur. [8] 3. 651—53. Nov./Dez. 1947. Florenz, Univ., Inst. f. vgl. Anatomie.)

R. K. MÜLLER. 4150

Michel Mosinger, *Wolff'sche Zysten des Eierstocks und des Nebeneierstocks von Meerschweinchen unter der Einwirkung von östrogenen Stoffen. Riesenzysten und oncocytaire Zysten.* Weibliche Meerschweinchen werden mit östrogenen Stoffen (Propion- u. Benzoesäureöstradiol-ester, Diäthylstilböstrol) behandelt. Diese können WOLFF'sche histol. Rkk. mit zyst. Umwandlung u. in manchen Fällen Entw. von Riesenzysten verursachen. Die zyst. Ovarien-Rk. der Östrogene ist indessen nicht konstant. Sie ist bei den betroffenen Tieren von verschied. Intensität; die zyst. Umwandlung kann bei demselben Tier auf der linken oder rechten Seite vorherrschen. Ein 65 Tage mit Diäthylstilböstrol behandeltes Tier weist einen Eierstock auf, der zahlreiche medulläre Zysten von beträchtlichem Vol. enthält u. mit riesenhaften Epithelzellen bedeckt ist. Ihr Kern ist bis zu 25mal so groß wie ein perizyst. Fibroblastkern. Die Zellen gehören zur Klasse der Makrozyten (HAMPERLSche Oncocyten), für die der Name oncocytaire Zysten vorgeschlagen wird. Der östrogene Ursprung gewisser Eierstockzysten der Frau muß daher in Erwägung gezogen werden. Auf die Entstehung von Zysten mit Riesenzellen von bösartigem Verlauf muß bes. hingewiesen werden. (C. R. Séances Soc. Biol. Filiales 141. 212—13. März 1947. Coimbra, Portugal, Univ., Inst. d'anatom. pathol.)

WESLY. 4150

Michel Mosinger, *Über die Beziehung zwischen der östrogenen, cancerogen-anticancerogenen, sklerogenen, kolloidocytogenen und karyoklastischen Wirkung.* Bei Ratten u. Meerschweinchen verursachen östrogene Stoffe eine reaktionelle Hyperplast. Histiocytose u. das Auftreten seltener Kolloidocyten. Bei Meerschweinchen treten die Kolloidocyten von östrogenem Ursprung in außerordentlichem Überfluß auf. Die cancerogenen Stoffe bewirken bei Meerschweinchen die Bldg. von Kolloidocyten, jedoch in schwächerem Maße als bei Tieren, die mit östrogenen Stoffen behandelt worden sind. Dieselben cancerogenen Stoffe verhalten sich bei Meerschweinchen östrogen. Der koll. Stoff der reaktionellen Elemente ist eosinophil, fuchsinophil, ferrohämatoxylinophil, tannoferrophil, osmioaluminophil, argentophil u. färbt sich mit Enzianviolett, Methylgrün, Jodgrün u. Thionin ohne Metachromasie; nach genügend langer Behandlung mit A. ist er unfärbbar. Es besteht eine Beziehung zwischen den genannten verschied. Wirkungen. (C. R. Séances Soc. Biol. Filiales 141. 298—99. März 1947. Coimbra, Portugal, Univ., Inst. d'anatom. pathol.)

WESLY. 4150

W. P. Israïlski, *Wuchsstoffe und ihre Bedeutung für die Entwicklung von bakteriellen Tumoren bei Pflanzen und die phytopathogenen Bakterien und Pilze.* In der Übersicht (61 Literaturstellen) werden die einander widersprechenden Literaturangaben der letzten 15—20 Jahre über die Wuchsstoffbedürfnisse der symbiont. Knöllchenbakterien (I) besprochen. Vf. kommt zum Schluß, daß die verschied. Stämme von I verschied. Wuchsstoffe benötigen, einige davon vom Typus der Auxine, andere vom Typus der Vitamine. Manche Stämme vermögen solche Stoffe in Ggw. geeigneten Ausgangsmaterials im Substrat selbst zu synthetisieren (Indolesigsäure aus Tryptophan). Als meist (wenn auch keineswegs generell) benötigter Wuchsstoff steht *Biotin* an erster Stelle. Einzelne Stämme von *Rhizobium* brauchen auch Vitamin B₁, vielleicht auch B₂. Vitaminskombinationen wirken oft ungleich stärker als nach der Wrkg. der Einzelkomponenten zu erwarten wäre. Manche Stämme reagieren nach neueren Angaben auch stark auf thermolabile Stoffe aus den Geweben der Wirtspflanze. — Eine Reihe pflanzenpathogener u. saprophyt. Bakterien (*B. tumefaciens*, *B. radiobacter*) bildet beim Wachstum Auxine in erheblich größerer Menge als die Knöllchenbakterien, so daß sie auf Zusätze solcher Stoffe kaum reagieren. Die Frage, ob solche Stoffe für die Bldg. von Knöllchen u. Pflanzentumoren verantwortlich sind, wird diskutiert, muß aber nach Ansicht des Vf. noch offen gelassen werden. (Успехи Современной Биологии [Advances mod. Biol.] 23. 109—26. 1947.)

FRANKE. 4160

Zoia Kulescha, *Vergleich zwischen der Wirkung von Phytomonas tumefaciens und der von Indolesigsäure auf die in vitro gezüchteten Fragmente von vasculärem Parenchym von Topinambur.* Um die Rkk. der Gewebe von Topinambur auf *Phytomonas tumefaciens* u. Indolesigsäure zu vergleichen u. festzustellen, ob dieser Stoff als die Ursache von Neoplasmen anzusehen ist, werden Fragmente von vasculärem Parenchym von verschied. Topinamburarten in eine vom Teilungsstoff freie Lsg. oder in eine mit Indolesigsäure von der Konz. 10^{-7} versetzte Lsg. gegeben. Dann wird das Bacterium durch Einstich in verschied. in der Lsg. befindliche Fragmente ohne Heteroauxin eingimpft. Auf den Geweben entstehen mehr oder weniger umfangreiche Tumoren u. (in gewisser Entfernung der ursprünglichen Neoplasmen) Schwielen. Die Intensität der beiden

Wucherungsarten wird geschätzt, die Ergebnisse sind in einer Zahlentafel vereinigt. Es wird keine allg. Beziehung zwischen den durch *Phytomonas tumefaciens*, den auf Entfernung durch einen Tumorherd u. den durch die Wrkg. der Indoleessigsäure hervorgerufenen Wucherungen festgestellt. Daraus darf man nicht schließen, daß die vom *Phytomonas* sekretierte Indoleessigsäure keine Rolle bei der Entw. der in den benachbarten Geweben auftretenden Tumoren u. Schwielen spiele; aber man kann annehmen, daß die Reizwrkg. des *Phytomonas* sich nicht auf eine einfache Sekretion des Wachstumsstoffes zurückführen läßt. (C. R. Séances Soc. Biol. Filiales 141. 232—34. März 1947. Labor. de biol. végétale S.P.C.N.) WESLY. 4160

Zoia Kulescha, Vergleich der anatomischen Struktur der durch die Einwirkung von Indoleessigsäure und von *Phytomonas tumefaciens* auf die in vitro gezüchteten Fragmente von vasculärem Parenchym von *Topinambur* hervorgerufenen Neubildungen. (Vgl. vorst. Ref.). Die anatom. Entw. von Fragmenten vasculären Parenchyms von *Topinambur* unter der Einw. von Indoleessigsäure ist bereits untersucht worden u. zeigt sich darin, daß die Regionen der Explantationen sich vermehren u. eine zusammenhängende Schicht eines peripher. homogenen Gewebes bilden, in deren Mitte sich in der Folge cribrovasculäre Bündel unterscheiden lassen. Diese Bündel sind gleichmäßig auf eine Schicht oder mehrere Schichten verteilt, so daß ihre durchlöcherete M. nach außen gekehrt u. ihre vasculäre M. nach der Seite des vorher bestehenden Gewebes gerichtet ist. Zum Vgl. dieser Struktur mit der der Tumoren u. der in deren Umgebung entwickelten Neubildungen werden period. Schnitte in den durch *Phytomonas tumefaciens* inokulierten Explantationen angebracht. Die Beobachtung der Schnitte zeigt, daß einige Tage nach der Inokulation die dem Einstich benachbarten Regionen ein homogenes Parenchym bilden, in dem sich bald Inseln von Ligninzellen u. cribrovasculäre Bündel erkennen lassen. Diese weisen weder eine gleichmäßige Anordnung noch eine regelmäßige Struktur auf. Einige Bündel bestehen aus vollständig von Bast umgebenen Ligninzellen; in anderen ist umgekehrt der Bast von Ligninzellen umgeben. Die Struktur der durch die Indoleessigsäure hervorgerufenen Wucherungen ist recht verschied. von den durch *Phytomonas* erhaltenen Neoplasien. Nach 3 Wochen wuchern die den Tumor umgebenden Gewebe u. bilden gleichmäßig dicke Schwielen, die den durch Heteroauxin erzeugten ähneln. Der histolog. Schnitt in diese Neubildungen zeigt, daß diese äußerliche Ähnlichkeit nicht mit der entsprechenden anatom. Struktur übereinstimmt. Die durch Tumoren erzeugten Wucherungen weisen keine so gleichmäßige Struktur wie die durch Indoleessigsäure hervorgerufenen auf. Man darf annehmen, daß die durch das Bakterium sekretierte Indoleessigsäure nicht der einzige Faktor für die Entw. der Tumoren ist. (C. R. Séances Soc. Biol. Filiales 141. 358—60. April 1947.) WESLY. 4160

Otto Lentz, Krebs und Vererbung. Eine Stammbaumforschung. Vf. kommt auf Grund einer sehr umfangreichen Stammbaumforschung an über 2000 Patienten, die bösartige u. gutartige Geschwülste in gleichen u. verschied. Organen umfaßt, die Bedeutung des Alters berücksichtigt, sowie Metastasen, Recidive, Krebs bei Ehepaaren, Zwillingsforschung u. Leukämien u. perniciose Anämien mit einbezieht, zu folgender Schlußfolgerung: eine Geschwulstbildung ist durch das Zusammenwirken von 2 Faktoren bedingt, einem lokalen Faktor durch endogene Reize traumat. Natur u. einem allg. endogenen Faktor, Konstitutionsänderung oder konstitutionelle Erkrankungen in Form hormonaler Störungen. Beide Faktoren können erblichen Einfl. unterworfen sein. (Arb. staatl. Inst. exp. Therap. Georg Speyer-Hause Frankfurt a. M. 1947. 1—190.) HOHENADEL. 4160

A. Fromme, Keimblatt-Theorie, Krebsentstehung und Behandlungsmöglichkeit. Definition der Keimblatt-Theorie mit bes. Berücksichtigung des mesenchymalen Gewebes, dessen Eigg. u. teilweisen Identität mit dem Reticuloendotheliales System (RES). Durch Erfahrungen in der Klinik wird der Beweis versucht, das Mesenchym auch als Abwehrorgan gegen die Entstehung des Carcinoms anzusehen (geringere Bösartigkeit der bindegewebig durchwachsenen Geschwülste, z. B. Szirrus). Die Bereitschaft zur Krebsentstehung wird erklärt mit physiol., physikal. u. chem. Schädigungen antiblast. Organe: Altern, Atrophie, Röntgenstrahlen, Teerpinselungen, chron. Arsenvergiftungen u. a. Als therapeut. Möglichkeiten werden neben der Radikaloperation operationsfähiger Carcinome genannt: allg. Stärkung des Mesenchyms durch subcutane Impfungen junger Mesenchymzellen, Anregung mesenchymaler Rkk. durch Setzen von Wunden, Umgeben des Tumors von Mesenchymzellen durch direkte Injektionen. (Zbl. Chirurg. 72. 1418—38. 1947. Dresden.) HOHENADEL. 4160

Lucie Ahlström, Nucleoproteide in normalen und cancerösen Zellen. 5. Mitt. *Histon aus Thymuszellkernen*. (3. u. 4. vgl. Ark. Kem., Mineralog. Geol., Ser. A 22A. Nr. 4. 13.) Aus Dialyseverss. ging hervor, daß das aus Thymuszellkernen erhaltene Histonulfat zu 40% aus niedrigeren Moleküleinheiten mit einem Mol.-Gew. unter 10 000 bestand.

Bei dem durch Dialyse fraktionierten Histon wurde schließlich durch Elektrophorese eine völlige Reinigung von anhaftender Nucleinsäure erreicht. Das gereinigte u. durch Dialyse von Fraktionen mit einem Mol.-Gew. unter 10 000 befreite Histon war in bezug auf seine mol. Zus. polydispers u. enthielt nach Unterss. in der Ultrazentrifuge 2 Hauptkomponenten mit den Sedimentationskonstanten $s_{20} = 8,7$ S u. $s_{20} = 0,9$ S. (Ark. Kem., Mineralog. Geol., Ser.A 24A. Nr. 31. 1—17. 1947. Stockholm, Univ., Inst. f. organ.-chem. Forschung.)

RUPPERT. 4160

R. Truhaut und Marie-Elisabeth Vermes, *Magnesium und Alkaliphosphatase im Blut von Krebskranken*. Nach den Unterss. der Vff. besteht zwischen den Mg-Werten u. der Alkaliphosphatase im Blut von Krebskranken eine Beziehung, wobei aber die genaue Beobachtung durch andere Faktoren, die als übergeordnet zu bezeichnen sind, erschwert wird. (C. R. Séances Soc. Biol. Filiales 141. 717—18. Juli 1947. Fac. de méd., Inst. du cancer.)

BAERTICH. 4160

Jean Roche, Lucien Cornil, Georges Desruisseaux, Nicole Baudoin und Suzanne Long, *Die Wirkung des Zinkions auf die alkalische Phosphatase von menschlichem Serum und Krebs*. (Vgl. C. 1947. E. 911.) Es wurde beobachtet, daß geringe Zusätze von $ZnSO_4$ (mol./10 000—5000) die *alkal. Serumphosphatase* (I) von n. Personen oder von Patienten ohne bösartige Geschwulst deutlich aktivierten, während dies bei Patienten mit malignen Tumoren nicht der Fall war. Wurde der Tumor aber entfernt, so konnte I nach 10 Tagen durch Zn-Ionen aktiviert werden. (C. R. Séances Soc. Biol. Filiales 141. 1251—52. Dez. 1947.)

v. PECHMANN. 4160

A. Morel, A. Jossierand, J. Enselme und P. Chenevon, *Vergleichende Wirkung von zwei- und dreiwertigem Eisen im alkalischen Milieu auf die Aktivität eines Phosphomonoesterasehaltigen Extraktes, der von einem Epithelium des Ratten-Uterus herrührt*. (Stamm T 8 von Guerin.) Fe^{3+} hat einen hemmenden Einfl. auf die nicht gereinigte Phosphomonoesterase der Rattentumoren (so daß sie unter dem Einfl. des Zellenmilieus bleibt), sowohl als Ion wie auch als Klomplex gebunden, erzeugt durch delactonisierte Dehydroascorbinsäure oder Weinsäure. Dagegen wirkt Fe^{2+} im ionisierten Zustand unter denselben Bedingungen aktivierend. (Ann. Inst. Pasteur 73. 688—90. Juli 1947.)

BENISCHKE. 4160

B. I. Sbarski und I. Je. Elpiner, *Polarographische Analyse der Eiweißstoffe des Blutes bei Krebs*. Es wurden Unterss. an 20 Kaninchen mit einer Krebschwellung des Stammes von BROWN-PIERCE u. an 5 Kontrolltieren durchgeführt. Die zerkleinerten Organe wurden mit W. gekocht, das mit 0,1n Essigsäure angesäuert worden war. Das gesamte Eiweiß (I) scheidet sich aus, wird entfettet u. getrocknet. 0,01 g davon werden in 5 cm³ nKOH auf kleinem Feuer in 5 Min. unter geringer Hydrolyse des I aufgelöst, als Pufferlsg. wird eine Mischung von 0,008nCoCl₂, 0,1nNH₄Cl u. 0,1nNH₃ verwendet. Es treten 2 polarograph. Wellen auf: die untere begleitet die Co-Ausscheidung, die obere ist die Proteinwelle. Diese ist bei den I-Präpp. aus dem Blut der mit Krebschwellung infizierten Kaninchen bedeutend höher als bei n. Kaninchen. Die Aminosäurezus. der krebsbefallenen Organe verändert sich. Die polarograph. Wellen des Blutersums sind bei Krebs niedriger als jene bei gesunden Organen, jedoch ist diese Senkung nicht spezif., sie tritt bei Erkrankungen auch anderer Ätiologie u. der Pathogenese auf, pyogene Prozesse von größerer Tiefe bewirken auch eine Steigerung der polarograph. Wellen. Ausführlicher über das Bestimmungsverfahren: Успехи современной биологии [Fortschritte d. gegenwärt. Biol.] 1947. (Бюллетень Экспериментальной Биологии и Медицины [Bull. exp. Biol. Med.] 24. 22—25. Juli 1947. Moskau, Akad. der Med. Wiss. der UdSSR, Labor. für Biochem. des Krebses.)

v. WILPERT. 4160

C. Champy und M. Demay, *Ovarialtumor einer durch Follikelhormon kastrierten Fasanhenne*. Durch Verss. der Vff. konnte festgestellt werden, daß die Keimzellenelemente den Entstehungsort für Hormone bilden u. daß diese unabhängig von ihrer eigenen sexuellen Entw. sind. Der experimentell gesetzte Ovarialtumor enthält keinerlei Bestandteile, die an die Follikelzellen oder an die interstitiellen Zellen erinnern. (C. R. Séances Soc. Biol. Filiales 141. 634—35. Juni 1947. Strasbourg, Fac. de méd., Labor. histol.)

BAERTICH. 4160

Alberte Pullman, *Beitrag zur Untersuchung der Elektronenstruktur organischer Molekeln*. Die kreberzeugenden Kohlenwasserstoffe. (Vgl. C. 1948. I. 1126.) Auf wellenmechan. Grundlage berechnet Vf. für arom. kondensierte Ringsysteme die Verteilung der π -Elektronen auf die unmittelbare Umgebung der einzelnen C-Atome („Gipfelzonen“) u. auf die dazwischen liegenden „Bindungszonen“. C-Atome in Gipfelzonen erhöhter Elektronendichte sind chem. akt. für Substitutionsrkk., Bindungszonen mit stark erhöhter Elektronendichte sind chem. akt. für Additionsrkk., was Vf. durch zahlreiche Beispiele belegt. Cancerogene Wrkg. tritt nach Vf. dann auf, wenn im Mol. ein Phenanthrenskelett enthalten ist, dessen meso-Stellung nicht durch eigene oder be-

nachbarte Substitution blockiert bzw. ster. behindert ist, und wenn die C-Atome in meso-Stellung sowie die sie flankierenden C-Atome stark erhöhte Elektronendichte aufweisen, derart, daß die Summe der Elektronendichte dieser 4 Gipfelzonen 1,29 e übersteigt. Je höher diese Summe, umso ausgeprägter die cancerogene Wirkung. Bei sehr hoher Summe der Elektronendichten nimmt jedoch die cancerogene Wrkg. wieder ab. Erläuterung an zahlreichen Beispielen. (Ann. Chimie [12] 2. 5—71. Jan./Febr. 1947. Inst. du Radium.) W. KELLER. 4160

Birger Ekman und J. P. Strömbeck, *Ausscheidung von Abbauprodukten von 2.3-Azotoluol bei verschiedener Diät*. Vff. berichten über eine Diät, die eine Schutzwrgk. gegen das carcinogenwirkende 2.3-Azotoluol (I) besitzt (vgl. Acta physiol. scand. 14. [1947.] 43 u. 63). Untersucht wurden die Abbauprodukt. von I, die bei verschied. Diät ausgeschieden wurden; die Tumorschutzwrgk. scheint abhängig zu sein vom I-Stoffwechsel. Die Verss. wurden durchgeführt mit einer Vitamin B-freien Basaldiät (aus vitaminfreier Weizenstärke u. Casein, Erdnußöl, Lebertran u. Salzgemisch), unter Zusatz von Aneurin, Riboflavin u. Nicotinamid an Mäusen u. Ratten. Bei Verabreichung von I mit Schutzdiät wurden ausgeschieden: *Aminobenzoessäure* (II, viel), *Aminokresol* (III, viel), kein *Toluidin* (IV); ohne Schutzdiät: wenig II, wenig III, kein IV. Bei Fütterung mit *m-Toluidin* u. Schutzdiät: viel II u. III, wenig oder kein IV; ohne Schutzdiät: wenig II u. III, viel IV. Die *Ascorbinsäure*bdg. ist bei Schutzdiät hoch, ohne Schutzdiät gering; die *Sulfanilamidausscheidung* ist bei Schutzdiät gering, ohne Schutzdiät hoch; *Sulfanilamid* wird sowohl mit als auch ohne Schutzdiät zu 50% acetyliert. Der Einfl. von Schutzfaktoren der Diät auf die Ausscheidung tumorerzeugender Verbb. wird erklärt durch die Steigerung der *Ascorbinsäure*bdg., für die Vitamin B₂ verantwortlich gemacht wird. Nach den Ergebnissen scheint *Ascorbinsäure* Tumorschutzwrgk. zu besitzen. (Acta physiol. scand. 14. 63—79. 30/9. 1947. Lund, Schweden, Univ. of Lund, Medicochem. Inst. and Surg. Clinic.) GOEBEL. 4160

Birger Ekman und J. P. Strömbeck, *Cancerogene Zerfallsprodukte von 2.3-Azotoluol*. (Vgl. vorst. Ref.) Nach Verabreichung von 2.3-Azotoluol (I) kommt es zur Ausbildung von Blasentumoren. Es wird nun bei Ratten festgestellt, daß nach oralen Gaben von I im Urin o- u. m-Toluidin erscheinen u. man vermutet, daß sie cancerogene Eigg. besitzen. Diese Voraussage konnte durch das Auftreten von Blasentumoren nach Gaben von o- u. m-Toluidin bestätigt werden. Von den außerdem so bei Ratten untersuchten Verbb. erzeugten Blasentumoren: 4'-Amino-2.3'-azotoluol (zerfällt in o-Toluidin u. p-Toluyldiamin), 4'-Acetylamino-2.3'-azotoluol (o-Toluidin u. Acetyl-p-toluyldiamin), 4'-Diacylamino-2.3'-azotoluol (o-Toluidin u. Diacetyl-p-toluyldiamin) u. 4'-Oxy-2.3'-azotoluol (o-Toluidin u. p-Oxy-m-toluidin). Zu keiner Blasentumorbdg. führten *Buttergelb* (Anilin u. p-Dimethylphenyldiamin) u. *p-Aminoazobenzol* (Anilin u. p-Phenyldiamin). Lebertumoren wurden durch *Buttergelb*, 4'-Amino-2.3'-azotoluol, 4'-Acetylamino-2.3'-azotoluol u. 4'-Diacylamino-2.3'-azotoluol ausgelöst, nicht aber durch *p-Aminoazobenzol*, *p-Dimethylphenyldiamin*, 2.3'-Azotoluol, 4'-Amino-2.3'-azotoluol, 4'-Oxy-2.3'-azotoluol u. 4'-Acetoxy-2.3'-azotoluol. (Acta physiol. scand. 14. 43—50. 30/9. 1947. Lund, Schweden, Univ., Medicochem. Inst. and Surgical Clinic.) KIMMERLE. 4160

A. B. Mandelboim, *Diagnostischer Wert der vergleichenden Untersuchung der Zusammensetzung der Cerebrospinalflüssigkeit in verschiedenen Höhen des Subarachnoidalraumes*. Für tuberkulöse Spondylitis, Sarkomatose des Rückenmarkes u. extramedullären Tumor sind starke Zunahme des Proteins u. positive Globulinkr. charakteristisch. Bei diesen u. bei extramedullären Tumoren beobachtet man in der Lumbalf. erhöhten Ca-Geh. u. erniedrigten Zuckerspiegel gegenüber den Suboccipitalpunkten. Sarkomatose des Rückenmarkes u. extramedullärer Tumor sind auch durch einen vermehrten Lipoidgeh. der Lumbalf. ausgezeichnet. Die WASSERMANN-Rk. ist bei allen Erkrankungen in Lumbal- wie Subakzipitalpunkten negativ. (Бюллетень экспериментальной Биологии и Медицины [Bull. exp. Biol. Med.] 24. 359—64. Nov. 1947. Alma-Ata, Med. Molotow-Inst., Klinik für Nervenkrankheiten.) K. MAIER. 4160

Emil Abderhalden, *Lassen sich verschiedenartige Störungen des lymphatischen Systems mittels der A.-R. unterscheiden?* Nach subcutaner Beibringung verschied. gereinigter Carcinomgewebe treten im Harn von Kaninchen spezif. Abwehrproteinasen auf. Auch im Falle von Lymphosarkom u. bes. bei einem Fall von myeloischer Leukämie zeigt sich die ABDERHALDENSche Rk. positiv. Störungen im Bereich des lymphat. Syst. machen den Ausgang der Rk. unsicher. (Z. Vitamin-, Hormon- u. Fermentforsch. [Wien] 1. 289. 1947. Halle a. d. S., Univ., Physiol. u. Physiol.-Chem. Inst.) WRBA. 4160

Jan Sokolowski, *Einfluß einiger Stoffe auf die Entwicklung der Ehrlich-Geschwulst bei Mäusen*. Mit EHRLICH-Tumor (in die Hüfte, nicht Schulter) infizierte Mäuse wurden mit verschied. Stoffen injiziert: Pulverisierte Mäuse-Embryos oder Plazenta sowie

Füttern der Tiere mit Kalbsleber oder Diathermiebehandlung hatten keinen Einfl. auf Lebensdauer oder Tumorentwicklung. Hingegen beschleunigten Injektionen von mittels Tränenngas erzeugten Kuhtränen Tumorentw. u. Tod, wo hingegen Stengelsaft von *Chelidonium maius* u. *Euphorbia Cyparissias* den Tumor hemmten u. das Leben der Mäuse (wie auch das Infizieren in die Hüfte) um 9—12 Tage verlängerten. (Poznańskie Towarzystwo Przyjaciół Nauk, Prace Komisji mat.-przyrodniczej, Ser. B 10. (Lief. 3) 123—38. 1947.)

V. WILFERT. 4160

Lennart Simons und Runar Gåsström, *Intensitätsmesser für starke γ -Strahlung*. Es wird ein Meßapp. beschrieben, der zur Kontrolle der Strahlungsrichtung bei der Radiumbehandlung von Tumoren an schwer zugänglichen Stellen dienen soll. (Suomen Kemistiseuran Tiedonantoja 56. 22—23. 1947.)

BECKMANN. 4160

O. Schürch und E. Uehlinger, *Bestrahlungsversuche an experimentellen malignen Knochengeschwülsten*. 7 experimentelle Femursarkome, 4 Spindelzell Sarkome u. 3 osteogene Sarkome bei Kaninchen wurden einer prothahier-fraktionierten Röntgenbestrahlung in Dosen von 450 bis 2340 r unterworfen. Ein Strahleneffekt konnte weder klin. noch histolog. in einem Intervall von 4 bis 61 Tagen nachgewiesen werden. (Schweiz. med. Wschr. 77. 181—86. 8/2. 1947. Winterthur, Chirurg. Abt. d. Kantospitals; St. Gallen, Patholog. Inst. d. Kantospitals.)

HOHENADEL. 4160

Maurice Lenz, *Gewebedosierung bei der Röntgentherapie des Mammacarcinoms*. Der Einfl. der Gewebedosierung auf die Behandlungsergebnisse bei Brustkrebs war offensichtlich bei der Beurteilung von 162 Patienten, deren Röntgenbehandlung z. T. in Form von prä- oder postoperativen Bestrahlungen oder als einzige Behandlung ausgeführt wurde. Bei einer Strahlendosis von weniger als 2000 r erfolgte nur geringe Wachstumshemmung; selbst nach einer postoperativ verabfolgten Strahlendosis von 4500 r wurden noch lebensfähige Krebszellen in den Mastektomiepräpp. gefunden. Eine kleine Anzahl von Patienten, die nur Röntgen-Bestrahlung in Dosen von 6—8000 r erhielten, blieb 7—10 Jahre frei von klin. Anzeichen eines Carcinoms. (Acta radiol. [Stockholm] 28. 583—92. 13/11. 1947. New York City, N. Y., Presbyterian Hosp.)

HOHENADEL. 4160

G. Roussy und M. Guérin, *Der Einfluß allgemeiner Bestrahlung mit Röntgenstrahlen auf den Impferfolg von Sarkomen bei der Ratte*. Die allg. Bestrahlung mit Röntgenstrahlen (600 r, 200 Kv u. einer Intensität von 8 mA; die Filterung betrug 1 mm Cu u. 2 mm Al), begünstigt die Entw. transplantabler Tumoren. Die Bestrahlung ist wirksamer, wenn sie kurz vor der Impfung erfolgt. Der Bestrahlungseinfl. ermöglicht die Transplantation von Tumoren, die ohne Bestrahlung nicht auf neue Tiere zu übertragen waren. Nach mehreren Passagen auf bestrahlten Tieren wurden die Transplantationen auch auf vorher nicht bestrahlten Tieren möglich. Mit dieser Meth. gelang es, die Resistenz immunisierter Tiere zu durchbrechen. Auch das Auftreten von Metastasen wird durch die Bestrahlung begünstigt. (Bull. Acad. nat. Méd. 131 [3] 111. 151—53. März 1947. Paris, Univ., Inst. du Cancer.)

HOHENADEL. 4160

Hans v. Euler und Leo Heller, *Freies Histidin im Blutserum von normalen Ratten und solchen, die ein Jensen-Sarkom haben*. Da Vff. in der zahlreich angeführten Literatur nur eine geringe Anzahl Angaben über die Verschiedenheiten im Betrag der Aminosäuren im Serum von n. u. carceroösen Tieren fanden u. auch ein Mangel an gebräuchlichen Analysemethoden vorhanden ist, haben sie die Diazo-Rk. von Histidin nach PAULY mit Modifikationen nach EDLBACHER u. Mitarbeitern (C. 1942. I. 1145), SCHWARTZ u. Mitarbeitern (C. R. Séances Soc. Biol. Filiales Associées 131. [1939.] 519; C. 1941. II. 1178) u. ALBANESE u. Mitarbeitern (C. 1946. II. 1537) als Unters.-Meth. gewählt. Zu 5 ml des eiweißfreien Serumfiltrates wurden bei Zimmertemp. 0,3 ml 0,66nH₂SO₄ u. 0,5 ml KMnO₄ gegeben, um die störende Wrkg. von Tyrosin u. Ascorbinsäure auszuschalten. Nach Kühlung auf 4° wird Soda u. 0,5 ml diazotiertes p-Chloranilin zugegeben u. der entstehende Azofarbstoff wird mit 10 ml Butanol extrahiert. Die Extinktion der alkoh. Phase wird mit einem ZEISS-PULFRICH-Photometer mit einem Filter S-53 (530 m) gemessen. Es gibt eine Gerade zwischen Beträgen von 0,5—4,0 γ von α -Amino-N/ml (0,05—0,4 mg%). In Kontrollvers. wurde gezeigt, daß die Störung durch Tyrosin vollständig ausgeschaltet war. Cystin- u. Dextrosegaben zum n. Serum verhindern die Farbrk. zu 10% u. NaCl bewirkt eine 7%ig. Vertiefung der Farbe. Zugegebenes Histidin wurde durchschnittlich zu 89% (83—104%) wiedergefunden. Analysenbestimmungen von freiem Histidin in defibriniertem Serum von 5 n. Ratten ergaben 0,156 mg% von α -Amino-N ($\pm 7\%$); dieser Wert betrug bei 5 Ratten, die Jensen-Sarkome trugen, 0,104 mg% ($\pm 5\%$). Dieser deutliche Abfall (33%) ist mit ähnlichen Werten in Übereinstimmung zu bringen, die bei freiem Arginin (REISS u. Mitarbeiter, C. 1935. II. 2690) gefunden worden sind. Diese Abnahme wird auf den gesteigerten Verbrauch an Aminosäuren für das schnell wachsende Tumor-

gewebe zurückgeführt. (Ark. Kem., Mineralog. Geol., Ser. A 24 A. Nr. 37. 1—23. 1947. Stockholm, Univ., Inst. Res. Org. Chem.) KIMMERLE. 4160

L. Ahlström, H. v. Euler und G. Hevesy, *Die Umbaugeschwindigkeit der Nucleinsäure beim sich rückbildenden Sarkom*. Beim JENSEN-Sarkom der Ratte ist die prozentuale Neubldg. von *Desoxyribonucleinsäure-P (I)* im spontanen Rückbildungsstadium nur wenig geringer als beim wachsenden Tumor. — *Colchicinbehandlung* der Tiere hat einen geringeren Einfl. auf die I-Neubildung. — Bei durch Benzpyren erzeugten Tumoren ist die prozentuale I-Neubldg. gegenüber dem JENSEN-Sarkom herabgesetzt. — Die stark herabgesetzte Geschwindigkeit der I-Neubldg. unter Dauerbestrahlung mit Röntgenstrahlen ist als Folge einer Zirkulationsstörung bei den Ratten u. nicht durch Herabsetzung der Umbaugeschwindigkeit der *Desoxyribonucleinsäure* zu erklären. (Ark. Kem., Mineralog. Geol., Ser. A 24 A. Nr. 12. 1—20. 1947. Stockholm, Univ., Inst. for Res. in Org. Chem.) WOLFGANG ALBRECHT. 4160

Jaroslav Refábek, *Quantitative Bestimmungen von Nucleinsäuren in Organen normaler und krebskranker Tiere*. Der *Desoxyribonucleinsäure (I)*- u. *Ribonucleinsäure (II)*-Geh. in Leber, Milz, Herz, Niere, Muskel u. Hirn von n. Ratten u. Meerschweinchen, JENSEN-Sarkomratten u. von Ratten nach Verabreichung von Dimethyldiphenylchloräthan, Guanin, Alloxan u. Xylose wurde bestimmt. Die Best. der II erfolgte nach der Phloroglucinmeth. von v. EULER u. HAHN, die der I nach der von VOWLES modifizierten Meth. von DISCHE. Ergebnisse: Der I- u. II-Spiegel zeigt bei verschied. n. Tieren keine wesentlichen Unterschiede; die einzelnen Organe unterscheiden sich jedoch in dieser Hinsicht in typ. Weise. Die Organe der JENSEN-Sarkomratten enthalten mehr Nucleinsäuren pro 100 g Trockengew. als die n. Ratten; in den Organen der JENSEN-Sarkomratten ist das Verhältnis II/I höher als in den Organen n. Ratten. Nach Verabreichung oben genannter Verbb. nimmt der II-Geh. in Leber, Milz, Herz, Niere, Muskel u. Hirn zu; in bezug auf den I-Geh. wurden keine spezif. Wrkgg. beobachtet. (Ark. Kem., Mineralog. Geol., Ser. A 24 A. Nr. 35. 1—13. 1947. Stockholm, Univ., Vitamin Inst. and Inst. for Res. in Organ. Chem.) K. F. MÜLLER. 4160

Hans v. Euler und Leo Heller, *Ninhydrin-Reaktion des Plasmas normaler und Jensen-Sarkom tragender Ratten*. Auf Grund der CO₂-Bldg. war nach Ninhydrinrk. der Geh. an Aminosäuren (I) im Plasma bei 3 Ratten mit JENSEN-Sarkom zu etwa 10—20% höher als bei 2 n. Ratten. Nach Enteiweißung mit Fe(OH)₃ u. Titration mit α -Naphtholrot in Ggw. von Aceton mit alkoh. HCl war der I-N etwa gleich, aber die Sarkomratten hatten niedrigere Werte als die n. Tiere, weil sich offenbar I im n. u. patholog. Plasma nicht nur quantitativ, sondern auch qualitativ unterscheiden. (Ark. Kem., Mineralog. Geol., Ser. B 24. Nr. 10. 1—8. 1947. Stockholm, Univ., Inst. f. organ. chem. Forsch.) KLINGMÜLLER. 4160

M. Guérin und P. Guérin, *Untersuchung zur direkten und gekreuzten Immunisierung mit den Sarkomen und den Leukämien beim Huhn*. Wiederholte direkte Überimpfungen von Sarkomen bzw. Leukämien auf Hühner erzeugen eine gewisse Resistenz, die schließlich absol. wird. Eine gewisse Immunisierung entsteht auch, wenn Hühner, die vorher mit Sarkomen bzw. Leukämien beimpft wurden, wiederholt mit Leukämien bzw. Sarkomen, also gekreuzt, behandelt wurden. (Bull. Assoc. franç. Étude Cancer 34. (38.) 218—22. 1947. Institut du Cancer.) GRAU. 4160

Wolfgang Pfeiffer, *Studien über den Ausfall der A. R. bei verschiedenen Formen der Leukämie und Lymphogranulomatose*. Verss. zur Unterscheidung verschied. Fälle von Lymphadenose, Myelose u. Lymphogranulomatose mittels der *Abwehrproteinase-Rk.* (A. R.) unter Verwendung von Substraten patholog. lymphat. Gewebe waren bisher erfolglos. Das Vorhandensein charakterist. Proteine bei bestimmten Veränderungen des lymphat. Gewebes ließ sich, bei der noch unzureichenden Zahl der Unters., nicht beweisen. (Z. Vitamin-, Hormon- u. Fermentforsch. 1. 116—36. 1947. Halle, Univ., Physiol. Inst.) EBERLE. 4160

E₂. Enzymologie. Gärung.

Alexander Rothen, *Über den Mechanismus der Enzymaktivität*. 2. Mitt. (1. vgl. C. 1946. II. 66.) Vorläufige Mitt. über die Beobachtung, daß auch das Enzym, welches das Polysaccharid von *Pneumococcus Typ III* depolymerisiert, seine Wrkg. durch eine Schicht von Formvar (Formaldehydpolyvinylpolymerisat) über eine Distanz von ca. 200 Å hinweg ausüben kann. Die Möglichkeit einer Diffusion soll ausgeschlossen sein. (J. biol. Chemistry 167. 299—300. 1947. New York, Rockefeller Inst. for Med. Res.) V. PECHMANN. 4200

Theodor Bücher und Jakob Kaspers, *Photochemische Spaltung des Kohlenoxydmyoglobins durch ultraviolette Strahlung (Wirksamkeit der durch die Proteinkomponente des Pigments absorbierten Quanten)*. (Vgl. C. 1942. II. 1361.) Ausführliche Wiedergabe

der C. 1946. I. 169 referierten Arbeit. (Biochim. biophysica Acta [Amsterdam] 1. 21—34. Jan. 1947. Liebenberg, Mark, KWI f. Zellphysiologie.) JUNKMANN. 4200

Maurice Bossard, *Wirkung von Molybdat auf verschiedene Enzyme*. Unters. verschied. Enzyme (Sucrase, β -Glucosidase, Amylase, Lipase, Pepsin, Urease, Oxydoreductase, Dehydrogenase, Carboxylase, Oxydase, Katalase, Peroxydase) auf ihre Mo-Empfindlichkeit ergab, daß sie entweder unempfindlich oder aber weniger empfindlich sind als die zugehörigen Phosphatasen. Mo scheint spezif. hemmend auf Phosphatasen zu wirken. (Bull. Soc. chim. Biol. 29. 218—21. Jan./März 1947. Paris, Fac. de Pharmac., Labor. de Chim. biol.) GOEBEL. 4210

Henry Borsook und Jacob W. Dubnoff, *Über die Rolle der Oxydation bei der Methylierung von Guanidoessigsäure*. An Leberschnitten spielen sich in vitro mindestens 2 Transmethylierungsrrk. ab, von denen die eine nur in Ggw. von O₂ vor sich geht, während die andere unter Luftabschluß verlaufen kann. Zur ersten Gruppe gehört die Methylierung von Guanidoessigsäure (I) zu Kreatin u. von Nicotinsäureamid zu N'-Methylnicotinsäureamid; zur 2. Gruppe gehört die Methionin(II)-Bldg. durch Methylierung von Homocystein, Homocystin oder Homocysteinthiolacton durch Cholin (III) oder Betain (IV). Der Methylodonator bei der Methylierung von I ist II; III u. IV sind ohne Wirkung. Vf. fanden bei der Unters. des Methylierungsvorganges in Leberbrei, daß die Methylierung nur vor sich geht, wenn genügend Adenosintri-phosphorsäure (V) anwesend ist. Leberbrei von Meerschweinchen lieferte etwa die doppelte Menge Kreatin wie eine gleiche Menge Leberbrei von Ratten. Die Transmethylierung kann durch Anaerobiosis oder Arsenite gehemmt werden, die Hemmung kann durch Zugabe von V u. α -Ketoglutar- oder -fumar-säure z. T. wieder aufgehoben werden. Die Rolle von V im Mechanismus der Transmethylierung ist entweder Oxydation der l-Form von II oder Phosphorylierung von I. Der Methylodonator ist entweder II oder eine nichtoxydative, vielleicht phosphorylierte Substanz. (J. biol. Chemistry 171. 363—75. Nov. 1947. Pasadena, California Inst. of Technol., William G. Kerckhoff Labor. of the Biol. Sciences.) FUHRMANN. 4210

K. E. Schulte, *Untersuchungen an synthetischen Glyceriden*. 2. Mitt. *Lipatische Spaltversuche an synthetischen Glyceriden mit Fettsäuren mit 8—18 C-Atomen*. (1. vgl. C. 1948. II. 670.) Glyceride, aus durch Paraffinoxydation erhaltenen Fettsäuren hergestellt, werden in vitro von Schweinelipase (Trockenpräp. nach WILLSTÄTTER) in der gleichen Weise gespalten wie gebräuchliche Nahrungsfette (Salatöl, Palmkernfett, Butterfett, gehärtetes Sonnenblumenöl). Anhaltspunkte für das Vorhandensein von Stoffen, welche die Lipase hemmen, konnten nicht gefunden werden. (Biochem. Z. 318. 220—26. 1947. München, Dtsch. Forschungsanstalt f. Lebensmittelchemie.) HESSE. 4210

Warren M. Sperry, *Spaltung von Phospholipiden durch Hirngewebe*. Homogenisate von Rattenhirn in salziger Carbonatpufferlsg. wurden bei 37,5° 4 Std. lang geschüttelt. Nach dieser Behandlung beobachtete Vf. eine regelmäßige Abnahme des durch A.-Ae. extrahierbaren P von wechselnder Stärke, durchschnittlich um 8%. Bei längerer Einwirkungszeit bis 24 Std. nahm diese Abnahme gewöhnlich zu. Extraktionen mit verschied. Lösungsm. u. ganz anderer Technik gaben ähnliche Resultate, u. im Überschuß zugegebenes Rattenblut war ohne sicheren Einfluß. Die Gesamtlipide waren nicht erkennbar verändert, woraus Vf. schließt, daß die Abnahme des extrahierbaren P die Folge einer Spaltung der Phospholipide durch einen im Hirngewebe befindlichen Mechanismus bedingt ist. Homogenisate in andern Puffern gaben z. T. übereinstimmende, z. T. nicht überzeugende Resultate, in W. wurde die Menge des extrahierbaren Phosphors unverändert gefunden. Bei zerhacktem, in Carbonatpuffer aufgenommenem Rattenhirn fand Vf. eine deutliche, mit der der Homogenisate vergleichbare Abnahme des in A.-Ae. lösl. Phosphors. (J. biol. Chemistry 170. 675—86. Okt. 1947. New York State Psychiatric Inst. and Hosp., Dep. of Biochem. and New York, Columbia Univ., Coll. of Physicians and Surgeons.) STEGEMANN. 4210

Henrik O. Lagerlöf, *Stalagmometrische Bestimmung der normalen Serum-Esterase und der Pankreas-Lipase im Serum*. Meth. beruht auf der Hemmung der n. Serum-Esterase durch 2%ig. Atoxy-lsg., wodurch die Pankreaslipase nicht beeinflußt wird. Deren Best. erfolgt nach Aktivierung mit Ca-Oleat. Als Substrat dient gesätt. Tributyrin-Lösung. (Acta physiol. scand. 13. 301—05. 1947. Stockholm, St. Eriks Hosp., 4. Med. Serv.) KRUSEN. 4210

Jeanne Lévy, *Die Cholinesterasen*. Übersicht. — 282 Literaturzitate. (J. de Physiol. 39. 413—58. 1947.) JUNG. 4210

Sven Paléus, *Über die Lokalisation der spezifischen Cholinesterase im menschlichen Blut*. Menschliches Blut enthält sowohl eine spezif. Cholinesterase (I), die Cholinester spaltet, wie auch eine unspezif. Esterase (II). II befindet sich im Serum. Vf. berichtet

über Vers., aus denen hervorgeht, daß I an die Membranen der Erythrocyten gebunden ist, aus denen sie nicht herausgelöst werden kann. (Arch. Biochemistry 12. 153—54. 1947. Stockholm, Med. Nobel Inst., Bioch. Dep.)

LOCH. 4210

Ralph W. Brauer und Esther Hardenbergh, *Verteilung von Esterase in Lymphen aus verschiedenen Körperstellen und in Beziehung zu lymphoiden Zellen*. Zur Feststellung der Abgabe von *Cholinesterase* (I) aus der Leber u. ihrer Bldg.-Möglichkeit in Lymphocyten wurde die I-Aktivität u. der *Gesamt-Protein*(II)-Geh. von Blutplasma (BP), von Leber-(LL), cervikaler (CL), thorakaler (TL) u. mesenterialer (ML) Lymphe an Hunden durch Hydrolyse von Acetylcholin bestimmt. Bei n. Hunden zeigt LL ca. 90% der I-Aktivität eines gleichen Vol. BP u. das gleiche Verhältnis von I-Aktivität zum Gesamt-II. Diese Beziehungen bleiben bestehen bei Vermehrung der Plasma-I durch Behandeln der Tiere mit CCl_4 oder bei Herabsetzung durch Injektion konz. Lsgg. von Albumin (III). Der LL-Fluß war nur bei 1 von 8 n. Hunden stärker als $0,06 \text{ cm}^3/\text{Min.}$, bei den durch CCl_4 lebergeschädigten Tieren dagegen bei 3 von 6. Die entsprechenden Mittelwerte waren $0,045$ u. $0,091 \text{ cm}^3/\text{Minute}$. III-Injektion verursachte durchweg ein Absinken des Flusses in Verb. mit einem Anstieg des Gesamt-II-Gehalts. Bezogen auf das Gesamt-II betrug die I-Aktivität von CL 49% von der des BP. I scheint also aus dem Plasma weniger leicht in die Lymphe überzugehen als andre, elektrophoret. oder durch Aussalzen faßbare Globulinkomponenten, die in höheren Anteilen in der Lymphe auftreten. TL u. ML liegen in ihrer Zusammensetzung zwischen CL u. LL, die im Gegensatz zu den ersteren von einer fast einheitlichen Körperstelle kommen. Andererseits zeigte TL bei 2 Hunden mit drainiertem Mesenterium bei n. Produktion einen sehr niedrigen Geh. an I u. Gesamt-II. Dies spricht dafür, daß bei gesunden Tieren ein erheblicher Anteil der TL nicht aus der Leber u. den kleinen Eingeweiden stammt. Die enge Beziehung der LL zum Plasma tritt auch in der Verteilung eines III-affinen Farbstoffs (T-1824) hervor, der 10 Min. nach intravenöser Injektion in LL u. BP in fast gleicher Konz. erschien. Analysen von *Lymphknoten* u. von *Lymphocyten* daraus zeigten nur geringe I-Aktivität. Wahrscheinlich haben diese Zellen mit der Produktion von Plasma-I nichts zu tun. Die vorliegenden Ergebnisse schließen die Möglichkeit nicht aus, daß lymphoide Zellen das Enzym produzieren u. es an das Plasma ohne Zellzerstörung abgeben. Die relativ sehr geringe I-Aktivität von CL, die einen Lymphknoten passiert hat, spricht gegen diese Annahme. (Amer. J. Physiol. 150. 746—53. 1/10. 1947. Boston, Mass., Harvard Med. School, Dep. of Pharmacol., Harvard School of Publ. Health, Dep. of Physiol.)

SCHULENBURG. 4210

Mortimer A. Rothenberg und David Nachmansohn, *Untersuchungen über Cholinesterase*. 3. Mitt. *Reinigung des Enzyms aus elektrischem Gewebe durch fraktionierte Fällung mit Ammoniumsulfat*. (2. vgl. C. 1946. II. 241.) Die im elektr. Organ von *Electrophorus electricus* vorhandene *Cholinesterase* (I) kann nach Entfernen des Schleimes durch fraktioniertes Fällen mittels $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ (II) gereinigt werden. I bleibt bis zu einer Konz. von 21% II in Lsg. u. ist bei 27% II bereits fast vollständig gefällt, während begleitende Proteine in Lsg. bleiben. Es erfolgt dabei eine 200—400fache Anreicherung. Die erhaltenen Lsgg. spalten je g Protein/Std. 20000—21000 mg Acetylcholin. Weitere Abtrennung von inaktivem Protein kann durch Zentrifugieren bei hohen Geschwindigkeiten entfernt werden. Die im elektr. Gewebe vorhandene Esterase scheint hauptsächlich I zu sein. (J. biol. Chemistry 168. 223—31. 1947. New York, Columbia Univ.)

HESSE. 4210

David Nachmansohn und Emily A. Feld, *Untersuchungen über Cholinesterase*. 4. Mitt. *Über den Mechanismus der Wirkung von Diisopropylfluorophosphat in vivo*. (3. vgl. vorst. Ref.) Untersucht wurde die Frage, ob die starke, offenbar das Zentralnervensystem treffende Giftwirkung, welche *Diisopropylfluorophosphat* (I) bei intravenöser Injektion auf Kaninchen ausübt, auf den Einfl. von I auf *Cholinesterase* (II) (deren Ggw. in Nervensyst. u. Bedeutung für die Reizeitung in Nerven sichergestellt ist) zurückzuführen ist. — Injiziert man 1 mg I/kg, so sterben die Tiere in wenigen Minuten. Dabei ist die II des Gehirnes vollständig gehemmt. Bei Injektion von 0,3 mg I/kg stirbt nur ein Teil der Tiere; in den überlebenden Tieren war (mit einer Ausnahme) die II in etwa 25% der Normalmenge nachweisbar. — Vff. vertreten die Ansicht, daß die Toxizität von I auf dessen Wrkg. gegen II beruht. (J. biol. Chemistry 171. 715—24. Dez. 1947. New York, Columbia Univ., Coll. of Physicians and Surgeons.)

HESSE. 4210

David Nachmansohn, Mortimer A. Rothenberg und Emily A. Feld, *Die Reversibilität der Hemmung von Cholinesterase durch Diisopropylfluorophosphat (DFP) in vitro*. (Vgl. vorst. Ref. Nervöse Impulse werden durch eine Reihe chem. Rkk. hervorgerufen, die eine reversible Änderung der akt. Membranen verursachen. Bldg. u. Hydrolyse von *Acetylcholin*

(I) spielen hierbei eine bedeutende Rolle, das in Ggw. von *Adenosintriphosphat* wieder aufgebaut wird. An zwei Enzympräpp. aus dem elektr. Organ von *Electrophorus electricus* u. aus *Nucleus caudatus* vom Rind wurden mit *Diisopropylfluorophosphat* (II) Verss. zur Festlegung der Bedingungen gemacht, bei denen reversible Hemmung der *Cholinesterase* (III) eintritt. $1-4 \gamma \text{ II/cm}^3$ bei einer Einwirkungsdauer von 40 Min stellen ungefähre Grenzwerte dar. Der Temperatureinfl. ist bedeutend. Die Beobachtungen der Blockierung der Nervenleitung durch II lassen erkennen, daß diese ebenfalls auf der Hemmung der III durch II beruht. Der Block der axialen Reizleitung erfordert jedoch 1000fache II-Mengen, wahrscheinlich, weil die Lipoidschichten um die Nervenachse ein großes Konzentrationsgefälle verursachen. (Arch. Biochemistry 14. 197—211. 1947. New York, Columb. Univ., Coll. of Physicians and Surgeons.)

LOCH. 4210

Th. Hornykiewytsch, *Klinische Untersuchungen über die Cholinesterase-Aktivität und ihre Hemmung durch das Prostigmin*. Bei Best. der Aktivität der *Cholinesterase* (I) im Serum von 475 gesunden u. kranken Personen ergab sich in Übereinstimmung mit HALL u. LUCAS (C. 1938. J. 1993) kein Zusammenhang zwischen den Werten für I, dem Alter, Geschlecht u. Erkrankung. Nur bei allgemeiner Carcinose findet man sehr niedrige Werte. Dies wird auf schlechte Regenerationsfähigkeit der I zurückgeführt. — Bei subcutaner Injektion von 0,02 mg *Prostigmin* (II) je kg Körpergewicht konnten drei Typen der Hemmung der I beobachtet werden: Typ A = Hemmung $> 0,95 \text{ I-Einheiten je cm}^3$ Serum; B = Hemmung $< 0,95 \text{ I-Einheiten}$; C = ständig abfallende Aktivität. Bei Typen A u. B wird 180 Min. nach Überschreiten des Gipfels der Hemmung durch II wieder der Anfangswert erreicht. — Gesunde Erwachsene über 26 Jahre gehören zu 80% zu A u. zu 20% zu B; bei Jugendlichen: 35% Typ A, 65% Typ B. — Bei Kranken besteht keine Gesetzmäßigkeit in der Verteilung auf die einzelnen Kurventypen. Im allg. schließt Typ A das Vorhandensein von Ulcus, Gastritis u. allgemeiner Carcinose aus; sämtliche Ulcus- u. Gastritiskranken gehörten dem Typ B an. Typ C ist im allg. für Carcinose typ. u. ist mit größter Wahrscheinlichkeit auf mangelhafte Regenerationsfähigkeit der I zurückzuführen. — Die Typen A u. B sind nach Verss. in vitro auf verschied. Empfindlichkeit der I gegenüber II zurückzuführen. Bei der bisher als einheitlich hemmbar angesehenen I muß man jetzt eine gegen II labile Fraktion von einer gegen II stabilen Fraktion unterscheiden. Diese Unterschiede sind konstitutionell bedingt u. unabhängig von Krankheit u. Geschlecht. Jedoch bestehen Zusammenhänge zwischen Alter u. Höhe des Wertes für I unter 3 Einheiten. (Z. ges. inn. Med. Grenzgebiete 2. 675—80. Nov. 1947. Wolfenbüttel, Stadt Krankenhaus; Braunschweig, Inst. f. Röntgendiagnostik u. Strahlenbehandl.) HESSE. 4210

B. Mendel und R. D. Hawkins, *Diisopropylfluorophosphonat als selektiver Hemmstoff der Pseudocholinesterase*. In einer Mischung von *Cholinesterase* u. *Pseudocholinesterase* (I) hemmt *Diisopropylfluorophosphonat* in gewissen niedrigen Konz. (10^{-6} bis $5 \cdot 10^{-8}$ mol.) nur die I. (Biochem. J. 41. XXII. 1947. Toronto, Canada, Banting Inst.)

LOCH. 4210

A. Denys und Jeanne Levy, *Anticholinesterasewirkungen und Sensibilisierung durch Acetylcholin*. Es lassen sich keine Beziehungen zwischen der Wrkg. einer Anticholinesterase u. derjenigen verschied. Substanzen bei der Muskelkontraktion feststellen, die durch Acetylcholin auf den entnervten Muskel des Blutegels bedingt ist. (C. R. Séances Soc. Biol. Filiales 141. 735—37. Juli 1947.)

BAERTICH. 4210

H. J. Phaff, *Die Bildung exocellulärer pektischer Enzyme durch Penicillium chrysogenum*. 1. Mitt. *Über die Bildung und adaptive Natur von Polygalakturonase und Pektinesterase*. Als Quelle für pektinspaltende Enzyme (I), *Pektinesterase* (II) u. *Polygalakturonase* (III) diente ein *Penicillium chrysogenum*-Stamm, der in synthet. Nährlg. gut wächst u. hierbei I in die Kulturfl. absondert, während im Mycel intracelluläre I nur spurenweise nachweisbar sind. Die I-Bldg. setzt mit der Mycelbildg. ein. Die III-Aktivität nimmt bis zu einem Maximum zu u. fällt dann langsam ab, da der p_R -Wert beträchtlich ansteigt, wobei die III-Stabilität sich verringert. Anfangs erfolgt vorübergehend ein p_R -Abfall, der durch Bldg. von II, die Carboxylgruppen in Freiheit setzt, Bldg. von III, die Polygalakturonsäure zur stärker dissoziierten Monogalakturonsäure hydrolysiert, u. bevorzugte Verwertung des NH_4^+ -Ions durch den Pilz bedingt ist. Der Pektin(IV)-Abbau wurde durch Best. der in der Kulturfl. stattfindenden chem. Veränderungen verfolgt. Eine Anzahl organ. Verb. wurde als C-Quelle für die I-Bldg. geprüft. II u. III sind adaptive Enzyme, deren Bldg. durch die Ggw. von IV, Pektinsäure, D-Galakturonsäure, Schleimsäure, L-Galaktonsäure oder Traganthgummi bedingt wird. Andere Verb. hatten keine stimulierende Wrkg. auf die I-Produktion. II u. III verhielten sich hinsichtlich der Abhängigkeit ihrer Bldg. von bestimmten strukturellen Gruppierungen im Substrat gleichartig. NH_4 -Salze erwiesen sich als N-

Quelle bei der I-Bldg. geeigneter als Nitrate u. einige Aminosäuren. (Arch. Biochemistry 13. 67—81. 1947. Berkeley, Univ. of California, Food Technol. Div.)

K. MAIER. 4210

R. J. McCulloch und Z. I. Kertesz, *Pektinenzyme*. 8. Mitt. *Vergleich der Pektinmethylesterase der Pilze mit derjenigen der höheren Pflanzen, insbesondere Tomaten*. (7. vgl. C. 1946. II. 67.) Die *Pektinmethylesterase* (I) von *Pectinol* (ROHM u. HAAS, Philadelphia), das aus Schimmelpilzen hergestellt wird, weicht in vielen Eigg. vom Enzym der höheren Pflanzen (II) (die unter sich sehr ähnlich sind) ab. p_H -Optimum: höhere Pflanzen (Tomate, Alfalfa, Orange) untereinander sehr ähnliche Kurven (p_H 4—8 ungefähr maximale Wrkg.). — I dagegen: p_H 5,0. — Aktivierung durch NaCl: I wird nur in der Gegend des p_H -Optimums aktiviert. — Widerstandsfähigkeit gegen Chemikalien: I ist widerstandsfähiger als II; I wird nicht inaktiviert durch 0,50%ig. Konz. von Jodessigsäure, NaCN, CuSO₄, Jod, Phenylthioharnstoff, Nembutal (?), Neoarsphenamin; erst mit größeren Mengen von HgCl₂ oder Formaldehyd wird eine deutliche Verringerung der Wrkg. beobachtet. I wird nicht inaktiviert durch 100mal soviel Nacconol NRSF (ein Arylalkylsulfonat), als zur Inaktivierung von II erforderlich ist. — I kann aus seinen Lsgg. durch Kationenaustauscherharze entfernt werden, durch die II nicht beeinflusst wird. — In Gemischen von I u. II wirken die beiden Enzyme unabhängig voneinander. — I wird bei 40° rasch zerstört; II ist noch bei 50° unbeeinflusst. — Nach diesen Befunden gibt es mindestens zwei verschied. Enzyme, die zur Demethoxylierung von Pektin befähigt sind. (Arch. Biochemistry 13. 217—29. 1947. Geneva, N. Y., Cornell Univ., N. Y. State Agric. Exper. Stat.) HESSE. 4210

K. Bailey und S. V. Perry, *Die Rolle der SH-Gruppen bei der Reaktion zwischen Myosin und Actin*. (Vgl. C. 1947. E. 549.) Bei der Einw. von *Myosin* auf *Actin* steigt die Viscosität stark an; sie fällt auf den n. Wert nach Zusatz von *Adenosintriphosphorsäure*. Diese Einw. beruht wohl nicht nur auf elektrostat. Kräften, sondern läßt eine spezif. Zwischenwrkg. zwischen spezif. chem. Gruppen annehmen. Als solche sind SH-Gruppen nicht unwahrscheinlich. Spezif. SH-Reagentien hemmen die Bldg. von *Actomyosin* (I) (Konz. in Millimol/mg Myosin): *Jodacetat* 0,02: vollständig; *Jodacetamid* 0,006: nicht; *o-Jodosobenzoat* 0,000035: fast vollständig; *p-Chlormercuribenzoat* (II) 0,00004: nicht. Nur bei II ist die Hemmung mit Cystein reversibel. Auch sonst besteht ein naher Parallelismus zwischen alkylierenden, oxydierenden u. Mercaptan-Reagentien, die die Bldg. von I verhindern, u. solchen, die die Adenosintriphosphatase zu hemmen vermögen. Es ist wahrscheinlich, daß Adenosintriphosphat mit dem Actin um die SH-Gruppen des Myosin konkurriert. (Biochem. J. 41. XXII—XXIII. 1947. Cambridge, Biochem. Dep.)

LOHMANN. 4210

Simone Bouchilloux, Jean Emery und Madeleine Roger, *Über das Phosphatase-System von Lycoperdon (Bovista)*. Das Phosphatase-Syst. von *Lycoperdon* ist das einfachste in der Klasse der *Basidiomyceten*; es scheint aus einer Phosphomonoesterase mit einem p_H 5,2 als Optimum der Wirksamkeit u. einer Pyrophosphatase mit einem Optimum p_H 4,2 zu bestehen. F⁻ hemmt, Mg⁺⁺ ist ohne Einfluß. Es besteht kein Unterschied zwischen Pilz u. Sporen hinsichtlich der Aktivität der beiden Phosphatasen. (C. R. Séances Soc. Biol. Filiales 141. 1064—65. Okt. 1947. Marseille, Fac. de méd. et de pharm., Labor. de chim. biol.)

BAERTICH. 4210

Gerhard Schramm und Heinz Flammersfeld, *Versuche zur Reindarstellung einer Kartoffelphosphatase*. Vff. geben eine Meth. zur Anreicherung von Kartoffelphosphatase an, die von der von HELFERICH u. STETTER (vgl. Angew. Chem. 59. [1947.] 176) angegebenen verschied. ist u. Präpp. von größerer Reinheit liefert (670 Phosphataseeinheiten/mg). — Aus Kartoffelpreßsaft wird nach Ausfällung unwirksamer Begleitstoffe durch 0,3fache Ammonsulfatsättigung durch Halbsättigung wirksames Protein ausgefällt. Das Dialysat der daraus zwischen 0,4facher u. Vollsättigung ausfallenden Fraktion wird weiter mit A. fraktioniert. Ausbeute: 13% der Gesamtaktivität des Preßsaftes. (Naturwissenschaften 34. 216—17. 1947. Tübingen, KWI für Biochemie, Abt. Virusforschg.)

SCHIEDT. 4210

Adolf Režek, *Untersuchungen über die Phosphatasen bei den gasteropoden Mollusken der Gattung Helix (Helix Pomatia)*. Der hepatopankreat. Saft der *Helix* wurde in seiner Wrkg. auf Na-Glycerophosphat, Na-Pyrophosphat, K-Pyrophosphat, Lecithin, Glycerophosphocholin, Pepsin u. Diphenylphosphat untersucht. Als „Effektoren“ wurden dabei verwendet: Fluorid, Phosphat, Eserin, Mg, Ca, Atoxyl, Ca-Oleat, Albumin u. Glycerin. Es gelang nicht, die beiden im Saft vorliegenden Phosphatasen, Glycerophosphatase (I) u. Pyrophosphatase (II), zu trennen. Bei geringem Zusatz an „Effektor“ ist die Wrkg. meist gering, bei höherem wird sie gehemmt (gemessen z. B. an der Menge des aus Lecithin ausgeschiedenen PO₄). Die Existenz einer „Glycerophosphocholinase“, die das Glycerophosphocholin in Glycerin, Phosphorsäure u. Cholin zerlegt, ist anzu-

nehmen. — I u. II sind sehr beständige Esterasen: erst lstd. Einw. einer Temp. von 80° (in wss. Lsg.) zerstört beide fast vollständig; dieselbe Einwirkungszeit bei 70° bleibt fast wirkungslos; I ist am stärksten bei 60°, II bei 45° wirksam. Säuregrad: beide Esterasen weisen je 3 Wirkungsbereiche auf: I bei p_H 1,9—2,9, 3,6—4,5 u. 10; II bei 1,9, 3,5, u. 8,2. Jedoch ist die Wirksamkeit der beiden in alkal. Medium gering. Die Zers. der (eingangs erwähnten) Substrate beträgt meist nur 15% (erreicht nur selten 65%, z. B. bei „Lecithophosphatase“) u. erfordert ein optimales p_H u. optimale Temperatur. (Archiv Kemiju [Arch. Chim.] 19. 48—61. 1947. Zagreb, Kroatien, Univ., Veterin. Fak., Chem. Inst.)

V. WILBERT. 4210

L. Ahlström, H. v. Euler und G. Hevesy, *Die Verwendung von markierten Substraten bei der Untersuchung fermentativer Vorgänge. Desoxyribonucleinsäure* mit markiertem ³²P wurde aus Organen von Ratten isoliert, die mit radioakt. Phosphat gefüttert waren. Mit Extrakten aus der Darmschleimhaut fällt das Verhältnis von organ. säurelös. P zu anorgan. P mit dem Alter des Extrakts ab von 1,5 über 0,37 auf 0,11 bei bzw. 3 Tage, 10 Tage u. 10 Wochen alten Extrakten. Die Plasmaphosphatase von Sarkomratten war im Mittel der Verss. etwas geringer wirksam als bei n. Tieren. (Ark. Kemi, Mineralog. Geol., Ser. A 24 A. Nr. 27. 1—9. 1947. Stockholm, Univ., Inst. for Res. in Org. Chem.)

LOHMANN. 4210

C. Lutwak-Mann, *Säurelösliche Phosphorverbindungen im Knochenmark*. Trichlor-essigsäureextrakte von frischem Knochenmark (I) (Kaninchen) enthalten auf 100 g Säugew. 25—30 mg total säurelös. P, von dem 3—5 mg anorgan. P, 7—11 mg in nHCl bei 100° nach 7 Min., 1—2 mg zwischen 7 u. 30 Min., 0,5—1,0 mg zwischen 30 u. 120 Min. hydrolysierbarer P sind. In einer 2—4 Std. bei 20° gehaltenen Suspension von I in P-freier RINGER-Lsg. tritt eine beträchtliche Vermehrung des anorgan. P ein. mol./50-NaF verhindert die Vermehrung des anorgan. P nicht. I enthält Phosphatasen, die auf Metaphosphate, Pyrophosphate, Inosite, Adenylate, Adenosindiu. -triphosphat, Phosphoglycerate, Fructosediphosphat, die Ester von CoR₁, NEUBERG u. EMBDEN einwirken. (Biochem. J. 41. XXX—XXXI. 1947. Cambridge, School of Biochem.)

PATZSCH. 4210

Lucien Thivolle und Paul Thivolle, *Untersuchungen über die Kinetik der Nierenphosphatase. Nichtmonomolekulare Reaktionen*. (Vgl. C. 1947. E. 1106.) Nach früheren Mitt. (C. R. Séances Soc. Biol. Filiales Associées 121. [1936.] 474) verläuft die Wrkg. der Phosphatase (I) der Niere bei sehr hohem Verhältnis von Enzym/Substrat als monomol. Reaktion. Mit verringerter Menge I nehmen die Werte der Reaktionskonstanten allmählich ab. Da eine analoge Änderung des Verhältnisses Enzym/Substrat während jeder Wrkg. der I eintreten muß, muß man hier für exakte Messungen nicht wie üblich die Anfangsgeschwindigkeit bestimmen, sondern die Grenzggeschwindigkeit, gegen die sich die Rk. zuneigt (C. R. Séances Soc. Biol. Filiales 141. 667—69. Juni 1947. Fac. de Méd.)

HESSE. 4210

Julian B. Marsh und David L. Drabkin (unter Mitarbeit von William B. Goddard), *Nierenphosphatase bei alimentärer Hyperglykämie und Phloridzinglykosurie. Ein dynamischer Mechanismus der Nierenschwelle für Glucose*. Da Glucose (I) in das Filtrat der Glomeruli der Niere übergeht u. von den Tubuli wieder absorbiert wird, wobei Phosphorylierungsvorgänge stattfinden, kann die Nierenschwelle als diejenige I-Menge definiert werden, die nicht wieder absorbiert wird. Unter den in die Niere herrschenden Bedingungen ist die Gleichgewichtslage, die durch die Phosphatase hervorgerufen wird, nicht reversibel u. liegt auf der Seite der Dephosphorylierungen. Die Verss., diese Verhältnisse aufzuklären, wurden mit hungernden, hyperglykäm. (durch I-Fütterung) u. phloridzinvergifteten Ratten durchgeführt. Die Bereitung von Homogenaten aus Gefrierpulvern der Rattenlebern sicherte genügende Enzymaktivität. Bei alimentärer Hyperglykämie wurde ein Ansteigen der Aktivität von 55% für Säurephosphatase (II) u. von 70% für Alkaliphosphatase (III) beobachtet. Dieser Befund konnte grobquantitativ histochem. bestätigt werden. Die Hemmung durch Phloridzin (IV) war der IV-Menge proportional u. betrug bei 0,01 Mol. IV 40% der II u. 91% der III. Die Adenosintriphosphat-Werte waren bei allen Tieren gleich. Auch der O₂-Verbrauch war nicht wesentlich verschieden. Die Nierenschwelle für I wird u. a. davon abhängen, bis zu welcher Höhe die Phosphataseaktivität den Anforderungen, die durch das I-Angebot gestellt werden, folgen kann. 2 Reproduktionen histochem. Präparate. — 22 Literaturangaben. (J. biol. Chemistry 168. 61—73. 1947. Philadelphia, Univ., Graduate School of Med., Dep. of Physiol. Chem.)

LOCH. 4210

H. Süllmann, *Histochemische Untersuchungen über Phosphatasen der Cornea*. Es wird die Lokalisation u. die Stärke histochem. Phosphatase-Rkk. mit Glycerinphosphorsäure, Fructose-6-monophosphorsäure, Fructose-1,6-diphosphorsäure, Adenosin-5-monophosphorsäure u. Hefenucleinsäure bei der Cornea von Kälbern, Rindern, Schwei-

nen, Kaninchen u. Ratten untersucht. (Z. Vitamin-, Hormon- u. Fermentforsch. [Wien] 1. 374. 1947. Basel, Univ., Augenklin.) LOCH. 4210

David L. Drabkin und Julian B. Marsh, *Erhöhte Aktivität der Leberphosphatase in Alloxan-diabetischen Ratten*. Ratten, welche durch intraperitoneale oder auch durch subcutane Injektion von wss. Lsgg. von Alloxan diabet. gemacht waren, zeigen bedeutende Steigerungen (um 23% bzw. 38%) der sauren bzw. alkal. Leberphosphatase. Behandelt man solche Ratten mit *Insulin*, so gehen die Enzymwerte in beiden Fällen auf die n. Höhe zurück. (J. biol. Chemistry 171. 455—62. Dez. 1947. Philadelphia, Univ. of Pennsylvania, Dep. of Physiol. Chem.) HESSE. 4210

A. S. V. Burgen und J. I. Loröc, *Die Wirkung von Alloxan und verwandten Verbindungen auf die alkalische Phosphatase*. 4 diabetogene Ureide (*Alloxan*, *1-Methylalloxan*, *Dialuronsäure* u. *Alloxantin*) zeigten auch eine starke Hemmwrg. auf alkal. Phosphatase. Von 10 verwandten Substanzen, die nicht diabetogen sind, wiesen nur 2 (*Alloxansäure* u. *iso-Dialuronsäure*) eine schwache Phosphatasehemmung auf. Diese Inhibitorwrg. ist reversibel, nicht vollständig u. unbeeinflußt durch Mg^{2+} , ferner in Anwesenheit von Plasma u. Blut u. auch in Gewebsschnitten nachweisbar. Es wird die Ansicht geäußert, daß die gemeinsame diabetogene u. phosphatasehemmende Wrgk. der genannten Ureide auf einer Rk. dieser Verb. mit dem Zn im Fermentmol. u. den Insezellen beruhen kann. (Biochem. J. 41. 223—26. 1947. Middlesex Hosp. Med. School, Dep. of Pharmacol. and Physiol.) RUPPERT. 4210

M. A. M. Abul-Fadl und E. J. King, *Die Hemmung von saurer Phosphatase durch d-Tartrate*. (Vgl. C. 1949. I. 311.) *Alkohole, gewisse Narkotica u. Formaldehyd* hemmen saure Phosphatasen (I) verschied. Herkunft. Von den organ. Säuren wirkt die Oxal-säure auf die I aus n. Plasma, Prostata oder roten Blutkörpern gleich stark inhibierend. Tartrate hatten keine Wrgk. auf I aus Plasma oder roten Blutkörpern, dagegen hemmten sie die I aus Prostata sehr stark. Andere zweibas. organ. Säuren oder Oxy- u. Keto-carbonsäuren außer den genannten zeigte diese spez. Wirkung. (Biochem. J. 41. XXVIII—XXIX. 1947. London, Postgraduate Med. School.) LOCH. 4210

M. A. M. Abul-Fadl und E. J. King, *Die Hemmung von sauren Phosphatasen durch Formaldehyd*. (Vgl. vorst. Ref.) Rote Blutkörperchen enthalten 100mal mehr saure Phosphatase (I) als Serum, weswegen hämolysiertes Blut bei ihrer Unters. zu Irrtümern führt. Die I kann nach ihrer Herkunft durch bestimmte Aktivatoren oder Inhibitoren unterschieden werden. Aus Nebennieren, Darm, Leber, Bauchspeicheldrüse, Milz u. Schilddrüse stammende I wird durch A. nicht beeinflusst, während in Galle, Niere, roten Blutkörperchen u. Prostata gebildete I stark gehemmt wird. Durch *Formaldehyd*-einw. kann man zwischen I aus roten Blutkörperchen u. Prostata unterscheiden, wobei nur die erste vollständig zerstört wird. (Biochem. J. 41. XXXII. 1947.) LOCH. 4210

Jean Roche und Simone Bouchilloux, *Über die Phosphatasen bei der Hydrolyse von Phosphorylcholin und von Phosphorylcolamin*. Verss. der Vf. ergaben, daß die Hydrolyse der beiden Verb., bei gleichem p_H als Optimum vorgefunden, sich in der Weise auswirkt, daß die P-Cholin-Verb. im saurem Milieu empfindlicher ist als die P-Colamin-Verbindung. Cystein u. KCN hemmen das alkal. Enzym (P-Colamin), während Mg^{++} einen kräftigen Aktivator darstellt. NaF hemmt das saure Enzym. Die Unters. werden weitergeführt. (C. R. Séances Soc. Biol. Filiales 141. 1068—70. Okt. 1947. Marseille, Fac. de méd. et de pharm., Labor. de chim. biol.) BAERTICH. 4210

Henri Sarles, *Über die Trennung der Phosphomonoesterasen der Leber in eine alkalische und eine saure Fraktion*. Die fraktionierte Fällung von Leberextrakten mit *Ammoniumsulfat* zur Abtrennung einer sauren u. einer alkal. P-Monoesterase bietet keine präparative Verbesserung gegenüber der Acetonfällung. Ebenso ist die Trennung durch Dialyse nicht als vollwertig zu bezeichnen. Die beiden Fermente der Leber u. der Niere haben so gleichartige Eigg., daß bes. Methoden dafür ausgearbeitet werden müssen. (C. R. Séances Soc. Biol. Filiales 141. 1071—72. Okt. 1947. Marseille, Fac. de méd. et de pharm., Labor. de chim. biol.) BAERTICH. 4210

Henri Sarles, *Über die Reindarstellung der Phosphomonoesterasen der Leber*. (Vgl. vorst. Ref.) Um die charakterist. Eigg. der beiden P-Esterasen der Leber festzulegen, versucht Vf. eine Trennung der Enzyme bei p_H 5,1, sowie im alkal. p_H 9,2. Zur Gewinnung wurde die Leber eines frisch getöteten Hundes unmittelbar verarbeitet; als Ausgangsprod. wurde β -glycerophosphorsaures Na während 30 Min. in Ggw. einer Pufferlsg. bei p_H 5,1 u. dann bei p_H 9,2 (Veronal-Na als Puffer) hydrolysiert. Die Aktivität der Präpp. wurde durch Best. des Geh. an Eiweiß-N (im alkal. nach Zusatz von m/250 $MgSO_4$) festgelegt, sowie durch die Menge an anorgan. P/mg N/Minute. Vf. erhielt eine

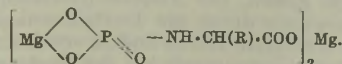
saure Fraktion mit einem Wert von 11 γ P u. eine alkal. mit dem Wert von 1000 γ P. Diese Präpp. wurden durch fraktionierte Aceton-Fällung nach CAPUTO u. Mitarbeiter gewonnen. (C. R. Séances Soc. Biol. Filiales 141. 1072—73. Okt. 1947.) BAERTICH. 4210

I. BANGA, *Der enzymatische Abbau von Adenosintriphosphat durch Myosin*. Die lösl., säurestabilen Proteine in Muskelextrakt werden *Protine* (I) genannt. Für die Abspaltung von P bzw. N aus *Adenosindiphosphat* (II) oder *Adenosintriphosphat* (III) existieren vier verschied. I, die an *Myosin* (IV) oder *Actomyosin* (V) gebunden ihre enzymat. Aktivität ausüben. Je nachdem man III mit oder ohne Zusatz von II-*Isomerase* der Einw. von frischem V aussetzt, entstehen zwei verschied. II, im ersten Fall mit dem Phosphorsäurerest an der 6-Aminogruppe der Purinkomponente. Diese kann von n. II durch die Anzahl der Säureäquivalente unterschieden werden. Die Darst. der 4 I u. der Isomerase aus Muskelbrei wird beschrieben. Durch die genannten Enzymkombinationen von I + IV oder I + V können aus III mittelbar oder unmittelbar folgende Prodd. entstehen: die beiden verschied. Formen von II, *Inosinpyrophosphat*, *Inosinsäure* u. *Adenylsäure*. (Z. Vitamin-, Hormon- u. Fermentforsch. [Wier] 1. 301—17. 1947 Budapest, Univ., Biochem. Inst.) LOCH. 4210

MICHAEL DOUDOROFF, H. A. BARKER und W. Z. HASSID, *Untersuchungen über bakterielle Saccharosephosphorylase*. 1. Mitt. *Der Mechanismus der Wirkung der Saccharosephosphorylase als Glucose übertragendes Enzym (Transglucosidase)*. Saccharosephosphorylase (I) aus *Pseudomonas saccharophila* (HAASID u. Mitarbeiter, C. 1946. II. 1105) katalysiert, wie die Verss. an Glucose-1-phosphat + Kaliumphosphat, welches ³²P enthält, zeigen, außer der reversiblen Phosphorolyse auch den raschen Austausch von P zwischen Phosphat u. Glucose-1-phosphat sowie auch (in Abwesenheit von Phosphat) die „interconversion“ („Umglykosidierung“) von Disaccharidin (z. B. Glucose-1-fructosid + Sorbose \rightleftharpoons Glucose-1-sorbosid + Fructose. Analog wird Saccharose aus Glucose-1-ketoxylosid + Fructose (unter Bldg. von Ketoxylose) synthetisiert. Man kann I demnach als „Transglucosidase“ bezeichnen u. sie zur Klasse der „Transglykosidasen“ rechnen. Hieraus ergibt sich folgende Formulierung für die Phosphorolyse bzw. für die „Umglykosidierung“: Glucose-1-fructosid (= Saccharose) + I \rightleftharpoons Fructose + Glucose-1-phosphat + I bzw. Glucose-1-ketoxylosid + I \rightleftharpoons Fructose + Glucose-1-phosphat + I bzw. Glucose-1-ketoxylosid + I \rightleftharpoons Fructose + Glucose-1-fructosid + I. (J. biol. Chemistry 168. 725 — 32. 1947. Berkeley, Univ. of California) HESSE. 4210

MICHAEL DOUDOROFF, W. Z. HASSID und H. A. BARKER, *Untersuchungen über bakterielle Saccharosephosphorylase*. 2. Mitt. *Enzymatische Synthese eines neuen reduzierenden und eines neuen nicht-reduzierenden Disaccharides*. (1. vgl. vorst. Ref.) 3-[α -D-Glucosido]-L-arabinose (II), C₁₁H₂₀O₉, wird in Ggw. von Saccharosephosphorylase (I) aus Glucose-1-phosphat + L-Arabinose erhalten; II reduziert, wird durch Säure lang am hydrolysiert u. gibt nicht die Rk. von RAYBIN mit Diazouracil; beide Monosaccharidkomponenten liegen in Pyranoseform vor. — Wird jedoch enolisierte Arabinose (= dem bei Behandlung von Arabinose im Autoklaven erhaltenen Syrup) verwendet, so erhält man α -D-Glucosido- β -L-ketoarabinosid (III), C₁₁H₂₀O₉; III reduziert nicht u. gibt positive Rk. nach RAYBIN. Glucosido-L-ketoxylosid entsteht dabei nicht. — Beide synthetisierenden Rkk. werden durch die I katalysiert, ebenso wie das früher (HASSID u. Mitarbeiter I. c.) beschriebene D-Glucosido-D-ketoxylosid, dessen Herst. in größerer Menge beschrieben wird. — Verss., mit folgenden Zuckern eine analoge Synth. durchzuführen, schlugen fehl: D-Xylose-phosphat, D-Galaktose-1-phosphat, Maltose-1-phosphat, Melibiose-1-phosphat; ferner D-Glucose, D-Mannose, D-Galaktose, Fructose-6-phosphat, Fructose-1,6-diphosphat, D-Arabinose, D-Xylose, D-Lyxose, D-Ribose, D-Ketoarabinose, L-Fucose, L-Rhamnose, D-Tagatose, D-Mannoheptulose, Turanose (3-Glucosido-D-fructose), Erythrose, Dioxyaceton, L-Fructose, abgebaute Lävane (= 6-Fructosido-D-fructose u. Polymere). — Die Gründe für die verschied. Reaktionsmöglichkeiten werden an Hand von Strukturformeln erläutert. (J. biol. Chemistry 168. 733—46. 1947.) HESSE. 4210

THEODORE WINNICK und EDWARD M. SCOTT, *Phosphorylierte Aminosäuren*. Durch Einw. von POCl₃ auf Glykokoll (I), Alanin (II) u. Glutaminsäure (III) in wss. MgO-Lsg. wurden die entsprechenden Phosphoaminosäuren, die strukturell der Kreatinphosphorsäure (IV) analog sind, in Form ihrer Mg-Salze isoliert. Die Mg-Salze der 3 Phosphoaminosäuren enthielten N u. P im Verhältnis 1:1; die Präpp. aus I u. II enthielten 1,5 Atome Mg auf 1 Atom N oder P; ihre Zus. ist



Das Mg-Salz der Phosphoglutaminsäure (V) enthält 2 Mg-Atome pro 1 N-Atom. Die 3 Phosphoaminosäuren werden durch verd. HOCl schneller als IV hydrolysiert. Bei der Hydrolyse entsteht freier Amino-N. Die Hydrolysegeschwindigkeit konnte durch UV-Messung bestimmt werden, da die Phosphoaminosäuren wesentlich stärker als die freien Aminosäuren im UV absorbieren. Die Hydrolysegeschwindigkeitskonstanten ergaben sich zu: 0,015 (IV), 0,029 (*Phosphoalanin* u. V) u. 0,059 (*Phosphoglykokoll*, VI). Ggw. von Ammoniummolybdat (0,08%) erhöht die Hydrolysegeschwindigkeit der Phosphoaminosäuren, die deshalb durch die colorimetr. Meth. von LOWRY u. LOPEZ (J. biol. Chemistry 162. [1946.] 421) nicht bestimmt werden können. Bei VI ist die Säurehydrolyse mit einer Wärmeentw. von ca. 7500 cal/Mol. verbunden. Durch Einw. von Schweineeingeweidephosphatase (p_H 9) in 0,005 mol. Boratpuffer u. Best. der während der Rk. freigewordenen Säure wurde die Hydrolysegeschwindigkeit von IV u. VI bestimmt. (Arch. Biochemistry 12. 201—08. 1947. Pittsburg, Univ., Dep. of Chem.) K. F. MÜLLER. 4210

Lynn DeForrest Abbott jr., *Die Aktivität der Phenolsulfatase*. Bei einer Substratkonz. von 0,02 mol. wurde das p_H-Optimum für *Phenolsulfatase* (I) aus *Aspergillus oryzae* zu 6,2 gefunden. Sie entfaltet ihre größte Wirksamkeit bei 50°, die bei 0° auftretende Inaktivierung war reversibel, bei 80° wurde das Enzym zerstört. Unter optimalen Bedingungen wurde die MICHAELIS-Konstante zu $9,7 \cdot 10^{-4}$ mol. gefunden. Mehrere Handelspräpp. wurden auf ihre Aktivität untersucht. In menschlichem Serum wurde keine I gefunden. Als Substrat diente bei den Unters. *Phenylsulfat* in Acetatpuffer, das entstandene Phenol wurde nach KING u. ARMSTRONG [1934] mit FOLINS Reagens bestimmt. (Arch. Biochemistry 15. 205—14. 1947. Richmond, Med. Coll., Dep. of Biochem.) LOCH. 4210

N. M. Ssissakjan und A. M. Kobjakowa, *Die Richtung der Fermentwirkung als Kennzeichen der Trockenresistenz von Kulturpflanzen*. 6. Mitt. *Die Adsorption von Invertase durch Pflanzengewebe bei deren Welken*. (5. vgl. C. 1942. I. 2023.) Unterr. über die Adsorption von Invertase sowie die Bldg. u. Zers. der Saccharose in den Blättern von Zuckerrübe u. Erbse sowie in den Keimlingen von trockenresistentem u. nicht resistentem Weizen ergaben, daß bei der Entwässerung eine Abnahme des Adsorptionsvermögens u. eine akt. Elution der Eigenfermente um so rascher erfolgt, je weniger trockenresistent die Sorte ist. (Биохимия [Biochimia] 12. 377—82. Sept./Okt. 1947. Moskau, Bach-Inst. für Biochem. der Akad. der Wiss. der UdSSR.) FRANKE. 4210

N. M. Ssissakjan, *Der Einfluß von Mineralstoffen auf die Adsorption von Invertase durch Gewebe der höheren Pflanze*. Phosphate u. NH₄-Salze verschieben das physikalchem. Gleichgewicht der Zelle in Richtung einer erhöhten Adsorption von Invertase aus dem umgebenden Medium (Vers. mit Winterweizen). (Доклады Академии Наук СССР [Ber. Akad. Wiss. UdSSR] [N. S.] 58. 1997—99. 21/12. 1947. Bach-Inst. für Biochem. der Akad. der Wiss. der UdSSR.) A. JACOB. 4210

W. Z. Hassid, M. Doudoroff und H. A. Barker, *Enzymatisch synthetisierte Disaccharide*. Zusammenfassung der Arbeiten über Synth. von Disacchariden durch Enzyme von *Pseudomonas saccharophila* (vgl. C. 1947. 596; C. 1949. I. 205). (Arch. Biochemistry 14. 29—37. 1947. Berkeley, Univ. of California.) HESSE. 4210

Karl Myrbäck, *Der Mechanismus der Malz- α -Amylase-Wirkung*. Die Behandlung von *Hexasacchariden* mit α -Amylase (I) zeigt, daß neben *Maltose* (II) auch *Glucose* (III) entsteht, außerdem werden noch 23% *Maltotriose* (IV) gebildet. Da I weder II noch IV angreift, muß III direkt aus den *Hexasacchariden* entstanden sein. I kann also alle glucosid. Bindungen angreifen, wobei die Geschwindigkeit mit deren Abständen von der Endgruppe variiert, so daß mehrere Prozesse gleichzeitig nebeneinander verlaufen. (Arch. Biochemistry 14. 53—56. 1947. Stockholm, Univ., Inst. of Org. Chem. and Biochem.) LOCH. 4210

Karl Myrbäck und Kerstin Frostell, *Über Inaktivierung der α -Malzamylyase*. Die Eigg. der nach OHLSON dargestellten α -Amylase (I) wurden näher gekennzeichnet. Aus dem schnellen Abfall der Hydrolysegeschwindigkeit bei p_H 3,5 u. dem für die α -Amylase typ., wenn auch verlangsamten Hydrolysenverlauf auf der alkal. Seite der p_H-Aktivitätskurve wurde geschlossen, daß im Sauren die Stabilität der I, im Alkal. die Dissoziation von Säuregruppen die bestimmenden Faktoren darstellen. Für die Bedeutung von sauren u. bas. Gruppen bei der Funktion der I spricht auch die p_H-Abhängigkeit der inaktivierenden Wrkg. von Ag⁺ u. Pikrinsäure. (Ark. Kem., Mineralog. Geol., Ser. A 24A. Nr. 11. 1—11. 1947.) SCHWEIGER. 4210

Bryon S. Miller und Eric Kneen, *Der Amylase-Hemmstoff von Leoti sorghum*. Die Aktivität von *Malzamylyase* wurde durch die Dextrinierungszeit (rotbraune Färbung mit Jodlsg.) für lösl. Stärke ermittelt. Durch Zusatz von Mahlprodd. aus *Leoti sorghum* (Kaffernhirse) wurde die Dextrinierungszeit bei den Fraktionen verlängert, die Kleie

oder Keime enthielten. Das Mehl enthielt prakt. reinen Hemmstoff (I). Beim Weizen ist der Inhibitor im Endosperm, aber nicht in der Kleie angereichert. Die Hemmung ist reversibel u. kommt erst nach mehreren Std. ins Gleichgewicht. Der I ist hitzeresistent u. übersteht lstd. Autoklavieren unter 15 pounds Druck bei p_H 2,5 u. 10,9 ohne Schaden. Auch gegen Oxydantien, Reduktantien u. NaCN ist er sehr resistent. Er ist dialysierbar, in saurer Lsg. ist er in H_2O , A., Aceton oder konz. $(NH_4)_2SO_4$ lösl., im alkal. Gebiet wird er durch A., Aceton oder Ca^{++} präzipitiert, ferner ist er in Ae. unlöslich. *Pepton* inaktiviert den Hemmstoff. Er ist ein verhältnismäßig hochmol. Körper, enthält eine Indolgruppe, aber keinen Aminostickstoff. (Arch. Biochemistry 15. 251—64. 1947. Manhattan, Kans., US Dep. of Agric.)

LOCH. 4210

R. Seigneurin, Die Entwicklung der Diastase-Aktivität in Filtraten gewisser Kulturen in den ersten Stunden nach der Beimpfung. (Vgl. C. R. Séances Soc. Biol. Filiales Associées 131. [1939.] 682.) *Staphylococcus aureus* wurde in einem Medium aus MARTIN-Pepton (aus dem Schweinemagen), Kalbsbrühe u. 1,5% Glucose bei p_H 8,5 gezüchtet u. das Filtrat hiervon nach verschied. Entwicklungszeiten auf seine gelatinyt. Aktivität gegenüber einer 3%ig. Gelatine bei 45° untersucht. Die Verss. zeigten, daß die Aktivität zunächst bis zur 6. Std. nach der Beimpfung zunimmt, dann bis zur 15. Std. abnimmt, um dann wiederum anzusteigen u. nach etwa 4 Tagen die Aktivität der 6. Std. zu erreichen. (Ann. Inst. Pasteur 73. 79—81. Jan. 1947. Grenoble, Labor. des Hôpitaux.)

FINDEISEN. 4210

E. Hecht, Konzentration der Diastase in Blut und Urin von normalen und von diabetischen Ratten. Die Best. der Diastase (I) (Meth. von BALTZER, C. 1935. II. 2854) im Blut von n. Ratten, ferner von solchen, die durch Alloxan diabet. gemacht waren, u. von einer gegen Alloxan resistenten Ratte ergab prakt. ident. Werte. — Das Gleiche gilt für Urin, wenn dabei dessen Verd. infolge der den diabet. Ratten eignen Polyurie berücksichtigt wurde. — Es werden einige Verbesserungen der Meth. zur Best. der I angegeben, welche sich durch den hohen Geh. des Rattenblutes an I ergaben. (Biochim. physica Acta [Amsterdam] 1. 415—18. Sept. 1947. Leiden, Staatsuniv., Pharmakol. Labor.)

HESSE. 4210

Alfred Goldberg und **Erwin Haas**, Aufspaltung von Antinvasin I in zwei Komponenten. Unter Antinvasin I (I) wird die Substanz verstanden, welche (im n. Serum vorkommend) eine inaktivierende Wrkg. gegenüber Hyaluronidase ausübt (vgl. C. 1946. II. 880). Bei Isolierung u. Reinigung von I aus Serum wurde gefunden, daß zwei derartige Substanzen existieren. Die Komponente I wurde bei p_H 8,4 bei Abkühlen auf -2° u. Zusatz von A. bis zu einer Konz. von 25% ausgefällt. I wird durch Zentrifugieren abgetrennt; es ist lösl. in 0,02 mol. NaCl bei p_H 7,5. Aus der Restlösung kann II erhalten werden durch Einstellen auf p_H 6,1. Für die Wrkg. als Antinvasin ist die Teilnahme beider Komponenten erforderlich. Beide sind Proteine, wobei II sehr empfindlich gegen Erhitzen ist u. schon bei 60° in 30 Min. seine Wrkg. verliert. I behält unter diesen Bedingungen seine volle Wirkung. (J. biol. Chemistry 170. 757—58. Sept. 1947. Los Angeles, Cedars of Lebanon Hosp.)

HESSE. 4210

M. Reiss und **D. S. Rees**, Hypophyse und Kohlenhydratstoffwechsel des Gehirns. Die graue Substanz des Gehirns von Ratten wurde homogenisiert u. der Verbrauch von zugesetzter Glucose pro Homogenat-N nach HAGEDORN-JENSEN bestimmt; er dient als Maß der Hexokinaseaktivität u. ist nach Hypophysektomie zwischen 37 bis 140% u. nach Adrenalektomie um ca. 36% bis 116% angestiegen. Die anaerobe Glykolyse von Gehirnschnitten war nach Hypophysektomie um 30% gestiegen u. sank, wenn die hypophysenlosen Tiere mit adrenocorticotropem Hormon (ACTH) vorbehandelt waren. Die aerobe Glykolyse wurde in Gehirnschnitten durch die Hypophysektomie im Gegensatz zu anderen Geweben nicht beeinflusst. (Endocrinology 41. 437—40. Dez. 1947. Bristol, England, Biochem. Endocrinol. Res. Dep., Bristol Mental Hosp.)

KLINGMÜLLER. 4210

Otto Meyerhof und **Jean R. Wilson**, Der Umsatz von Hexosediphosphorsäure in Hirnpräparaten. Die Geschwindigkeit der Glykolyse im Gehirn findet in der Apyrase (I) (Enzym, das die beiden labilen P-Gruppen des Adenosintriphosphates abspaltet) einen begrenzenden Faktor. I ist strukturgebunden u. nur in den Hirnpräpp. vorhanden, die alle Gewebeelemente enthalten, nicht jedoch in Zentrifugaten oder aus Hirn bereiteten Enzymlösungen. In Schnitten u. Homogenaten findet man höhere Hexosediphosphorsäureumsätze als in Lsgg., für die nicht veresterten Zucker ist das Gegenteil der Fall. (Arch. Biochemistry 14. 71—82. 1947. Philadelphia, Pa., Univ., School of Med., Dep. of Physiol. Chem.)

LOCH. 4210

Chalmers L. Gemmill, Die Wirkung von Alloxan auf die Muskelglykolyse. Bei der manometr. Best. der Glykolyse in Froschmuskelextrakt mit Glykogen als Substrat wurde gefunden, daß Alloxan (I) mit zunehmenden Konz. die Glykolyse hemmt. Die

Hemmung war unter den Versuchsbedingungen bei etwa 0,01% I Null, sie betrug bei 0,02% etwa 50%, bei 0,04% u. darüber 90%. Mit Cystein, das die Glykolyse zumeist fördert, beträgt die Hemmung nur etwa 50%. Für die Wrkg. des I, das den I-Diabetes durch Zerstörung der LANGERHANSschen Inseln im Pankreas hervorruft u. das auch andere Fermente hemmt, indem es als Oxydations-Reduktionssystem wirkt, wird erörtert, ob nicht in den Inseln ein Enzymsystem vorhanden ist, das gegenüber spezif. oxydierenden Agentien bes. empfindlich ist. (Amer. J. Physiol. 150. 613—17. Okt. 1947. Charlottesville, Univ. of Virginia, Med. School, Dep. of Pharmacol.)

LOHMANN. 4210

Torsten Wikén, Dean Watt, A. G. C. White und C. H. Werkman, *Die Umkehrbarkeit der Dismutation von Brenztraubensäure.* Brenztraubensäure kann durch Organpräp. u. gewisse Bakterien zu Milchsäure, Essigsäure u. CO₂ dismutiert werden. Mit Hilfe von ¹³CO₂ konnte gezeigt werden, daß die Rk. auch im umgekehrten Sinne stattfindet. (Arch. Biochemistry 14. 478—80. 1947. Ames, Iowa, State Coll., Dep. of Bacteriol.)

LOCH. 4210

M. J. Waldvogel und F. Schlenk, *Untersuchungen über den Stoffwechsel der Ribose.* 3. Mitt. *Die enzymatische Umwandlung der Ribose in Hexosemonophosphat.* (2. vgl. C. 1947. E. 1103.) Nach der Behandlung von Guanosin mit Leberenzympräp. wurde statt Ribose der ROBINSON-Ester gefunden. Es wird angenommen, daß eine direkte Kettenerweiterung nicht stattfindet, sondern sich abgespaltene 3 C-Verbb. zu Sechserketten vereinigen. (Arch. Biochemistry 14. 484—85. 1947. Houston, Tex. Univ.)

LOCH. 4210

H. G. Bray, Sybil P. James, Brenda E. Ryman und W. V. Thorpe, *Die Hydrolyse von Amiden durch Leberextrakte.* Amide werden durch Leberextrakte verschied. stark hydrolysiert. Die Prozentwerte der Hydrolyse nach 10 Std. Einwirkungszeit unter Standardbedingungen sind für *p*-Nitrobenzamid 83 (%), *m*-Nitrobenzamid 30, *o*-Benzamid 27, Asparagin 24, Glutamin 16, Propionamid 15, Nicotinamid 12, *p*-Aminobenzamid 5, *o*-Aminobenzamid 1, *o*-Oxybenzamid 0, *m*-Aminobenzamid 0, Formamid 0 u. Acetamid 0. (Biochem. J. 41. LII—LIII. 1947. Birmingham, Univ., Dep. of Physiol.)

LOCH. 4210

Gunnar Steensholt, *Über die Methylierung von Äthanolamin, Dimethyläthanolamin, Guanidinessigsäure und Homocystein.* Durch Anwendung der colorimetr. Bestimmungsmeth. von Methionin (I) in biol. Gemischen nach McCARTHY u. SULLIVAN wurden Unters. gemacht über die Methylierung von Äthanolamin (II), Dimethyläthanolamin (III), Glykocyamin (IV) u. Homocystein (V). Die Verss. wurden ausgeführt mit Rattenleberbrei. Die Ergebnisse erweitern u. ergänzen die früheren Untersuchungen. Bei Methylierung von II, III u. IV mittels I in Phosphat-Citratpuffer nach McLLVAINE liegt das pH-Optimum etwas oberhalb des Neutralpunktes. Verss., V in I zu überführen, verliefen sowohl mit Cholin, als auch mit I als Methyldonatoren ergebnislos. (Acta physiol. scand. 14. 340—47. 30/12. 1947. Copenhagen, Univ., Biochem. Inst.)

GOEBEL. 4210

Gunnar Steensholt, *Über die Rolle von Glykolsäure bei biologischen Methylierungsprozessen.* Es wird eine Übersicht gegeben über einige Theorien zur Rolle der Glykolsäure (I) als Methylierungsmittel. In vitro-Verss. mit Guanidinessigsäure (II) u. I, Glycin, Serin, Cholin, Betain, Äthanolamin, Dimethyläthanolamin bzw. Acetylcholin mit Muskel-, Leber- u. Nierenschnitten von Ratten, Kaninchen, Kühen, Pferden u. Meerschweinchen ergaben keinerlei Bldg. von Kreatinin. Perfusionsverss. an excisierten Kaninchenherzen ergaben ebenso negative Ergebnisse. Vf. schließt daraus, daß I nicht imstande ist, II zu methylieren. (Acta physiol. scand. 14. 348—55. 30/12. 1947.)

GOEBEL. 4210

Felix Friedberg, Theodore Winnick und David M. Greenberg, *Einbau von markiertem Glycin in das Protein von Gewebshomogenaten.* Vf. konnten zeigen, daß Homogenate von Milz u. Leber etwa 0,1% von zugesetztem α-¹⁴C markiertem Glycin einbauen. Bei Darmhomogenat war dies nicht der Fall. Das Nährmedium hatte folgende Zusammensetzung: 100 ml 0,9%ig. NaCl-Lsg., 8 ml 1,1%ig. KCl-Lsg., 1 ml 1,2%ig. KH₂PO₄-Lsg., 2 ml 3,8%ig. MgSO₄-Lsg., 21 ml 1,3%ig. NaHCO₃-Lsg., 100 mg Glucose, 50 mg Na-Citrat, 25 mg Fumarsäure, 20 mg Adenosintriphosphat, 20 mg Coferment I u. 10 mg Cytochrom c, p_H 7,5. (J. biol. Chemistry 171. 441—42. Nov. 1947. Berkeley, Univ. of California, Med. School, Div. of Biochem.)

KRUSEN. 4210

S. Ratner, *Der enzymatische Mechanismus der Bildung von Arginin aus Citrullin.* Die Synth. von Arginin (I) aus Citrullin (II) + Glutaminsäure in Ggw. von katalyt. Mengen von Adenosintriphosphorsäure (III) in Homogenaten der Niere u. der Leber ist bisher nur unter aeroben Bedingungen ausgeführt worden. Es konnte jetzt aus einem gepufferten Extrakt von Ochsenleber (Aceton-Präp.) durch Fraktionieren mit A. ein lösl. Enzym erhalten werden, welches die anaerobe Bldg. von I u. Äpfelsäure aus II

u. *Asparaginsäure* (IV) in Ggw. von Mg⁺⁺ + katalyt. Mengen III + *Phosphoglycerinsäure* (= Bildner von III) katalysiert. IV kann durch ein Gemisch von Glutaminsäure u. Oxallessigsäure ersetzt werden, weil unter diesen Bedingungen IV durch Transaminierung gebildet wird. (J. biol. Chemistry 170. 761—62. Sept. 1947. New York, New York Univ., Coll. of Med., Dep. of Pharmacol.) HESSE. 4210

H. Fahrländer, P. Favarger, H. Nielsen und F. Leuthardt, *Untersuchungen über die Borsook-Dubnoff-Reaktion*. (Synthese von Arginin über Citrullin in Gegenwart von Glutaminsäure.) Vff. fanden, daß man Glutaminsäure (I) durch α -Ketoglutarensäure (II) u. Ammoniak in der Rk. nach BORSOOK u. DUBNOFF (vgl. COHEN u. HAYANO, C. 1946. II. 590) ersetzen kann. Ebenso ist Brenztraubensäure (III) u. Ammoniak ein Ersatz für I, wenn hierbei auch die gebildete Harnstoffmenge geringer u. die Rk. Aneurinpyrophosphat (IV) abhängig ist. Die Aktivität von III u. den Einfl. der Cocarboxylase kann man erklären durch Umwandlung von III in II oder Oxallessigsäure, da auch Asparaginsäure Teilaktivität zeigt. Die Argininsynth. wird durch II oder III gehemmt, bei II durch NH₃, bei III durch NH₃ u. IV wieder in Gang gebracht. Malonsäure hemmt die Synth. auch in Ggw. von I u. Citrullin, diese Wrkg. vermag man durch Fumar- oder Äpfel-, nicht durch Bernsteinsäure aufzuheben. An Hand der Werte für labilen Phosphor (in Ggw. von Malonsäure vermindert) wird eine Erklärung dieser Erscheinung versucht. (Helv. physiol. pharmacol. Acta 5. 202—04. Aug. 1947.) STEGEMANN. 4210

D. Olmer und J.-Cl. Garrigues, *Beitrag zur Bestimmung der Leberarginase in der Klinik*. Die Arginase hat die Aufgabe, aus Arginin (I) Harnstoff abzuspalten, während sich die Reste in Ornithin umwandeln, das in einem Zyklus wieder als I erscheint. Bestimmt man im Blut n. u. leberkranker Menschen I nach SAKAGUCHI mit Naphthol u. alkal. Hypobromitlg., so zeigen sich beträchtliche Unterschiede. Lebercirrhose verursacht ein Absinken der Werte auf etwa die Hälfte, während bei einer schweren Leber-Nieren-Erkrankung kein I mehr im Blut nachgewiesen werden konnte. Die Überaktivität muß notwendig nicht nur auf die Leber beschränkt bleiben, der I-Rest kann jedoch bei Leberfunktionsprüfungen gute Dienste leisten. (Bull. Acad. nat. Méd. 131 (3) 111). 517—19. 1947.) LOCH. 4210

S. J. Folley und A. L. Greenbaum, *Schwankungen im Arginase- und Alkaliphosphatasegehalt der Milchdrüsen und der Leber der Ratte während der Trächtigkeit, Lactation und Rückbildung der Milchdrüsen*. Um Zusammenhänge zwischen Trächtigkeits- u. Lactationsperiode u. Folgezeit einerseits, dem Geh. von Milchdrüsengeewebe u. inneren Organen (Leber, Niere) an Arginase (I) u. Alkaliphosphatase (II) andererseits aufzudecken, werden an Ratten nach genau beschriebener Vers.-Technik diese Gewebe an trächtigen, säugenden u. abgesetzten weiblichen Ratten u. zur Kontrolle auch an nichtträchtigen Tieren auf ihren Enzymgeh. (I, II) geprüft. Es zeigt sich, daß I in der Leber während der Gravidität u. nach dem Absetzen kaum höher oder tiefer liegt als beim Kontrolltier, aber während der Lactation ist der I-Geh. der Leber deutlich gesteigert. Anders in der Milchdrüse: der I-Geh. steigt während der Gravidität u. des frühesten Stadiums der Lactation langsam an, um zwischen dem 5. u. 10. Tage der letzteren in die Höhe zu schnellen u. am 20. Tage ein Maximum zu erreichen. Nach dem Absetzen der Jungen sinken die I-Werte steil auf den Wert der Frühgravidität. Der II-Geh. der Milchdrüse steigt während der Tragzeit rasch an, erreicht bei der Geburt ein Maximum, hält dieses während der Säugeperiode u. geht nach dem Absetzen auf mittlere Tragzeitwerte zurück. Der II-Geh. der Niere bleibt unberührt u. konstant. Wahrscheinlich wirkt I desaminierend beim Aufbau des Milcheiweißes mit, während II in die Prod. von Nucleoproteinen für den wachsenden Fetus u. in den Aufbau von Casein u. Blutzucker eingeschaltet ist. Während der Lactation enthält die Niere etwa 3mal mehr II als die Milchdrüsen u. im Frühstadium der Gravidität etwa 30—34mal mehr II als die letzteren. Die Niere ist damit eines der II-reichsten Organe des Säugerkörpers. (Biochem. J. 41. 261—69. 1947. Reading, Univ., Nat. Inst. for Res. in Dairying.) DANNENBAUM. 4210

E. A. Dawes, J. Dawson und F. C. Happold, *Die Natur des Tryptophanasekomplexes*. Inhaltlich ident. mit der C. 1947. 1860 referierten Arbeit. (Biochem. J. 41. XLVIII. 1947. Leeds, School of Med., Dep. of Biochem.) LOCH. 4210

E. A. Dawes, J. Dawson und F. C. Happold, *Die Tryptophanasetryptophanreaktion*. 8. Mitt. Zur Indolbildung. (6. vgl. C. 1945. II. 142; vgl. auch C. 1947. 1860.) *Escherichia coli* bildet Indol (I) aus Tryptophan (II); BONNER u. TATUM (Proc. nat. Acad. Sci. USA 30. [1944.] 30) folgerten aus ihren Verss. an *Neurospora crassa*, daß der II-Abbau über *Serin* (III) erfolgt u. stellen ein entsprechendes Schema auf. Die Schwierigkeit der Erfassung der Zwischenstufen des II-Abbaues besteht darin, daß dieser Abbau in 45 Min. vollendet ist u. alle gebildeten Zwischenprodd. sofort zu CO₂, NH₃ u. W. abgebaut werden. Wird jedoch *Mepacrin* (IV) dem Medium zugesetzt, wird die I-Bldg. nicht ge-

hemmt, sondern nur verzögert, so daß es unter gleichzeitiger Verwendung der Papierchromatographie gelingt, Alanin (V), jedoch nie III nachzuweisen. V in Abwesenheit von IV nachzuweisen, war nicht möglich. — Auf Grund ihrer Ergebnisse stellen Vff. ein entsprechendes II-Abbauschema auf (vgl. Original). — Weitere Verss. zeigen, daß III- u. V-Zusatz die I-Bldg. durch *E. coli* hemmen. Diese Wrkg. ist jedoch nicht zurückzuführen auf eine einfache Beziehung zwischen der II- u. III-Konz., sondern tritt nur dann auf, wenn das Enzym mit II gesätt. ist. (Biochem. J. 41, 426—31. 1947.)

H. P. FIEDLER. 4210

Paul H. Kopper und Howard H. Beard, *Kreatinaseaktivität eines Stammes von Pseudomonas*. (Vgl. C. 1949. II. 668.) Aus Urin wurden Bakterien gezüchtet, die der *Pseudomonas aeruginosa* ähnlich waren, gewaschen u. in Medien verbracht, die Kreatin (I), Kreatinin (II), Glycoylamidin (III) u. Hydantoin (IV) enthielten. I, II u. III wurden vollständig zerstört, während IV nicht angegriffen wurde. Dabei wurde Harnstoff (V) in der theoret. zu erwartenden Menge gefunden, jedoch lagen die Beträge für NH₃ u. CO₂ darunter. Daher wird angenommen, daß II über I zu V u. Sarkosin abgebaut wird, das dann NH₃ u. CO₂ liefert. Das Enzym konnte nicht mit H₂O aus den Bakterien ausgewaschen werden. (Arch. Biochemistry 15, 195—99. 1947. Chicago, Univ., Med. School, Dep. of Pathol. and Bacteriol. and Physiol. Chem.)

LOCH. 4210

Robert Ridgely Sealock und Tien Ho Lan, *Dioxyphenylalaninstoffwechsel bei Gegenwart von Nieren- und Leberschnitten normaler und skorbutischer Meerschweinchen*. (Vgl. C. 1945. II. 675.) Gemessen am O₂-Verbrauch oxydieren Nierenschnitte (NS) von n. Meerschweinchen L-3,4-Dioxyphenylalanin (I) leicht, während NS von skorbut. Meerschweinchen I nicht oxydieren. Der Verlust der I-oxydierenden Fähigkeit ist reversibel (sowohl durch vorhergehende Verfütterung von L-Ascorbinsäure als auch durch Zusatz von kristalliner L-Ascorbinsäure zu den skorbut. Schnitten). Die Oxydation von I durch Leberschnitte der gleichen Tiere geschah nur in geringem Umfange u. unabhängig von der Vitamin C-Versorgung. Die CO₂-Bldg. verhielt sich in allen Fällen wie der O₂-Verbrauch. (J. biol. Chemistry 167, 689—97. 1947. Rochester, N. Y.)

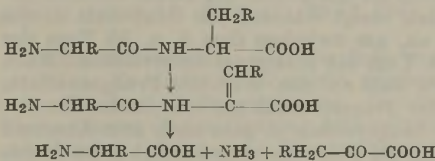
SCHWEIGER. 4210

Jose M. Gonçalves, Vincent E. Price und Jesse P. Greenstein, *Ammoniakstickstoff aus isomeren Peptiden durch Nierenbreiverdauung*. Vff. beobachteten die NH₃-Entw. bei aerober Einw. von wss. Rattennierenbrei auf 17 verschied. Aminosäuren (AS) u. Peptide. Sie stellten fest, daß nur AS der *d*- oder *dl*-Konfiguration bzw. Peptide, die diese AS endständig mit freier Carboxylgruppe enthalten, NH₃ in Freiheit setzen, aber Glycin selbst oder *l*-AS oder Peptide mit diesen als End-AS nicht. Die NH₃-Entw. wird hauptsächlich auf die *d*-Aminosäureoxydase-Aktivität zurückgeführt. Daß die α - β -Wasserstoffatome des Substrates bei der oxydativen Desaminierung eine Rolle spielen, zeigt die Resistenz von *dl*-Isovalin im Gegensatz zu *dl*-Valin. Der Beitrag der *l*-AS-Komponenten u. der natürl. *l*-Peptidase kann vernachlässigt werden. Von 2 Erklärungen wird die bevorzugt, die nicht nur eine *d*-AS-Oxydasewrkg. auf die freien, sondern auch auf die in der Peptidkette gebundenen *d*-AS annimmt. Die 1. Stufe wäre demnach eine Dehydrierung durch die Oxydase zum Dehydropeptid, die 2. eine Spaltung durch Dehydropeptidase zu AS,

NH₃ u. Ketosäure. Diese beiden Fermente sind in der Niere im Vgl. zu allen anderen Geweben tatsächlich am reichlichsten enthalten. (Science [New York] 106, 369—70. 17/10. 1947. Bethesda, Md., Nat. Cancer Inst.)

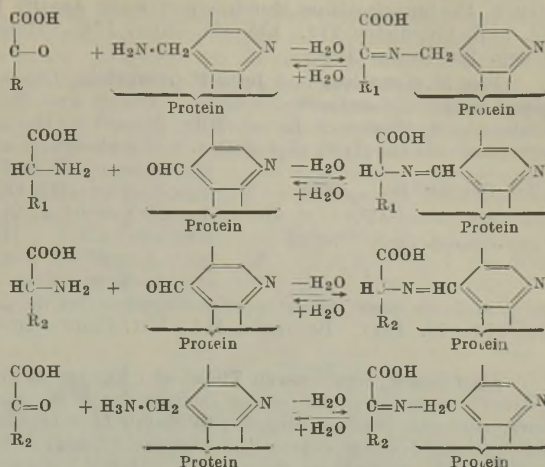
STEGEMANN. 4210

F. Schlenk und A. Fisher, *Untersuchungen über Glutaminsäure-Asparaginsäure-Transaminase*. Es wird ein neues Verf. zur Darst. der Glutaminsäure-Asparaginsäure-Transaminase (I) aus Schweineherz beschrieben, bei welchem trotz großer Verluste Präpp. mit höherer Wirksamkeit in wesentlich besserer Ausbeute als bisher erhalten werden: Entwässerung mittels Aceton; Extraktion mit 0,04 mol. Na₂HPO₄ bei 55—60° (30 Min.); Fällen des durch Gaze filtrierten Extraktes (p_H 6,5—7) mit nCH₃COOH bei p_H 4,5 unter starkem Rühren; Zentrifugieren (Verwerfen des Nd.) u. Einstellen der Lsg. auf p_H 7; fraktioniertes Fällen mit Ammonsulfat (erster Nd. ist inaktiv); Lösen der Ndd. in 0,01 mol. Phosphatpuffer p_H 7,5; Dialyse in Cellophan gegen denselben Puffer; Adsorption an Aluminiumhydroxyd C_γ bei p_H 5,8; Elution mit 0,04 mol. Phosphatpuffer p_H 7,5. Bei allen Operationen soll das Licht möglichst fern gehalten werden. — Die Lsg. verliert ihre Wrkg. nicht in 2 Wochen im Eiskasten. Erhitzen auf 80° vernichtet die Wrkg.; Erhitzen für 1 Std. auf 60° läßt die Wrkg. unverändert. Gute Beständigkeit bei p_H 9—10 sowie im neutralen Gebiet; rasche Inaktivierung unterhalb



von pH 4,5. — 50%ig. Hemmung wird erzielt mit: $0,5 \cdot 10^{-6}$ nAg oder $1 \cdot 10^{-6}$ nHg; typ. Aldehydreagentien (*Hydroxylamin*, *Semicarbazid*, *Dihydrodimethylresorcin*) hemmen nur bei höherer Konz. u. zwar auch dann, wenn sie vor Zusatz des Substrates zur I gegeben werden. — Vff. fanden, daß die Wrkg. der I auf dem Wechsel *Pyridoxal* (I) \rightleftharpoons *Pyridoxamin* (II) beruht.

Unter Verwerfung der Meinung von KARRER (C. 1941. I. 1969), wonach die I ein Hilfsenzym für intermediäre Hydrierung u. Dehydrierung benötigt, wird folgendes, die Angaben von BRAUNSTEIN u. KRITSMAN (C. 1937. II. 3775) erweiterndes Schema gegeben; in diesem bildet I bzw. II die SCHIFFSche Base an Stelle der früher angenommenen direkten Vereinigung von Ketosäure u. Aminosäure. (Im Schema sind zur Vereinfachung die Substituenten der Pyridinbase fortgelassen.) Vff. betonen bes., daß hier ein weiterer Fall für die Funktion eines Vitamins (B₆) in der prosthet. Gruppe eines Enzyms vorliegt. (Arch. Biochemistry 12. 69—78. 1947. Houston, Univ. of Texas, M. D. Anderson Hosp. f. Cancer Res.)



HESSE. 4210

Doreen E. O'Kane und I. C. Gunsalus, *Die Aufspaltung und Reinigung der Glutaminsäure-Asparaginsäure-Transaminase*. (Vgl. vorst. Ref.) Im Anschluß an eine frühere Mitt. (LICHSTEIN u. Mitarbeiter, C. 1946. II. 1452) wird jetzt eine vollständige Aufspaltung der *Glutaminsäure-Asparaginsäure-Transaminase* aus Schweineherz in Coenzym u. Apoenzym erreicht u. das letztere in hohem Reinheitsgrad erhalten. Als Coenzym wirkt *Pyridoxalphosphat*. Die Trennung erfolgt mit Hilfe zahlreicher Fällungen, namentlich mit Ammonsulfat verschied. Konzentration. (J. biol. Chemistry 170. 425—32. Sept. 1947. Ithaca Cornell Univ., Coll. of Agricult.)

HESSE. 4210

Doreen E. O'Kane und I. C. Gunsalus, *Asparaginsäure-Alanin-Transaminase: ein Kunstprodukt*. (Vgl. vorst. Ref.) Bei konz. wss. Extrakten aus Schweineherz, welche die Transaminierung zwischen Glutaminsäure u. Ketosäuren katalysieren, konnte durch Fällungen die *Glutaminsäure-Alanin-Transaminase* (mit Brenztraubensäure reagierend) (I) abgetrennt werden von der *Glutaminsäure-Asparaginsäure-Transaminase* (mit α -Ketoglutarsäure reagierend) (II). Dabei geht die zunächst vorhandene Wrkg. einer *Asparaginsäure-Alanin-Transaminase* (III) verloren. Diese Wrkg. kann aber durch Zusammengeben von I u. II wiederhergestellt werden. — Für die Wirksamkeit der gereinigten I u. II ist Ggw. von *Pyridoxal* + gekochtem Gewebekonzentrat erforderlich. Das Gewebekonzentrat enthält Glutaminsäure u. kann in seiner Wrkg. durch diese Aminosäure ersetzt werden. Hieraus wird geschlossen, daß die III ein Kunstprod. ist, wie schon GREEN u. Mitarbeiter (C. 1946. I. 2260) bereits angenommen haben. (J. biol. Chemistry 170. 433—39. Sept. 1947.)

HESSE. 4210

J. Tosic, *Einige Faktoren, welche den chemischen Nachweis des bei oxydativer Desaminierung gewisser Aminosäuren durch Spermatozoen gebildeten Wasserstoffsperoxyds beeinflussen*. Die Spermatozoen des Stiers vermögen Milchsäure zu oxydieren. Bei dieser Rk. scheint Brenztraubensäure als Zwischenprod. aufzutreten. Diese wird vom Sperma etwas schneller als Lactat oxydiert. Noch schneller reagiert sie aber mit H_2O_2 nach $\text{CH}_3\cdot\text{COCOOH} + \text{H}_2\text{O}_2 = \text{CH}_3\cdot\text{COOH} + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$, so daß das gebildete H_2O_2 schnell dem Nachw. entzogen wird. Das die Milchsäuredehydrogenase hemmende Na-Barbiturat bewirkt eine Verlangsamung dieser H_2O_2 -Umsetzung (vgl. Tosic, Nature [London] 159. [1947.] 544). (Biochem. J. 41. XLIV—XLV. 1947. Cambridge, Univ.)

DEGNER. 4210

M. L. Schaedel, M. J. Waldvogel und F. Schlenk, *Untersuchungen über den Stoffwechsel der Ribose*. 4. Mitt. *Die Spezifität von Adenosindesaminase und Purinnucleosidase*. (3. vgl. C. 1947. E. 1692.) Unter Anwendung von *Adenosindesaminase* aus Dünndarm wird gezeigt, daß *2-Oxy-6-aminopurin-d-ribosid* (*Crotonosid*; *Isoguanosin*) sowie *Adeninthiomethylpentosid* nicht desaminiert werden. — Diese Verbb. werden auch

—39^o. (J. biol. Chemistry 170. 221—26. Sept. 1947. Durham, N. C., Duke Univ., School of Med.) HESSE. 4210

K. Ss. Ssuchow und A. M. Wowk, *Abhängigkeit der Reproduktion des Mosaikvirus vom Alter und der Topographie des aufgepfropften Blattes der Hybride Nicotiana glutinosa × Nicotiana tabacum*. Die Synth.-Aktivität der *Proteasen* (I) von Tabakhybriden u. der Grad der Reproduktion des Mosaikvirus sind eng miteinander verbunden. Die Synth.-Aktivität ist je nach Teil u. Lage des Blattes verschieden. Bei Infektion der Blätter mit Mosaikvirus zeigt sich ein verschied. Verh. der Blätterbezirke gegenüber der Infektion. Bei den jungen Blättern auf der Pflanzenspitze entwickeln sich die Nekrosen hauptsächlich auf der oberen Blatthälfte. Bei den weiter unten sitzenden Blättern wird dieser Unterschied nicht mehr beobachtet, bei noch weiter unten sitzenden wird das Verh. umgekehrt, indem die meisten u. die schwersten Nekrosen die untere Hälfte des Blattes treffen. Vff. führen diese Eigenart der Verteilung auf die Abhängigkeit der Aufspeicherung von Viruseiweiß von der Synth.-Tätigkeit der I der Wirtspflanze zurück. (Доклады Академии Наук СССР [Ber. Akad. Wiss. UdSSR] [N. S.] 57. 719—22. 1. Sept. 1947. Inst. für Genetik der Akad. der Wiss. der UdSSR.) DU MANS. 4210

P. Pincus, *Proteolyse von Knorpel und Knochen (Verlust an Calcium)*. (Vgl. C. 1948. II. 502.) Unter Anwendung der üblichen bakteriell. Methoden werden proteolyt. Bakterien aus cariösen menschlichen Zähnen isoliert u. sterile Knorpel sowie Knochen der Wrkg. dieser reinen, gramnegativen Bacillen ausgesetzt. Die Verss. zeigen, daß hierbei unter Einw. reiner Kulturen oder steriler Filtrate reiner Kulturen Proteolyse eintritt u. Ca in Freiheit gesetzt wird. (Biochem. J. 41. XVII—XVIII. 1947. London, Westminster Hosp., Med. School, Pathol. Dep.) SCHORMÜLLER. 4210

Tatsuji Abe, *Über die Bakterienproteasen*. 1. Mitt. *Über die Proteasenwirkung von Staphylococcus pyogenes citreus*. Die Autolysate von *Staphylococcus pyogenes aureus* u. *Staph. pyogenes citreus* (A) zeigten im Gegensatz zu dem von *Staph. pyogenes albus* eine starke *Proteinase*(I)-Aktivität. Das Trockenpräp. von A griff Casein u. Gelatine zwischen p_H 6—8 u. zwar am günstigsten bei p_H 7—7,6 an. Seine stärkste *Hippurase* (II)-Wrkg. lag bei p_H 6,6—7,6 u. die der *Peptonase* (III) bei p_H 6,6—7,0. Gegen Hitze waren II- u. III-Aktivität von A beständiger als I oder *Dipeptidase*. Durch Adsorption des Citreus-Autolysates an Tonerde bei p_H 4 wurden I u. II von der *Peptidase* getrennt. (Tohoku J. exp. Med. 49. 27—32. 17/10. 1947. [Orig.: dtisch.] Sendai, Tohoku-Univ., Med.-Chem. Inst.) RUTKOWSKI. 4210

Tatsuji Abe, *Über die Bakterienproteasen*. 2. Mitt. *Über die Proteasenwirkung von Staphylococcus pyogenes aureus*. (1. vgl. vorst. Ref.) *Proteinase*- u. *Peptonase*aktivität des Trockenpräp. von *Staphylococcus pyogenes aureus* (A) sind schwächer als bei *Staph. pyogenes citreus*. Ihr Optimum liegt bei p_H 7,6. *Dipeptidase* u. *Hippurase* dagegen sind sehr stark aktiv. *Chloracetyl-L-phenylalanin* u. *Chloracetyl-L-leucin* wurden durch das Trockenpräp. angegriffen, während die *Bromisocapronyl-Deriv.* des *Glycins* u. *Diglycins* weder durch das Autolysat noch durch das Trockenpräp. gespalten wurden. Aus dem Fumarsäure-NH₂Cl-Syst. wurde durch A u. *Bacillus prodigiosus* Asparaginsäure gebildet. (Tohoku J. exp. Med. 49. 33—37. 17/10. 1947. [Orig.: dtisch.] RUTKOWSKI. 4210

Rudolf Abderhalden, *Die Verwendung von β-Naphthochinonsulfonsäure und des Folin'schen Phenolreagens an Stelle von Ninhydrin bei der quantitativen Bestimmung der Aktivität von hochgereinigten Abwehrproteinasen*. Die Braungelbfärbung, die durch Rk. von β-Naphthochinonsulfonsäure (I) mit Peptonen u. Aminosäuren allg. auftritt, sowie die Blaufärbung von FOLIN'schen Phenolreagens (II) mit Tyrosin (III), Tryptophan (IV) u. Cystein (V), sowie Peptonen, die diese Aminosäuren enthalten, wurden auf die Möglichkeiten des Ersatzes von *Ninhydrin* bei der Best. von Abwehrproteinasen geprüft. Dies ist nur bedingt der Fall. Da II nur mit III, IV oder V reagiert, wird ein Substrat, das daran reich ist, aber nur wenig abgebaut ist, eine stärkere Farb-Rk. geben, als ein Substrat, das diese in geringerem Maße enthält, obwohl es stärker abgebaut ist. Trotzdem wurde nach den 3 Methoden gute Übereinstimmung in vielen Fällen erreicht, so daß selbst das Mikroverf. notfalls mit I durchgeführt werden kann. (Z. Vitamin-, Hormon- u. Fermentforsch. [Wien] 1. 68—75. 1/8. 1947. Halle/Saale, Univ., Physiol.-Chem. Inst.) LOCH. 4210

Cecilia K. Keith, Anna Kazenko und M. Laskowski, *Untersuchungen über die proteolytische Wirksamkeit von kristallisiertem Protein B aus Ochsenpankreas*. LASKOWSKI (C. 1946. II. 881) isolierte aus Ochsenpankreas ein neues Protein, welches im frischen Zustand hohe Wrkg. als *Thymonucleopolymerase* zeigte, die jedoch während weiterer Umkristallisierungen stark abnahm. Die Wrkg. verbleibt in den Mutterlaugen (vgl. C. 1947. E. 1110). Durch Behandeln mit Trypsin oder wss. Extrakt aus Darm-

schleimhaut wird die mit diesem als *Protein B* oder auch als *Zymogen B* bezeichneten Präpp. verbundene proteolyt. Wrkg. stark erhöht (LASKOWSKI, KAZENKO u. KEITH, Federation Proc. 6. [1947.] 269). Es wird jetzt gezeigt, daß dieses proteolyt. Zymogen durch krist. *Trypsin* oder durch gereinigte *Enterokinase* aktiviert wird. Nach seinem Verh. während der Aktivierung u. gegen den aus Sojabohnen erhältlichen Hemmkörper des Trypsins wird geschlossen, daß Zymogen B nicht ident. ist mit Chymotrypsinogen. Auch ist die aktivierte Form nicht ident. mit Chymotrypsin. — Die früher beobachtete nucleolyt. Wrkg. wird als eine (nicht mehr als 1% betragende) Verunreinigung betrachtet. (J. biol. Chemistry 170. 227—38. Sept. 1947. Milwaukee, Marquette Univ., School of Med.) HESSE. 4210

Jesse Charney und Rudolph M. Tomarelli, *Eine colorimetrische Methode zur Bestimmung der proteolytischen Wirksamkeit von Duodenalsaft*. Die Kupplung von diazotierten Arylaminen mit Proteinen in alkal. Lsg. liefert chromophore Proteinderivate. Die Verdauung solcher Azoproteine mit proteolyt. Enzymen führt zur Bldg. von gefärbten, in Trichloressigsäure lösl. Verbindungen. Die Intensität der Färbung des Trichloressigsäure-Filtrates des verdauten Substrates ist eine Funktion der proteolyt. Wrkg., worauf eine Meth. zur Best. der Proteasen gegründet wird. — Verwendet wird ein Sulfanilamid-Azocasein, das eine orangefarb. Verb. mit Absorptionsmaximum bei 440 μ darstellt. — Die Spaltung durch Duodenalsaft verläuft als monomol. Rk., so daß die Aktivität durch die Geschwindigkeitskonstante dargestellt werden kann. (J. biol. Chemistry 171. 501—05. Dez.; 1947. Philadelphia, Univ. of Pennsylvania, Hosp.) HESSE. 4210

Artturi I. Virtanen und Heikki K. Kerkkonen, *Über die chemische Natur der Plasteine*. Vorläufige Mitt. zu C. 1950. II. 1013. (Vgl. C. 1948. E. 2740.) (Acta chem. scand. 1. 140—41. 1947. Helsinki, Found. for Chem. Res., Biochem. Inst.) HESSE. 4210

Francis Tayeau, Georges-Michel Buffe und Jacques Breton, *Proteasen und Blutserum*. 1. Mitt. *Proteolyse und Freisetzung von Lipoiden*. Durch Pepsin werden im Gegensatz zu Trypsin u. Papain die Serumproteine unter Freisetzung eines geringen Betrages an Cholesterin verdaut. Die beiden letztgenannten Fermente bauen diese ohne Freisetzung von Cholesterin ab. (Bull. Soc. Chim. biol. 29. 671—77. Juli/Sept. 1947. Bordeaux, Fac. de Méd. et de Pharmac., Labor. de Chim. biol. et méd.) KIMMERLE. 4210

Francis Tayeau und Jacques Breton, *Proteasen und Blutserum*. 2. Mitt. *Schutzwirkung gegen Proteolyse durch Lipide des Proteolipoidkomplexes*. (1. vgl. vorst. Ref.) Durch freigesetzte Lipide der Serumproteine werden diese durch Trypsin stärker angegriffen. (Bull. Soc. Chim. biol. 29. 677—80. Juli/Sept. 1947.) KIMMERLE. 4210

Francis Tayeau und Jacques Breton, *Proteasen und Blutserum*. 3. Mitt. *Proteolipoidkomplexe*. (2. vgl. vorst. Ref.) Die 5std. Einw. von Trypsin auf Serum ergibt eine Mischung, die freie mit Ae. extrahierbare Lipide, durch Trypsin nicht zu spaltende Proteolipide u. Komplexverb. von Lipiden u. Polypeptiden enthält. (Bull. Soc. Chim. biol. 29. 680—83. Juli/Sept. 1947.) KIMMERLE. 4210

Giunio Bruto Crippa und Silvio Maffei, *Untersuchungen über biochemische Katalysatoren*. 9. Mitt. *Das Trypsin als modifizierendes Agens der Pepsinproteolyse in vitro*. (8. vgl. Gazz. chim. ital. 78. [1948.] 853.) Vff. haben die Wrkgg. von *Trypsin* bei verschied. p_H -Werten sowie von erhitztem u. ultraviolett bestrahltem Trypsin auf die Pepsinproteolyse in vitro untersucht u. gewisse Abhängigkeiten von den Versuchsbedingungen zeigen können. (Gazz. chim. ital. 77. 135—42. März 1947. Padua, Univ., Inst. f. allg. Chem.) DEHN. 4210

Pehr Edman, *Die Wirkung von Tyrosinase auf Chymotrypsin, Trypsin und Pepsin*. Nach SIZER (C. 1946. II. 1828) können Proteine, mit oder ohne Vorbehandlung durch Trypsin, durch Tyrosinase (I) oxydiert werden. Am meisten angreifbar sollen Chymotrypsin, Trypsin u. Pepsin sein, wobei deren proteolyt. Wrkg. nicht geschädigt werden soll. Die Nachprüfung durch Vf. führte zu andersartigen Ergebnissen. Alle Enzympräpp. enthalten nämlich, wenn sie nicht unter bes. Vorsichtsmaßregeln hergestellt werden, erhebliche Mengen von Eiweißabbauprodd., u. a. auch Tyrosin. Werden diese Abbauprodd. entfernt, so verliert Pepsin die Oxydierbarkeit durch I zum großen Teil; d. h. also, daß die von SIZER beobachtete Wrkg. der I sich in erster Linie gegen die Abbauprodd. u. nicht gegen das in den Proteinen selbst gebundene Tyrosin richtet. — Trypsin verhält sich etwas anders. Es ist bei p_H 7,3 (bei dem I wirkt) instabil u. erfährt eine Autolyse unter Bldg. von freiem Tyrosin. Inkubiert man nun ein Trypsinpräp. einige Stunden u. setzt erst dann I zu, so ist die Anfangsgeschwindigkeit der Wrkg. von I wesentlich größer; es werden also auch hier die bei Inkubation vermehrten Abbauprodd. oxydiert. — Die Angaben von SIZER, daß durch Incubation bei p_H 7,3 die proteolyt.

Wrkg. von Trypsin u. Pepsin nicht verändert werde, ist unzutreffend; Vf. fand vielmehr vollständigen Verlust der Aktivität. — Die anderen Befunde von SIZER erklären sich dadurch, daß er als Kontrolle lediglich Lsgg. der Enzyme, denen inaktivierte I zugesetzt war, verwendet hat. (J. biol. Chemistry 168. 367—72. 1947. Princeton, Rockefeller Inst. f. Med. Res.)

HESSE. 4210

N. N. Jakowlew, *Einfluß des Trainings auf die proteolytische Aktivität der Muskeln und der Leber*. Trainingsverss. mit weißen Ratten (Schwimmen oder Radlaufen) ergaben, daß die Anfangsaktivität der Proteolyse in Muskel u. Leber beim Training etwas geringer ist als bei der Kontrolle, dann ansteigt u. nach 12std. Autolyse über den Kontrollwert hinausgeht. Wird die Proteolyse durch H₂S aktiviert, so ist ihre Aktivität zu Beginn u. auch nach 12std. Autolyse höher als in der Kontrolle. Bei Training enthält das Gewebe im Vgl. zur Kontrolle etwas weniger akt. *Kathepsin* (I), jedoch mehr an aktivierbarem u. Gesamt-I. Dies zeigt, daß der trainierte Körper in der Lage ist, notfalls die proteolyt. Aktivität zu erhöhen. (Бюллетень Экспериментальной Биологии и Медицины [Bull. exp. Biol. Med.] 23. 102—03. 1947. Leningrad, Wiss. Forschungsinst. für Körperkultur, Labor. für Stoffwechsel.)

LEBTAG. 4210

Sam R. Hoover und **Elsie L. C. Kokes**, *p_H-Einfluß auf die Papain-Proteolyse*. Vff. untersuchen den Abbau von *Casein* (I), *Hippurylamid* (II), *Benzoyl-l-(+)-argininamid* (III) u. *N-Carbobenzoxy-l-(+)-isoglutamin* (IV) bei p_H 2,5, 5,0 u. 7,0 durch *Papain*. Methodisches: Die Proteolyse der Peptide wurde gemessen mit Hilfe der Titration nach GRASSMANN u. HEYDE (Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. 183. [1929.] 32), die Spaltung von I nach VAN SLYKE u. durch Formoltitration. I-Proteolyse bei 40° unter Toluol mit einem E:S-Ansatz (Enzym:Substrat) wie 1:30 auf N-Basis berechnet. Das nach IRVING, FRUTON u. BERGMANN (C. 1941. II. 2958) gereinigte Handelspapain hatte lufttrocken 10,72% Protein-N. Ergebnisse: Das p_H-Optimum des Abbaues von III liegt bei ca. 5,5; das von II u. IV bei 5,0. Die folgenden Ergebnisse beziehen sich auf den I-Abbau: Bei allen 3 gemessenen p_H-Werten führt die Proteolyse sehr schnell zu Bruchstücken der Größenordnung der Tetra- bis Hexapeptide. Obgleich das p_H-Optimum des beginnenden Abbaues 7 ist, werden im Endeffekt nur 25% der Peptidbindungen gesprengt, bei p_H 5 dagegen 50%. Hydrolysenverlauf bei p_H 7 bzw. 2,5 ist sehr ähnlich, beurteilt an der Bldg. von NH₂-N u. der freien Aminosäuren. Wird die Proteolyse abgebrochen, wenn nur 1% der Peptidbindungen gesprengt sind, so fehlt bei elektrophoret. Kontrolle die β-Komponente des Caseins. (J. biol. Chemistry 167. 199—207. 1947. Philadelphia, Eastern Regional Res. Labor.)

NEHRING. 4210

Kurt Ballowitz, *Beeinflussung katalytischer Reaktionen von Kohlenhydratspaltprodukten durch Aminosäuren*. Glykokoll, Asparagin, Alanin sowie Arginin hemmen die katalyt. Oxydation von Glycerinaldehyd in Anwesenheit von Cu, während DL-Lysin u. D-Ornithin wirkungslos sind. Die Oxydation von Methylglyoxal wird durch Tryptophan, Glykokoll, Asparagin u. Tyrosin gesteigert. Parallelen zu biolog. Vorgängen werden diskutiert. (Z. ges. inn. Med. Grenzgebiete 2. 238—44. April 1947. Berlin, Charité, I. Med. Univ. Klinik.)

SCHWEIGER. 4210

Ernest Kahane und **Jeanne Lévy**, *Biochemie von Cholin und seinen Derivaten*. 21. Mitt. *Wirkung von Cholin und verwandten Stoffen auf den Sauerstoffverbrauch durch Gewebe von Meerschweinchen, Ratte und Maus*. (19. vgl. Bull. Soc. Chim. biol. 27. [1945.] 553.) Es wurde gezeigt, daß Cholinchlorid (I) (0,25—10 mg/cm³ RINGER-Lsg.) den O₂-Verbrauch von Gewebeschnitten der Leber u. in geringerem Maße der Nieren von Ratten erhöht, ohne daß es gelang, festzustellen, ob der O₂ vollkommen zur Umwandlung von Cholin in Betain ausgenutzt wird. Bei Gewebeschnitten von Herz u. Darm von Ratten u. Mäusen wurde der O₂-Verbrauch durch I gehemmt. Mit Dünndarmlecithase von Ratten aus Oveolecithin gewonnenes Cholin hatte keinen Einfl. auf den O₂-Verbrauch der Gewebeschnitte. 1 mg/cm³ Acetylcholin bewirkte nur schwache Erhöhung, während β-Methylcholin, Neurin u. Tetramethylammonium (je 1—10 mg/cm³) keine Wrkg. auf den O₂-Verbrauch von Rattenleber hatten. (Bull. Soc. Chim. biol. 29. 755—59. Juli/Sept. 1947. Inst. Fournier, Labor. de Contrôle physiol. des Médicaments antivénéériens.)

CARLS. 4210

E. S. Guzman Barron, **Zelma Baker Miller** und **Grant R. Bartlett**, *Untersuchungen über biologische Oxydationen*. 21. Mitt. *Der Stoffwechsel der Lunge, bestimmt durch eine Untersuchung an Schnitten und gemahlenem Gewebe*. (20. vgl. C. 1946. II. 1131.) Die O₂-Aufnahme von Schnitten der Lunge (Ratten) bei erwachsenen Tieren ist bemerkenswert konstant (Q_{O₂} = 7,70 ± 0,60). Die Geschwindigkeit war ziemlich stetig u. nahm bis zur vierten Stunde nur um 25% ab. — Die Q_{O₂}-Werte für gemalenes Gewebe waren nur 1/10 derjenigen der Schnitte; nach der 3. Std. hörte die O₂-Aufnahme auf. Es scheint dies auf Freisetzen von *Nucleosidase* beim Mahlen zu beruhen. In den Schnitt-

ten erfolgen alle Rkk., welche Pyridinnucleotide benötigen, nämlich ohne weiteres. Dagegen fehlen diese Rkk. (Glykolyse; Verwertung von Lactat, Glutaminat, β -Oxybutyrat) in dem gemahlene Gewebe. Beim Mechanismus gewisser Lungenerkrankungen könnte dieses plötzliche Freisetzen von *Nucleosidase* eine Rolle spielen. — Die O₂-Aufnahme der Schnitte wurde um etwa 10% erhöht durch Succinat, Histamin, β -Oxybutyrat, Glutaminat, Asparaginat, Lactat u. Alanin. Bei gemahlene Gewebe wurde eine Erhöhung lediglich durch Succinat, Hexosemonophosphat, Histamin, Tyramin u. Cholin bewirkt. — Die anaerobe Glykolyse der Schnitte betrug $Q_{O_2} = 4,54$; aerobe Glykolyse: 1,95. Gemahlene Gewebe zeigte keine Glykolyse. — Die O₂-Aufnahme der Lungengewebe verschied. Tiere nimmt in folgender Reihe ab: Ratte > Kaninchen > Meerschweinchen > Katze > Taube. — *Adenosin-desaminase* findet sich in großen Mengen in dem Gewebe. Auch ist *Kohlensäureanhydrase* vorhanden. (J. biol. Chemistry 171. 791—800. Dez. 1947. Chicago, Univ. of Chicago, Dep. of Med.)

HESSE. 4210

J. M. Goldinger, M. A. Lipton und E. S. Guzman Barron, *Untersuchungen über biologische Oxydationen*. 22. Mitt. *Der Stoffwechsel des Knochenmarks*. (21. vgl. vorst. Ref.) Das Knochenmark (I) ist der Ort großer Zellaktivität. Vff. untersuchten die Verwertung oxydabler Substanzen u. den Geh. an verschied. Coenzymen. I n. erwachsener Kaninchen wurde aus Femur, Humerus u. Tibia entfernt, zerkleinert u. in RINGER-Phosphatlg. (II) bis zum Zerfallen geschüttelt. Zur Best. des stark wechselnden Fett-(III)-Geh. wurden getrocknete Proben 3mal mit Petroläther extrahiert. Der durchschnittliche III-Geh. betrug 121 ± 16 mg/1000 mg Naßgew., der Ges.-N $13,8 \pm 1,3$; das Verhältnis N/III-freies Trockengew. $\times 100$ war $11,42 \pm 0,49$. Die I-Atmung nahm beim Zerkleinern des Gewebes ab. Der Q_{O_2} -Wert von Schnitten war 3,29 (in II), von zerkleinertem I 2,10. Die Werte gleichen denen von Geweben mit niedriger Atmung. Die O₂-Aufnahme von I-Schnitten nahm bei *Glucose*(IV)-Zusatz nicht zu. Die anaerobe Glykolyse wurde durch *Glycerinaldehyd* um 50—70% gehemmt, was auf eine IV- an Stelle der Glykogen-Glykolyse hinweist. Zusatz von *Pyruvat* (V) hatte auf den O₂-Verbrauch keinen Einfl., obwohl es verwertet wurde. Der $Q_{PYRUVAT}$ -Wert war in O₂ 1,61, in N₂ 0,75. Dies zeigt, daß der *Brenztraubensäure*-Stoffwechsel hauptsächlich oxydativ verläuft. *Lactat* war ebenfalls auf die O₂-Aufnahme ohne Wrkg.; *Acetat* (VI) steigerte die I-Atmung um 21%, wobei gleichzeitig eine bemerkenswerte VI-Verwertung stattfand. Q_{ACETAT} war 1,89. Die I-Atmung konnte durch *Fluoressigsäure*, einem spezif. Hemmstoff für die VI-Oxydation, um 48—65% vermindert werden. Die Verwertung von VI wurde vollständig verhindert, die von V zu 45%. Andere Fettsäuren steigerten ebenfalls die I-Atmung, ein Hinweis für die Bedeutung des Fettsäurestoffwechsels in I. Von den Stoffen, die beim KREBSSchen Tricarbonsäure-Zyklus auftreten, hatten *Citrat* u. α -*Ketoglutarat* keine Wrkg. auf die Atmung, obwohl sie verwertet wurden. *Fumarat* u. *Malat* zeigten geringen Effekt. Dagegen riefen *Succinat* sowie *Oxalacetat* (VII) + VI eine maximale Steigerung hervor. I enthält nur wenig *Citronensäure* (VIII) (1 γ /mg Trockengewicht). In Ggw. von VII u. O₂, ferner von VII + V, fand VIII-Bldg. statt. I enthält *Aconitase*. Der $Q_{ACONITASE}$ -Wert entspricht dem der Hoden. Ebenso wurde *Cytochromoxydase* festgestellt. Die I-Atmung wurde durch *Malonat* teilweise gehemmt, was dafür spricht, daß ein Teil derselben über den KREBSSchen Zyklus verläuft. Der *Aminosäuren*-Stoffwechsel von I ist klein. *Glutamat* u. *Asparaginat* zeigten auf die O₂-Aufnahme keine Wrkg.; *Cholin*oxydase konnte in zerkleinertem, gewaschenem I nicht nachgewiesen werden, obwohl *Cholin* in einigen I-Funktionen eine wichtige Rolle spielt. Es wurde wenig *Diphosphopyridin-Nucleotid* (IX) gefunden, was auf Ggw. einer *Nucleotidase* beruhte. Beim I sofort in 1%ig. *Nicotinamid* gebracht wurde, ergaben sich höhere Werte. Der Durchschnitt betrug 121 γ /g Frischgewebe. Der *Diphosphothiamin*(X)-Geh. war im Mittel 2,26 γ /g Frischgewebe. Durch *Phenylhydrazin* u. *Stickstoff-Lost* geschädigtes I hatte niedrigere IX-Werte. Gekochter *Heftsaff* vermehrte die O₂-Aufnahme um 80%, während eine Mischung von IX, X u. *Adenosintriphosphat* nur eine 10%ig. Steigerung der Atmung zur Folge hatte. *Folsäure* (150 γ Na-Salz) war wirkungslos. Der fl. Anteil von kurz erhitztem *Serum* erhöhte die O₂-Aufnahme von I-Schnitten um 42%. Die Asche von Ges.-Serum war inaktiv. (J. biol. Chemistry 171. 801—11. Dez. 1947. Chicago, Univ., Dep. of Med., Chem. Div.)

K. MAIER. 4210

M. Aloisi, *Die biologische Oxydation des Sphingosylphosphorylcholins*. Aus Ochsenoder Schweinepankreas extrahiertes Sphingosylphosphorylcholin (I) wird in WARBURG-Gefäßen mit homogenisierten Suspensionen verschied. Organe des Meerschweinchens angesetzt u. der O₂-Verbrauch an der Luft (Differenz zwischen Gesamtatmung u. Restatmung des Gewebes) bestimmt. I wird hierbei rasch oxydiert. Am wirksamsten ist die

Leber, es folgen Nieren, Hirn u. in größerem Abstand Nebennieren, Lungen, Herz, Hoden, Pankreas u. Skelettmuskel. Die starke Wrkg. der Leber weicht von den Befunden bei α -Glycerophosphat u. Cholin- α -glycerophosphat ab. Bei der Oxydation werden kleine Mengen Cholin frei. Vf. nimmt an, daß die Oxydation am Sphingosin erfolgt. Autoxydation ist, auch in Ggw. von Katalysatoren (Cu, Fe), nicht zu beobachten, jedoch läßt nach längerer Lagerung in alkoh. Lsg. die Oxydierbarkeit durch Organe erheblich nach. (Atti Accad. naz. Lincei, Rend., Cl. Sci. fisiche, mat. natur. [8] 2. 98 bis 100. Jan. 1947. Rom, Inst. f. allg. Pathol.) R. K. MÜLLER. 4210

M. Aloisi und P. Buffa, *Die biologische Oxydation des Glycerolphosphorylcholins*. (Vgl. vorst. Ref.) Glycerolphosphorylcholin wird durch Einw. von $Ag_2(C_2H_3O_2)_3PO_4$ auf Bromcholinpikrat dargestellt, bei anderen Verf. erhält man Cholinglycerophosphat. Von den Organen des Meerschweinchens wirkt hier als O_2 -Überträger am besten das Hirn, dann die Nieren, nur wenig die Leber. Die α -Isomeren der Ester (prim.: Na- u. Cholin-Glycerophosphate, sek.: Glycerolphosphorylcholin) werden gut oxydiert, die β -Isomeren aber nicht oder fast nicht. Bei den Cholinverb. zeigt sich im Vgl. mit der Na-Verb. eine stärkere Einw. der Leber, die auf die Cholinoxydaseaktivität der Leber zurückgeführt wird. Bei höherer Konz. wird auch Cholin- β -glycerophosphat oxydiert. Die Befunde lassen sich so deuten, daß die gleichzeitige Ggw. der Glycerinphosphorsäure u. des Cholins es den Geweben ermöglicht, beide Substrate besser auszunutzen oder daß die Ggw. des Cholins die Mutation der Glycerinphosphorsäure aus der inakt. in die akt. Form begünstigt. (Atti Accad. naz. Lincei, Rend., Cl. Sci. fisiche, mat. natur. [8] 3. 403—06. Sept./Okt. 1947.) R. K. MÜLLER. 4210

Frederick Bernheim, Karl M. Wilbur und Dorothea B. Fitzgerald, *Untersuchungen über ein neues Stoffwechselprodukt und dessen Oxydation in Anwesenheit von Ascorbinsäure*. Die Unters. betreffen eine Substanz (KOHEN u. LIVERSEDGE, J. Pharmacol. exp. Therapeut. 82. [1944.] 292), welche bei nichtaerobem Bebrüten bei 37—38° im Na-K-Phosphatpuffer bei p_H 6,7 aus verschied. Geweben entsteht u. nach Zusatz von 1 cm^3 20%ig. Trichloressigsäure u. 1 cm^3 1%ig. Aminobenzoesäure zu 2 cm^3 Suspension u. Zentrifugieren durch die gelbe Färbung colorimetriert werden kann. Sie gibt übrigens auch mit Thiobarbitursäure eine rote Färbung. Die Substanz entsteht auch, wenn gewaschenes u. gekochtes Rattenhirn mit Ascorbinsäure aerob bebrütet wird; dies katalysiert die Spaltung der Bindung der Substanz an Protein, wobei irreversibel O_2 aufgenommen u. gleichzeitig Dihydroascorbinsäure gebildet wird. Diese Rk. wird durch Zusatz arom. Oxyverb. verhindert, z. B. Epinephrin, Brenzcatechin, Hydrochinon, Gallussäure, p-Kresol, Resorcin sowie Thioharnstoff, Alloxan, gereinigtes Globulin u. Serum von Ratten u. Kaninchen. Wenig Einfl. hatte Zusatz von Ephedrin, Tyrosin, NaCN. — Der im Organbrei vorhandene auch H_2O_2 -empfindliche Katalysator wird von diesen Stoffen gleichfalls, doch in anderem Ausmaß, in seiner Wrkg. behindert. Der Geh. verschied. Organe u. verschied. Tierarten an dem neuen Stoffwechselprod. ist sehr verschied., doch bes. hoch im Gehirn. Während $CuSO_4$ meist die Rk. hinderte, hat es in 5% der Fälle unerklärterweise die Rk. beschleunigt u. die Wrkg. der Ascorbinsäure verstärkt. Extrakte von zerriebenen Erbsensprossen gaben nach Zusatz von Trichloressigsäure mit p-Aminobenzoesäure gleichfalls, doch sofort, Gelbfärbung, deren Absorptionsmaximum jedoch nach links verschoben war. Bebrüten des Extrakts vor Zugabe der Reagentien verstärkte die Färbung. (J. gen. Physiol. 31. 195—201. Nov. 1947. Durham, USA, Duke Univ., Med. School., Dep. of Physiol. and Dep. of Zool.) DU MONT. 4210

Didier Bertrand, *Über Eigenschaft und Wesen der Laccase*. Laccase (I) ist in der Natur weit verbreitet u. schwierig von anderen Oxydasen abzutrennen. I wird leicht von Pflanzengummi u. Proteinen adsorbiert. Bei der Extraktion aus *Rhus succedanea* L. findet sich I in der A.-Fällung, bei der von *Russala delicata* (Pilz) in der A.-Fraktion. Alle I-haltigen Fraktionen enthalten auch Gummi; die daran reichsten auch die meiste I. I wirkt mit verschied. Geschwindigkeit u. bei verschied. p_H auf o- u. p-Diphenole, ferner auf Polyamine, wie p-Phenylendiamin. Ferner oxydiert I Ascorbinsäure (p_H -Optimum 6,7), Hydrochinonmonomethyläther, Benzidin u. dessen Derivate. Für die I-Aktivität ist Mn als Cofaktor erforderlich. Es ist nicht durch Cu, Fe, Zn, Al, Ca, Ce, Mg oder K ersetzbar. I ist weder mit der Ascorbinsäureoxydase von DIEMAR u. ZERBAN noch mit der Brenzcatechinoxidase von KEILIN identisch. (Ann. Inst. Pasteur 73. 266—74. März 1947. Inst. Pasteur, Labor. de Chim. biol.) K. MAIER. 4210

D. Keilin und E. F. Hartree, *Aktivität des Cytochromsystems in Herzmuskelpräparaten*. Es werden Angaben von E. HAAS (C. 1944. I 1289; C. 1946. I. 2256) über Darst. u. Eigg. von Cytochromoxydase (I)-Präpp. nachgeprüft u. Beobachtungen an I-Präpp. eigener Darst. (KEILIN u. HARTREE, Proc. Roy. Soc. [London]. Ser. B 125. [1938.] 171; C. 1941. II. 757) gegenübergestellt. Bei letzterem Verf. wird Pferdeherzmuskelbrei

Smal mit Leitungswasser ausgewaschen, mit dem gleichen Gew. 0,02 mol. Phosphatpuffer (p_H 7,3) u. Sand verrieben, zentrifugiert u. die überstehende Lsg. unter Eiskühlung mit n. Essigsäure auf p_H 5,5 gebracht. Der rasch abzentrifugierte Nd. wurde wieder in 0,1 mol. Phosphatpuffer (p_H 7,3) suspendiert. Es handelt sich bei diesen Präpp. um hämoglobinfreie Suspensionen akt. Materials, welches ein komplettes Cytochromsystem, Succinodehydrase u. verschied. andere Enzyme enthält. Für die Atmungsgröße Q_{O₂} derartiger Präpp. mit p-Phenylendiamin oder Hydrochinon als Substraten u. in Ggw. eines Überschusses an Cytochrom c wurden Werte von etwa 1200—1400 bei 39° beobachtet. Beim Verf. nach HAAS wird ungewaschener Herzmuskelbrei 12 Std. mit Sand u. Toluol verrieben, über Nacht bei 0° gehalten, dann mit Ammoniakpuffer p_H 10,4 verrieben u. zentrifugiert. Die rote Fl. wird, wie oben beschrieben, gefällt u. der Nd. im Puffer p_H 9,5 aufgenommen. Der Q_{O₂}-Wert derartiger I-Präpp. ist nur wenig niedriger als der nach dem ersten Verf. erhaltene, doch ist kaum mehr akt. Succinodehydrase darin enthalten u. ihre Verwendung zu spektroskop. Studien wegen des Geh. an denaturiertem Myoglobin u. teilweise zerstörtem Cytochrom b nicht möglich. Die von HAAS (l. c.) empfohlene Einw. von Ultraschall auf I-Präpp. bewirkt zwar eine Teilchenverkleinerung u. ermöglicht die Gewinnung klarer Enzym-Lsgg. durch hochtouriges Zentrifugieren, hat aber nicht zu einer weiteren Reinigung der I geführt. HAAS hatte ferner angegeben, daß durch Ultrazentrifugierung seiner verd. Enzym-Lsgg. ein Nd. von red. I-Aktivität erhalten werden kann, die sich durch Zusatz eines zentrifugierten Kochsafts seiner I-Präpp. aber wieder fast zur Norm erhöhen läßt. Die Annahme von HAAS, daß es sich hier um eine Aufspaltung der I in zwei Komponenten handle, wird von dem Vff. nicht geteilt, da sich die gekochte Enzym-Lsg. mit annähernd gleichem Effekt auch durch Plasmaproteine (1%) oder denaturiertes Globin (0,1%) ersetzen ließ. Offenbar liegt eine unspezif. Beeinflussung der kolloidalen Struktur des I-System vor. (Biochem. J. 41. 500—502. 1947. Univ. of Cambridge, Molteno Inst.) FRANKE. 4210

D. Keilin und E. F. Hartree, *Wirkung des Hämatins auf die Oxydation der Bernsteinsäure durch Gewebepreparate*, Freies Hämatin (I) in der Konz. 2 · 10⁻⁴ mol. hemmt die aerobe Oxydation von Bernsteinsäure (39°; p_H 7,3) in Ggw. von Cytochrom c u. Herzmuskel- oder Taubenbrustmuskel-Präpp. nach KEILIN u. HARTREE (vgl. vorst. Ref.) fast vollständig. Dagegen wird die Oxydation von p-Phenylendiamin (durch die Cytochromoxydase der Präpp.) nur um < 25% gehemmt. Proto-, Hämato- u. Deutero-I sind gleich wirksame Inhibitoren, während Fe^{III} oder Porphyrine allein unwirksam sind. Wird I durch Glyoxalin oder denaturiertes Globin (aus Hämoglobin mit HCl-Aceton gewonnen) zu Parahämatin gebunden, dann verliert es seine Hemmungswirkung. Hierzu ist es notwendig, Globin oder denaturiertes Globin vor dem I den Ansätzen zuzufügen. Die Hemmungswrk. des I ist in weitem Bereich von der Konz. der Bernsteinsäure unabhängig, ist also nicht kompetitiv. Sie tritt auch unter den anaeroben Bedingungen des Methylenblauvers. auf, betrifft also die Succinodehydrase u. nicht das Cytochromsystem. Durch Zusatz von KCN, das hohe Affinität zum I besitzt, läßt sie sich in diesem Fall teilweise rückgängig machen. — Die Hemmwrk. des I scheint für Succinodehydrase spezif. zu sein; sie findet sich nicht bei der Lacticodehydrase von Herzmuskel oder Bäckerhefe, bei Glucoseoxydase aus *Pen. notatum* u. der d-Aminosäureoxydase der Niere. Wahrscheinlich geht die Hemmungswrk. auf Bldg. einer Koordinationsverb. zwischen I-Eisen u. einer für die Aktivität der Succinodehydrase unentbehrlichen Gruppe des Ferments zurück. (Biochem. J. 41. 503—06. 1947.) FRANKE. 4210

Elton S. Cook und Gladys Perisutti, *Die Wirkung von Phenylmercurinitrat*. 3. Mitt. *Unvermögen von Sulphydrylverbindungen, die durch Phenylmercurinitrat hervorgerufene Hemmung der Cytochromoxydase und Hefeatmung aufzuheben*. (2. vgl. C. 1946. 1. 1885.) Ggw. von SH-Verbb. schützen Cytochromoxydase (I) u. die Atmung von *Saccharomyces cerevisiae* gegen die hemmende Wrkg. von Phenylmercurinitrat (II). Wurde jedoch Cystein oder Glutathion 15 Min. nach Zugabe von II dem Ferment- oder Hefepräp. sogar in großem Überschuß zugesetzt, so konnte dadurch die Hemmung nicht mehr aufgehoben werden. Verschied. Aminosäuren mit zusätzlichen akt. Gruppen wie Cystin, Methionin, Tyrosin, Serin, Arginin, Prolin, Lysin, Phenylalanin, Asparaginsäure oder Tryptophan besaßen keine schützende Wrkg., nur Histidin konnte I, nicht aber die Hefe, vor der Vergiftung durch II schützen. (J. biol. Chemistry 167. 827—32. 1947. Cincinnati, Labors. of the Inst. Divi Thomae.) v. PECHMANN. 4210

P. Dubouloz und J. Fondarai, *Über den Stoffwechsel der Peroxyde von Fetten*. Vff. besprechen den Geh. verschied. Organe an Peroxyden der Fette, wobei sie auf eine colorimetr. Mikrobest., die demnächst veröffentlicht wird, hinweisen; diese beruht auf der Anwendung von Thiofluorescein. Die Verss. ergeben, daß die Peroxyde die intestinale Sperre durchbrechen, wobei sie sich über verschied. Organe verteilen, ohne daß sie eine bes. Rolle spielen. Nach einer gewissen Zeit verschwinden sie wieder, so daß

die Existenz einer Peroxydase wahrscheinlich wird. (C. R. Séances Soc. Biol. Filiales 141. 1066. Okt. 1947. Marseille, Fac. de méd., Labor. de phys.) BAERTICH. 4210

A. M. Altschul und M. L. Karon, *Eine manometrische Methode zur Bestimmung der Peroxydase-Aktivität. Anwendung auf eine Untersuchung der Peroxydase von keimenden Baumwollsamensamen*. Man läßt H_2O_2 in Ggw. der Peroxydase (I) auf ein geeignetes Substrat (z. B. Pyrogallol) 5 Min. einwirken, zerstört den Überschuß von I mittels Katalase u. ermittelt manometr. die gebildete Menge O_2 . — Die I der keimenden Baumwollsamensamen, deren Wrkg. von p_H 5,13 bis auf p_H 6,95 zunimmt (im alkal. Gebiet kann nicht gemessen werden) bildet, wie die Kinetik zeigt, mit H_2O_2 die von WILLSTÄTTER u. WEBER für andere Peroxydasen nachgewiesenen akt. u. inakt. Komplexe. (Arch. Biochemistry 13. 161—73. 1947. New Orleans, Louisiana, Southern Reg. Res. Labor.)

HESSE. 4210

Hans von Euler, *Zur Kenntnis der enzymatischen Hydroperoxyd-Spaltung durch Pflanzenextrakte. Genetische und chemische Einflüsse auf die Enzyymbildung*. Die Katalase-Aktivität ist in den grünen Keimblättern von Gerstenmutanten mit einem Chlorophylldefekt im Vgl. zu n. Keimblättern erniedrigt. Die Konstanten der Rk.-Geschwindigkeiten verhalten sich wie 1:5,5. Der Einfl. von Hemmstoffen konnte ausgeschlossen werden. Vgl. der Katalaseaktivität bei Quellung in D_2O u. H_2O (Gerste), in di- u. triploidem Material (Espe), in Keimblättern von Körnern n. u. chem. vorbehandelter Pollen (Roggen) ließen keine grundsätzlichen Unterschiede erkennen. (Ark. Kem., Mineralog. Geol., Ser. A 24A. Nr. 13. 1—15. 1947.)

SCHWEIGER. 4210

Roger K. Bonnichsen, *Vergleichende Untersuchung der Blutkatalase und der Leberkatalase des Pferdes*. Die beiden Katalasen stimmen weitgehend in ihrem Geh. an Aminosäuren überein u. zeigen keine Unterschiede im UV-Absorptionsspekt. sowie im immunolog. Verhalten. Offenbar sind die beiden Proteincomponenten identisch. Der einzige Unterschied liegt darin, daß bei Leberkatalase 1 Hämingruppe je Mol zu „Verdohämochromogen“ oxydiert ist; letzteres kann bei Behandeln des Mol. mit Aceton-HCl Fe abspalten u. *Biliverdin* liefern. Vermutlich ist daher die Leberkatalase nur eine Blutkatalase, die während der Zers. der roten Blutkörperchen in der Leber freigesetzt wird. (Arch. Biochemistry 12. 83—84. 1947. Stockholm, Med. Nobel-Inst.)

HESSE. 4210

Georg Karahanjan, *Enzymatische Zersetzung des Xanthopterins*. Vorläufige Mitt. Gepufferte Lsgg. (p_H 5—9) von Xanthopterin (I) wurden zu ungekochter Milch gegeben (deren Aktivität [Geh. an Xanthinoxidase] nach SCHARDINGER [1902] mit Methylblau geprüft worden war); die Mischung wurde auf einem W.-Bad auf 50° erwärmt u. dem Licht einer Hg-Quarzlampe ausgesetzt. Unabhängig vom p_H der Lsg. verschwand die Fluoreszenz des I innerhalb 3 Minuten. Gekochte Milch (Xanthinoxidase zerstört) u. Uricase bewirkten keine Zers. des I. (Arhiv Kemiju [Arch. Chim.] 19. 61—63. 1947. Zagreb, Kroatien, Med. Fak., Physiol. Inst.)

v. WILPERT. 4210

Eduard Knobloch, *Untersuchungen über die Identität der Xanthinoxidase und der Aldehydoxidase in der Milch mit Hilfe der Polarographie*. Durch Polarographie konnten O_2 -Verbrauch u. H_2O_2 -Bldg. bei der Enzym-Rk. von Xanthinoxidase (I) aus Milch u. Hypoxanthin (II) + O_2 genau verfolgt werden. I wurde aus Milch durch fraktionierte Fällung hergestellt. Das entstehende H_2O_2 u. dessen antibakteriolog. Wrkg. war die Veranlassung, I mit dem Antibioticum zu identifizieren. Mit der gleichen Versuchsanordnung wurde der Verlauf der enzymat. Oxydation von *Salicylaldehyd* (III) verfolgt, woraus ersichtlich wurde, daß dabei kein H_2O_2 entsteht. Harnsäure hemmt die Oxydation von III, ist aber ohne Einfl. auf die II-Oxydation. Belichten von Milch schädigt nur I. Die Unterschiede im Verh. der Enzyme werden als Beweis dafür angesehen, daß SCHARDINGER-Enzym kein einheitliches, sondern ein aus I u. Aldehydoxidase bestehendes Enzym ist. (Z. Vitamin-, Hormon- u. Fermentforsch. [Wien] 1. 358—68. 1947. herausgeg. 20/12. 1947. Prag.)

LOCH. 4210

Michel Polonovski, Eugène Neuzil, Lionel Baudu und Jacques Polonovski, *Der physiko-chemische Zustand der Xanthindehydrase in der Kuhmilch*. (Vgl. C. 1947. E. 1114.) Frisch ermolken Milch entfärbt *Methylenblau* nur sehr langsam, da die Aktivität der Xanthindehydrase (I) (SCHARDINGER-Enzym) nur sehr gering ist. Dieser Zustand ändert sich nicht, wenn die Milch bei Temp. über 20° gehalten wird. Bei niedrigeren Temp. steigt die Aktivität der I an. Bei 15° ist auch gerade der Punkt, bei welchem sich die Milchfette zu verfestigen beginnen. Daraus wird geschlossen, daß die I sich vorher im Verband der Protein-Fettphase befand, u. bei Zerstörung dieses physikochem. Zustandes in das Milchserum übertritt. Einige Detergenten, wie Na-Taurocholat, Zephyrol, Na-Oleat, in geringem Grade auch Ae., Bzl., Chlf., CS_2 oder Kresol können die gleiche Veränderung bewirken. Sehr viel schwächer wirken NH_3 , $(NH_4)_2SO_4$, A., Aceton, Phenol u. Terpeneol. Einige Substanzen koagulieren oder denaturieren gleich-

zeitig das Enzym, wie z. B. Methanol, worauf eine von den Vff. entwickelte Meth. zur Best. sehr kleiner Mengen Methanol in A. beruht. Die Erscheinung, daß *Methylenblau* in der Fettphase prakt. unlös. ist, seine Leukoverb. sich jedoch hierin löst, kann, wenn man die Verhältnisse auf die Zelle überträgt, zur Klärung gewisser Fragen der Permeabilität in Abhängigkeit vom Redoxpotential beitragen. (C. R. Séances Soc. Biol. Filiales 141. 460—62. Mai 1947. Paris, Fac. de méd., Serv. de Biochim.) LOCH. 4210

M. Polonovski, L. Baudu und E. Neuzil, *Schwächung der Xanthindehydrase durch Alkohole. Anwendung auf die Bestimmung des Methanols in Gegenwart von Äthanol.* Die *Xanthindehydrase* (I) der Milch, deren Aktivität an der Geschwindigkeit der Entfärbung einer Methylenblaulsg. in Ggw. von Hypoxanthin bestimmt wird (vgl. C. 1947. E. 1114), wird durch Alkohol sehr unterschiedlich beeinflusst. Äthanol (II) wirkt bis zu einem Maximum (0,5 ml II auf 2 ml Milch) aktivierend, um mit weiter steigender Konz. die Aktivität zu verringern. Die Aktivierung durch Butanol u. Isobutanol ist geringer, Glycerin scheint keinen Einfl. zu haben, Äthylenglykol u. weit mehr Methanol (III) hemmen I. Bei der Einw. auf Milch, die gewisse Zeit unter 15° gekühlt war (vgl. l. c.), zeigen alle Alkohole, einschließlich II, eine Schwächung der I. III inaktiviert I völlig schon bei einer Konz. von 0,1 ml auf 2 ml Milch. Bemerkenswert ist nun, daß bei Ggw. einer sehr geringen Menge III wachsender Zusatz von II in jedem Fall stark hemmend wirkt u. schließlich zu keiner Entfärbung mehr führt (0,9 ml II bei 0,025 ml III). Bei Ggw. anderer Alkohole als III ist dieser Einfl. des II weit weniger ausgeprägt. Vff. ziehen diese Erscheinung zur quantitativen Best. des III in III—II-Mischung heran. Dazu werden mehrere III—II-Mischungen von bekanntem III-Geh. hergestellt u. wie die Analysenprobe auf I einwirken lassen. Im einzelnen werden 2 ml frische, 4 Std. auf Eis gekühlte Milch mit 1,02 ml Alkoholgemisch u. 0,1 ml 5/400 mol. Methylenblaulsg. versetzt u. 3—4 Min. auf dem W.-Bad auf 37° erhitzt; dann fügt man 0,1 ml einer 0,05 mol. Lsg. von Hypoxanthin in 0,05 mol. NaOH hinzu. Der gesuchte III-Geh. ergibt sich aus derjenigen Vergleichsprobe, die in derselben Zeit wie die Untersuchungsfl. entfärbt wird. Sollte u. U. keine Entfärbung eintreten, ist der Vers. mit verd. Lsg. zu wiederholen. Bei Anwendung von 0,5 ml Lsg. u. einem III-Geh. zwischen 3,5 u. 7,5% soll die Fehlergrenze $\pm 1\%$ betragen. Die Einfl. der Milchvorbehandlung, verschied. Substrate des Fermentes, des p_H , der Zeit, während der die Milch mit der alkoh. Lsg. in Berührung ist, werden erörtert. (Bull. Soc. Chim. biol. 29. 968—76. Okt./Dez. 1947. Paris, Fac. de Méd., Labor. de Chim. biol.) HANSON. 4210

Hugo Theorell, Ralph T. Holman und Åke Åkeson, *Eine Notiz zur Darstellung kristallisierter Sojabohnen-Lipoxydase.* Zur Darst. der Lipoxydase (I) wird entfettetes Sojamehl mit Acetatpuffer (p_H 4,5) extrahiert, der Extrakt auf p_H 6,75 gebracht u. Ba-Acetat, bas. Pb-Acetat u. Aceton zur Fällung inakt. Materials zugegeben. Aus der Restlsg. wird die I mit Ammonsulfat (400 g/kg-Lsg.) ausgefällt, wieder in der minimalen W.-Menge gelöst u. zur weiteren Fällung von Verunreinigungen 5 Min. auf 63° erwärmt. Die zentrifugierte Lsg. wird mit Ammonsulfat fraktioniert, anschließend mit A. in der Kälte u. zuletzt wieder mit Ammonsulfat. Die aktivste Fraktion wurde der Elektrophorese bei p_H 6,0 unterworfen, wobei das Enzym von der Hauptmenge der restlichen Verunreinigungen befreit wurde. Kristallisation wurde durch langsame Dialyse einer konz. I-Lsg. gegen steigende Konz. von Ammonsulfat erreicht. — Die krist. I war nach Sedimentations- u. Diffusiosmessungen einheitlich. Das Mol.-Gew. lag zwischen 90 000 u. 100 000. Fe ist im Präp. nur als Verunreinigung enthalten. Fluorid, Cyanid, Azid u. Pyrophosphat hemmen auch in hoher Konz. nicht. — 1 Mol I bildet bei 20° u. optimaler Substratkonz. (Linolsäure) pro Sek. 290 Mol₂ Fettsäureperoxyd. Die Anreicherung des Enzyms gegenüber dem rohen Pufferextrakt war 115fach. (Arch. Biochemistry 14. 250—52. Juli 1947. Stockholm, Med. Nobelinst., Biochem. Abt.) FRANKE. 4210

Hugo Theorell, Ralph T. Holman und Åke Åkeson, *Kristallisierte Lipoxydase.* (Vgl. vorst. Ref.) Diese Mitt. bringt weitere experimentelle Einzelheiten. Die Bestimmung der Lipoxydase (I)-Aktivität erfolgte spektrophotometr. durch Messung der Absorption des Rk.-Prod. (konjugiertes Dien-hydroperoxyd der Linolsäure) bei 234 $m\mu$ (C. 1946. II. 244). Die Aktivitätseinheit (E) ist als die Enzymmenge definiert, die pro Min. ein Mikroäquivalent Peroxyd (bzw. konjugiertes Dien) bildet. — 2 Aufarbeitungsansätze, ausgehend von 6 kg bzw. 15 kg Sojamehl (in 40 bzw. 100 Liter mol./10-Ac. tatpuffer suspendiert), werden näher beschrieben. Die Acetatextraktion liefert einen 2fach reineren Auszug bei nur geringem Ausbeuterückgang gegenüber der W.-Extraktion. Die erste Fällung von Verunreinigungen wurde bei p_H 6,7 mit 5 Voll. 20%ig. Ba-Acetat + 10 Voll. Aceton + 2 Voll. 20%ig. bas. Pb-Acetat auf 100 Voll. Extrakt durchgeführt. Vorfällung mit 25 g Ammonsulfat auf 100 cm³ Filtrat, Hauptfällung bei 40 g Ammonsulfat

pro 100 cm³. Bei der späteren Ammonsulfatfraktionierung fällt das reinste Enzym zwischen 35 u. 50% Sättigung. Bei der A.-Fällung variiert die erforderliche A.-Konz. stark mit dem Enzymmaterial, einmal waren 3%, ein andermal 12% A. zur Fällung erforderlich. Die schließlich durch Elektrophorese u. Dialyse gegen Ammonsulfat steigender Konz. erhaltene krist. I enthielt 850 E. pro mg. Die Ausbeute betrug $\frac{1}{25}$ bis $\frac{1}{30}$ des Auszugsextrakts, die Reinheitssteigerung war 70fach. Sedimentationskonstante $5,62 \times 10^{-13}$, Diffusionskonstante $5,59 \times 10^{-7}$, partielles spez. Vol. 0,750, Mol.-Gew. 102 000, iso-l.ktr. Punkt 5,4. Das Absorptionsspektr. ist ein typ. Proteinspektr. mit etwas überdurchschnittlicher Absorption bei 280 m μ . Auf die Natur einer prosth. Gruppe wurde kein Hinweis gefunden. 1 Mol. krist. I setzt bei p_H 9,0 pro Sek. 330 Moll. Linolsäure zu Peroxyd um. (Acta chem. scand. 1. 571—76. 1947.) FRANKE. 4210

F. L. Breusch und E. Ulusoy, *Der Abbau der β,δ -Diketohehexansäure durch zerhackte Gewebe*. Beim Abbau von β,δ -Diketohehexansäure (I) durch Leber entstehen 1,3 Moll. *Acetessigsäure* (II). Das entspricht der Annahme, daß zunächst 3 Moll. *Essigsäure* (III) gebildet werden, die sich theoret. zu 1,5 Moll. II vereinigen könnten. Wenn II sich direkt aus I abspalten würde, könnte nur 1 Mol. neben 1 weiteren Mol. III entstehen. Demnach ist es wahrscheinlich, daß Fettsäuren in der Leber gleichzeitig am β -u. jedem übernächsten C-Atom oxydiert werden, was für andere Organe nicht zutrifft, durch die auch die I nicht angegriffen wird. Da die Leber II oder *Oxallessigsäure* nicht in Citronensäure oder andere Tricarboxylsäuren umwandeln kann, scheint es, daß die Leber nur den ersten Schritt beim Fettsäureabbau tut, während die Verbrennung der hier entstandenen Prodd. in den peripheren Organen über den Citronensäurecyclus stattfindet. (Arch. Biochemistry 14. 183—91. 1947. Istanbul, Univ., II. Inst. of Chem.)

LOCH. 4210

James B. Sumner und Grant Newey Smith, *Die Bestimmung der Lipoxydaseaktivität*. In *Sojabohnen* ist ein Enzym enthalten, das ungesättigte Fettsäuren peroxydig macht. Ein dabei entstehendes Zwischenprod. oxydiert *Carotin* (I), dessen verblässende Farbe als Maß der Aktivität von *Lipoxylysen* dienen kann. Wegen der Unbeständigkeit des I führen die Vff. ihre Verss. mit *Bixin*, das ebenfalls zu den Carotinoiden zählt, durch. Dieses hat außerdem den Vorteil, daß seine Farbkraft 5fach stärker ist als die des I, rahmt nicht so schnell aus wss. Lsgg. auf u. wird bei den Verss. rasch entfärbt. (Arch. Biochemistry 14. 87—92. 1947. New York, State Coll. of Agric., Biochem. Labor.)

LOCH. 4210

F. Schlenk und T. Schlenk, *Bemerkungen über die Reinigung und Bestimmung der Codehydrogenase I (Cozymase)*. Vff. geben Hinweise für die Darst. von *Codehydrogenase I*-Präpp. u. machen auf die störenden Begleitstoffe aufmerksam, von denen bes. *Adenosin* verb. stören. Diese werden z. T. von der *Codehydrogenase I* neu gebildet. Die Reinheit der Präpp. kann durch den *Apozymasetest*, die *Methylenblau*meth., den *Wachstumstest* für *Hemophilus influenzae* u. *H. parainfluenzae*, durch spektrophotometr. u. mehrere chem. Methoden geprüft werden. — 34 Literaturzitate. (Arch. Biochemistry 14. 131—41. 1947. Galveston, Tex., Univ., Med. Branch.)

LOCH. 4210

G. A. LePage, *Darstellung von Diphosphopyridinnucleotid*. Vf. stellte aus Hefe (in einer Ausbeute von 515—715 mg auf 10 lbs Hefe) ein 63% Diphosphopyridinnucleotid (I) (entsprechende Messung der red. Form bei 340 m μ) enthaltendes weißes amorphes Pulver her, das frei von Metallspuren ist. Die Meth. umfaßt: Plasmolyse der Hefe in W. von 92°, Absaugen, Füllen mit bas. Pb-Acetat, Ansäuern des Filtrates (der Nd. wird verworfen) u. Füllen mit AgNO₃; Zentrifugieren, Waschen des Nd. mit dest. W. (Filtrat wird verworfen), Zers. mittels H₂S, Auswaschen des Sulfides, Entfernen des H₂S durch Belüften, Ausfällen mit dem fünffachen Vol. Aceton, Zentrifugieren, Trocknen des Nd. im Vakuum über H₂SO₄. Die Lsg. einer größeren Menge dieser rohen Cozymase in 0,1n Essigsäure wird mit Pb-Acetat + der 2,5fachen Menge A. ausgefällt, bei 0° zentrifugiert u. die Fl. (Nd. wird verworfen) mit AgNO₃ versetzt; das Ag-Salz von I wird mehrmals mit dest. W. gewaschen, dann in W. suspendiert u. mit H₂S zerlegt; nach Abfiltrieren u. Belüften zur Entfernung des H₂S wird vorsichtig mit NaOH auf p_H 7 gebracht u. mit Kohle behandelt, wobei die gesamte I adsorbiert wird; nach Waschen mit 2%ig. Trichloressigsäure (wobei nur die Na⁺-Ionen, nicht aber I aus dem Nd. entfernt werden) wird in wss. Pyridin (20%ig.) suspendiert; die durch zweimalige Behandlung erhaltene Elution von I wird nach Konzentrieren (Vakuum; 30—35°) mit Kohle behandelt u. dann I mit dem 6—7fachen Vol. Aceton ausgefällt; Trocknen im Vakuum über H₂SO₄. (J. biol. Chemistry 168. 623—28. 1947. Madison, Univ. of Wisconsin.)

HESSE. 4210

James B. Sumner, P. S. Krishnan und Eleanor B. Sisler, *Eine verbesserte Methode zur Darstellung von Coenzym I*. Durch Extraktion von *Bäckhefe* mit einem Gemisch von Ae., A. u. H₂SO₄ u. darauffolgender Präzipitation mit A. konnte ein 10—20fach

angereichertes Präp. von *Coenzym I* erhalten wurden, das durch doppelte Adsorption an *Norit* weiter gereinigt wurde. So wurden 1—2% eines 2000fach angereicherten Pulvers gewonnen, das aber im P- u. N-Geh. hinter den üblichen Angaben für diese Elemente zurückblieb. (Arch. Biochemistry 12. 19—26. 1947. Ithaka, N. Y., Coll. of Agric., Dep. of Biochem.)

LOCH. 4210

J. Uri, S. Korossy und S. Széplaki, Die Wirkung von pflanzlichen Farbstoffen auf die Dehydrogenasen des *Musculus pectoralis* der Taube. Flavonfarbstoffe u. Carotinoide können, zu Taubenmuskelbrei zugesetzt, die Entfärbungszeit von Methylenblau erhöhen oder erniedrigen. *Quercitrin*, „B“-Farbstoff, *Hämatoxylin*, *Rhamnetin* wirkten stark hemmend, *Bixin*, *Quercetin* u. *Pelargonin* schwächer hemmend, *Carotin* u. *Xanthophyll* aktivierend auf die Reaktion. Die hemmende Wrkg. war konzentrationsabhängig, was bei den aktivierenden Farbstoffen nicht beobachtet werden konnte. (Z. Vitamin-, Hormon- u. Fermentforsch. [Wien] 1. 137—42. 1/8. 1947. Debrecen, Ungarn, Univ., Pharmacol. Inst.)

LOCH. 4210

J. Champougny und E. Le Breton, Die Dehydrierung höherer Fettsäuren mittels Dehydrase erfordert deren vorangehende Phosphorylierung. In früheren Arbeiten (C. 1948. II. 97) war die Mitwirkung von Vitamin PP (*Nicotinsäure*), Vitamin B₁ (*Pantothensäure*) u. Vitamin B₆ (*Pyridoxin*) als Coenzym der Dehydrierung von höheren Fettsäuren mittels *Apodehydrase* festgestellt worden. Entsprechend der früher geäußerten Vermutung hat sich jetzt gezeigt, daß der Wrkg. der „Desaturase“ von LANG (hergestellt nach C. R. Séances Soc. Biol. Filiales 139. [1945.] 915), welche zur Bldg. einer Doppelbindung in 9.10-Stellung führt, eine Phosphorylierung vorgehen muß. Nur diese kombinierte Wrkg. von *Phosphatase* (I) u. *Dehydrase* führt zur Dehydrierung. Die während der Reinigung der „Desaturase“ von LANG beobachtete Inaktivierung beruht häufig nicht auf einer Veränderung des Enzyms, sondern auf Abtrennung der zur Wrkg. erforderlichen I. — Aus den Verss. geht ferner hervor, daß, wenn die Wrkg. der I sich auf die Fettsäure (*Palmitin-* oder *Stearin-Säure*) erstreckt, die Dehydrierung von der Natur des Coenzym unabhängig ist, daß aber bei Wrkg. der I auf die Coenzyme sie nur in Ggw. von *Pantothensäure* oder von *Pyridoxin* erfolgt. (C. R. Séances Soc. Biol. Filiales 141. 450—53. Mai 1947. Paris, Sorbonne, Labor. de Chimie Physiol. et Enzymol.)

HESE. 4210

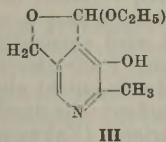
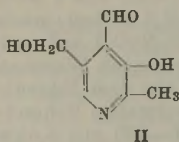
Santiago Grisolia und Birgit Vennesland, Fixierung von Kohlendioxyd in *Isocitronensäure*. OCHOA (vgl. C. 1946. I. 361) fand, daß die oxydative Decarboxylierung der *Isocitronensäure* (I) reversibel ist: I + oxydiertes Triphosphopyridinucleotid (II) = α -Ketoglutarat + CO₂ + red. II. Dies konnte mit Extrakten aus Trockenpräp. der Taubenleber (mit Aceton hergestellt) unter Verwendung von ¹⁴CO₂ bestätigt werden. Die Inkubation von Isocitrat + α -Ketoglutarat mit dem Enzym in Ggw. von Mn⁺⁺ + I + NaH¹⁴CO₃ führt zur Aufnahme von ¹⁴C in die β -Carboxylgruppe der I. In 2 Std. waren 70% ausgetauscht. Dabei konnte mit chem. Analyse eine Rk. zwischen den Komponenten nicht nachgewiesen werden. (J. biol. Chemistry 170. 461—65. Sept. 1947. Chicago, Univ. of Chicago, Dep. of Biochem.)

HESE. 4210

P. Gonnard, Die Funktion eines Coenzym bei der Nieren-Dopadecarboxylase. Die Unters. des Einfl. der Dialyse von Nierenextrakten auf deren *Decarboxylase* (I)-Aktivität zeigt, daß diese anscheinend gleichzeitig einen I-Aktivator (II) u. einen I-Inhibitor enthalten, die beide, allerdings mit verschied. Geschwindigkeit, dialysierbar sind. II ist unterhalb 70° thermostabil. (C. R. Séances Soc. Biol. Filiales 141. 1088—89. Nov. 1947. Paris, Fac. de méd., Serv. de biochim.)

K. MALER. 4210

P. Karrer und M. Viscontini, Synthetische kristallisierte Codecarboxylase. Die von GUNSAUS, BELLAMY u. UMBREIT (C. 1947. 62) versuchte Darst. des *l*-Aminosäuren (wie *Thyroxin*; I) decarboxylierenden *Pyridoxalphosphorsäureesters* (II-Phosphat) hatte zu einem uneinheitlichen, wirksamen Prod. geführt, das keinen Schluß auf die Konst. der wirksamen Verb. zuließ. Die Vf. erhielten nun bei der Einw. von POCl₃ auf *Pyridoxalacetal* (II-Acetal) in Pyridin neben einem amorphen Ba-Salz den gut krist. *Phosphorsäureester des Pyridoxalacetals* (III), der bei der Decarboxylierung des I größere Wirksamkeit zeigte als II, gemischt mit *Adenosintriphosphorsäure*. Neben *Lactoflavinphosphorsäure*



u. *Cocarboxylase* ist III das dritte, künstlich erhaltene Coferment. Als Apoferment wurde zu den Verss. ein Trockenpulver von *Streptococcus faecalis* (Typ R) verwendet.

Versuche: *Pyridoxal* (II), aus *Pyridoxin* mit KMnO₄ in wss. NaHCO₃ als *Oxim* in 19% Ausbeute isoliert. — Aus den Mutterlaugen wurde durch NH₄-Reineckat *Pyridoxin-Reineckat* zurückgewonnen, das über das rohe Hydrochlorid u. Sulfat in

des Bernsteinsäureoxydasesyst. zur Folge. (Biochem. J. 41. XXI—XXII. 1947. Fulham Road, Roy. Cancer Hosp., Chester Beatty Res. Inst.) H. SCHMITZ. 4210

W. B. Kosiner, *Konstanz der Carboanhydraseaktivität des Blutes bei physischer Arbeit höchster Intensität und Dauer*. In Verss. mit 14 Männern im Alter von 20—50 Jahren wurde festgestellt, daß zwischen der Aktivität der *Carboanhydrase* (I) im Ruhestand u. dem Gasaustausch (CO_2 -Ausatmung u. O_2 -Einatmung) bei angestrengtem Training keine Beziehung besteht. Eine kurzzeitige angestrenzte phys. Arbeit, verbunden mit einer starken Verschiebung des Gasaustausches, bewirkt keine merkliche Aktivitätsänderung von I. Verss. mit 2 Radfahrern (90 bzw. 410 Min. Radfahren bis zur Erschöpfung) ergaben ebenfalls keine Änderung der I-Aktivität gegenüber der Ruheperiode. Aus den Ergebnissen ist zu schließen, daß der Körper über genügende I-Mengen verfügt, um den Stoffwechsel innerhalb der physiol. Grenzen zu sichern. (Бюллетень Экспериментальной Биологии и Медицины [Bull. exp. Biol. Med.] 23. 95—98. 1947. Moskau, Zentr. Wiss. Forschungsinst. für Körperkultur, Physiol. Labor.) ЛЕВТАС. 4210

Ss. D. Pigarewa, *Die Kohlensäureanhydrase im Blut und Gehirn während der Embryonalentwicklung der Kaninchen und Meerschweinchen*. Bei n. ausgewachsenen Kaninchen u. Meerschweinchen betrug die *Kohlensäureanhydrase* (I)-Aktivität: Blut 5,56 u. 3,4 E./10 mg, Großhirnrinde 0,85 u. 0,65, Kleinhirn 0,74, Zwischenhirn 0,48 u. 0,39, Zentralhirn 0,58 u. 0,39, verlängertes Mark 0,46 u. 0,70, Rückenmark 0,35 u. 0,50. Der I-Geh. erfährt im Embryonalstadium eine charakterist. Entw.: beim Kaninchen nimmt I in dessen 2. Hälfte, bes. im Großhirn, Kleinhirn u. Zwischenhirn, ab (bis zu 50%); beim Meerschweinchen ist die Abnahme weniger ausgeprägt. Die I-Aktivität aller Teile des Gehirns beträgt bei neugeborenen Kaninchen nur 10—15% derjenigen erwachsener Tiere, bei neugeborenen Meerschweinchen jedoch 50—80%. Extrakt aus 8 Tage alten Kaninchenembryonen besaß eine I-Aktivität von 0,20 E. Das Blut enthält in sehr frühen Embryonalstadien keine I. I erscheint erst etwa mit dem 17. (Kaninchen) bzw. 27. (Meerschweinchen) Tag u. nimmt dann bis zur Geburt zu, liegt aber beim Kaninchen dann noch beträchtlich unter dem I-Geh. erwachsener Tiere. (Доклады Академии Наук СССР [Ber. Akad. Wiss. UdSSR] [N. S.] 53. 1535—38. 1/12. 1947. Pawlow-Inst. für Entwicklungsphysiol. u. Pathol. der höheren Nervenfunktionen.) K. MAIER. 4210

Walter D. Block und Naomi C. Geib, *Eine enzymatische Methode zur Bestimmung von Harnsäure in Gesamtblut*. Es wird eine Meth. beschrieben, die die Fehler der Arbeitsweisen von BLAUCH u. KOCH bzw. BULGER u. JOHNS bzw. SILVERMAN u. GUBERNICK (J. biol. Chemistry 167. [1947.] 363) vermeidet. Vor allem muß ein gereinigtes Präp. der *Uricase* verwendet werden, da die in den üblichen Präpp. vorhandenen Ergothioneine, Glutathion u. Verunreinigungen stören. — Mit dieser Meth. findet man in n. menschlichen Blut 2,53—4,42 mg% Harnsäure. (J. biol. Chemistry 168. 747—56. 1947. Ann Arbor, Univ. of Michigan.) HESSE. 4210

W. Neuweiler, *Über das Vorkommen eines Ascorbinschutzstoffes in der Milch*. *Ascorbinsäure* (I) wird durch Zusatz von *Ascorbinase* (II), die aus Gurkenextrakt stammte, in wss. Lsgg. schneller zerstört, als wenn Frauenmilch als Substrat verwendet wird. Daraus ergibt sich, daß Frauenmilch einen Schutzstoff gegen die II-Aktivität enthält. Die Schutzwirkg. ist bei p_H 5,0 am größten, aber auch bei p_H -Werten von 6,5, 7,0 u. 7,5 deutlich festzustellen. Ein wesentlicher Unterschied zwischen roher u. gekochter Frauenmilch besteht nicht. In Kuhmilch konnte kein Schutzstoff festgestellt werden. Der kindliche Organismus scheint also I u. Schutzstoff, aber keine II, die in der Frauenmilch fehlt, zu benötigen. (Z. Vitaminforsch. 13. 335—42. 1947. Bern, Univ., Frauenklinik.) LOCH. 4210

Virginia Mims, Marian E. Swendseid und O. D. Bird, *Die Hemmung von Pteroylglutaminsäurekonjugate und ihre Umkehr. Der Einfluß von Nucleinsäure und von Sulfhydryl bindenden Reagentien*. Von BIRD u. Mitarbeitern (C. 1946. II. 1452) wurde in Hefeextrakt ein Hemmkörper für die aus Schweineiniere erhaltene *Pteroylglutaminsäurekonjugate* (I) erhalten. Auch konnte gezeigt werden, daß roher Hefeextrakt in vivo die erwartete Ausscheidung von Pteroylglutaminsäure verringert. — Es wurde jetzt ein Konzentrat dieses Hemmkörpers aus Melasse hergestellt, das große Mengen von *Nucleinsäure* (II) enthält. Auch erwiesen sich Thymus- u. Hefenucleinsäure als stark hemmend, u. zwar competitiv. — Gereinigte I aus Kü kenpankreas wird nicht durch II gehemmt. Die Wrkg. der Nucleinsäuren u. des Hefeextraktes werden durch Inkubation mit depolymerisierenden Enzymen (*Thymusnucleodepolymerase* bzw. *Ribonuclease*) oder mit reduzierenden Reagentien (H_2S ; Cystein; Ascorbinsäure) aufgehoben. — In I ist eine akt. SH-Gruppe. — In vivo läuft die Hemmung durch II nicht genau parallel mit der in vitro beobachteten Hemmung. Jedoch konnte auch hier die

Zerstörung der Wrkg. durch Behandeln mit depolymerisierendem Enzym beobachtet werden. (J. biol. Chemistry 170. 367—77. Sept. 1947. Detroit, Parke, Davis & Co.)

HESSE. 4210

H. Bénard, Gajdos-Török und A. Gajdos, *Über ein erforderliches Prinzip bei der Anticyanwirkung von Natriumhyposulfit.* Die an sich bekannte Anticyan-Rk. von Na-Hyposulfit läßt sich an mit Cyaniden tox. gemachten Leberschnitten noch $\frac{3}{4}$ Std. nach eingetretener Asphyxie nachweisen. Vff. kommen zu dem Ergebnis, daß hier ein Katalysator (Enzym) vorliegt, der, wie durch Verss. erhärtet wurde, thermolabil ist. Dieser Wirkstoff wurde auch in der Niere, der Lunge u. in der Nebenniere aufgefunden. Der Nachw. im Gehirn bereitet Schwierigkeiten. Wss. Extrakte von peripher. Muskel und Pankreas sind inaktiv. (C. R. Séances Soc. Biol. Filiales 141. 700—02. Juli 1947.)

BAERTICH. 4210

H. Bénard, M. Gajdos-Török und A. Gajdos, *Einige biologische Eigenschaften des für die Anticyanwirkung des Natriumhyposulfits notwendigen Fermentes.* (Vgl. vorst. Ref.) Da der Effekt durch Pyrophosphat sowie durch gallensaure Salze gehemmt wird, wird auf das Vorhandensein von Fe geschlossen. Das Ferment wird an BROCKMANN-Alaun absorbiert, konnte aber weder durch 1%ig. NH₃ noch durch 1%ig. Essigsäure eluiert werden. (C. R. Séances Soc. Biol. Filiales 141. 702—03. Juli 1947.)

BAERTICH. 4210

Alfred S. Schultz und Lawrence Atkin, *Die Verwertbarkeit der Bios-Wirkung bei der Hefeklassifizierung und -nomenklatur.* Da der Bedarf an Wachstumsfaktoren sich in früheren Arbeiten der Vff. u. anderer Autoren als charakterist. Identifizierungsmittel erwiesen hatte, das eine wertvolle Ergänzung in jedem Syst. der Klassifizierung dieser Mikroorganismen bildet, wird für die allg. Anwendung dieses Verf. ein geeignetes Syst. der Registrierung dieser Befunde als erforderlich erachtet. Es wird eine vereinfachte Meth. zur Klassifizierung von Hefen entsprechend ihrem Bios-Bedarf beschrieben. Das Grundmedium enthält Caseinhydrolysat als N-Quelle u. Inosit, Ca-Pantothenat, Biotin, Thiamin, Pyridoxin u. Nicotinsäure wahlweise als Wachstumsfaktoren. Dabei wird für jede geprüfte Art eine Bios-Zahl ermittelt, die die Faktoren angibt, bei deren Fehlen in dem Nährmedium kein volles Wachstum möglich ist. Die Arbeitsweise wird ausführlich beschrieben. Stämme von *Saccharomyces cerevisiae* Hansen u. *S. carlsbergensis* wurden in 13 bzw. 6 Typen subklassifiziert. Wachstumsbedürfnisse wurden auch bei einigen der übrigen Arten von *Saccharomyces* bestimmt u. Bios-Zahlen zugeteilt. Weiter wurden 8 *Torula*-Typen bestimmt. Auch wurden einige andere Hefe-Arten klassifiziert. Es wurden 7 Nicotinsäure benötigende Hefen beobachtet, die Lactose nicht zu vergären vermögen. (Arch. Biochemistry 14. 369—80. 1947. New York, Standard Brands Inc., Fleischmann Labor.)

SCHWAIBOLD. 4270

R. Storck, *Die Wachstumsfaktoren der Hefe.* Eingehende Unters. über die Zus. des Biosfaktors der Hefe, seine geschichtliche Entw., über frühere u. neue Arbeiten, die sich mit der komplexen Natur des Faktors beschäftigen. Die verschied. Mikroorganismen verlangen für ihr Wachstum verschied. Vitamine, alle jedoch benötigen mindestens 4—5 Einzelfaktoren; der Mechanismus ist noch ungeklärt. Angabe von Methoden der Best., der Eigenschaften, Isolierung, Chemie u. Wrkg. von Mesoinsäure, Pantothensäure, Bios V, Faktor Z, Vitamin B₆, β -Alanin u. anderen Aminosäuren, Aneurin, Biotin (Vitamin H) nebst einer eingehenden Bibliographie. (Rev. Fermentat. Ind. aliment. 1. 281—89. Dez. 1946. 2. 8—23. Febr. 1947. Brüssel, Inst. Nat. des Ind. et de Fermentat., Labor. de microbiol.)

GRAU. 4270

Heinrich Knobloch, Karl Reinhardt und Hans Lothring, *Das Wirkstoffbedürfnis der Gattung Rhodotorula.* Bei Verss. mit 47 verschied. Stämmen von *Rhodotorula* ergab sich, daß die Mehrzahl *Aneurin* zum Wachstum benötigt. Stämme, die nach botan.-systemat. Best. ident. sind, verhielten sich in physiol. Hinsicht verschied. u. haben einen verschied. Bedarf an Wuchsstoff. In einigen Fällen wurde beobachtet, daß Organismen, welche das Vermögen zur Synth. von Wirkstoff verloren hatten, diese zurückgewannen. (Z. Naturforsch. 2b. 421—24. Nov./Dez. 1947. Erlangen, Labor. f. Mikrobiologie.)

HESSE. 4270

M. A. Messinewa und Ss. N. Skadowski, *Entwicklung von Mikroorganismen auf SapropeI. 1. Mitt. Hefezüchtung auf SapropeI unter Laboratoriumsbedingungen und auf seinen Ablagerungen.* Vff. zeigen, daß Süßwasser-SapropeI (I) ein hervorragendes Substrat zur Züchtung von Mikroorganismen ist, u. daß *Saccharomyces cerevisiae* u. *Candida albicans* auf I ohne Zugabe weiterer Nahrungsfaktoren wachsen. Hydrolysiert man I schwach alkal., so wird das Wachstum durch den erhöhten Geh. an lösl. N-Verbb. angeregt. Es besteht die Möglichkeit, I mit Hefe direkt in seinen Ablagerungen zu behandeln. (Микробиология [Microbiology] 16. 43—50. 1947. Moskau, Biol. Abt. der Akad. der Wiss. der UdSSR., SapropeIkommission.)

KORTE. 4270

T. N. Ramachandra Rao, Sorab P. Mistry und M. Sreenivasaya, *Nahrungserfordernisse einer nicht-identifizierten, aus Cocosalmwein isolierten Saccharomyces-Spezies*. In einem aus Ceylon stammenden Cocosalmwein wurde eine bes. großzellige Hefe gefunden. Unters. der Nahrungserfordernisse ergab: Essentiell ist Ggw. von *Nicotinsäure* sowie von *Inosit*, in deren Abwesenheit Vakuolenbildung oder geringe Differenzierung der Zellen beobachtet wird. Die anderen Vitamine sind von geringem Einfluß: das Wachstum wird auf einem All-Vitamin-Nährboden durch Zusätze von *Niacin*, *Inosit*, *Biotin* u. *Pantothensäure* nicht verstärkt. — Nach dem mkr. Bild genügen die 4 Vitamine allen n. Erfordernissen des Organismus. — Leberextrakt führt zu erheblich höherem Wachstum u. zu einem unterschiedlichen mkr. Bild; er scheint einen oder mehrere Wachstumsfaktoren zu enthalten, die in anderer Weise als die übrigen untersuchten Faktoren wirken. Diese Anpassung an *Niacin* u. *Inosit* kann als Test für diese Substanzen verwendet werden. (Current Sci. 16. 145—46. Mai 1947.) HESSE. 4270

H. v. Euler und L. Hahn, *Ribonucleinsäuren und Ribonucleotide in Hefen*. 1. Mitt. (2. vgl. C. 1949. I. 2265.) Nach einer Zusammenfassung der verschied. Verff. zur Best. der Ribonucleinsäure (I) wird folgende an Hefe erprobte Meth. angegeben. Die Hefe wird wiederholt mit 0,5nNaOH u. mit Glaspulver u. Kieselgur verrieben, geschüttelt u. zentrifugiert. Die Extrakte werden dann mit 5n Essigsäure neutralisiert u. mit 0,1%ig. Lanthanacetatlg. in 50%ig. A. versetzt. Der abzentrifugierte Nd. wird mehrfach mit 0,2nNa₂CO₃-Lsg. behandelt. Mit einem abgemessenen Vol. der vereinigten Sodauszüge wird die früher beschriebene Phloroglucin-Rk. ausgeführt. In ruhefrischer Bäckerhefe wurde so 1,7%, in frischer Brauereihefe 1,9% I gefunden. In letzterer verhält sich I:Desoxy-I = 25:1. (Ark. Kem., Mineralog. Geol., Ser. A. 24. 1—9. 1947. Stockholm, Univ., Vitamininst. u. Inst. für organ.-chem. Forschung.) HANSON. 4270

J. M. Wiame, *Untersuchung über eine basophile und metachromatische polyphosphorylierte Substanz bei den Hefen*. Aus einer Reihe von zitierten Arbeiten geht hervor, daß Hefe, welche erst P-arm gemacht u. dann mit Phosphat-Ionen zusammengebracht wird, stark basophil wird. Dies äußert sich in zwei Formen: 1. als sog. orthochromat. Basophilie, d. h. es treten Granulationen auf, welche ohne figurierte Elemente sind u. eine dem Färbungsmittel ähnliche Färbung annehmen; 2. die metachromat. Basophilie, welche darin besteht, daß gewisse Teilchen in der Zelle sich mit Toluidin, Thionin usw. in abweichender Färbung (meist nach Rot abweichend) anfärben. Mit Arbeitsweisen, welche den zur Isolierung von Hefenucleinsäure üblichen Methoden entsprechen, wird eine solche basophile Substanz isoliert. Sie ist von Hefenucleinsäure verschied.; ihr Geh. an P beträgt 15—17% (gegenüber 9,6%). Auf Grund der starken metachromat. Basophilie kann der cytochem. Nachw. dieser Substanz erfolgen. — Synth. dieser Substanz u. Desmolyse sind miteinander gekoppelt. (Biochim. biophysica Acta [Amsterdam] 1. 234—55. Mai 1947. Brüssel, Univ., Labor. de Physiol. cellulaire.) HESSE. 4270

J. Deley, G. Peeters und L. Massart, *Die Einwirkung von Acridinverbindungen auf Bäckerhefe*. Acridinverb. üben auf die Atmung der Bäckerhefe eine progressive Hemmung aus. Diese wird durch *Adenylsäure*, *Adenosintriphosphorsäure* oder *Nucleinsäure* aufgehoben. Niedrige Konz. am Acridinverb. setzen das Wachstum der Hefe herab. — Untersucht wurde die Atmung in WARBURG-Gefäßen bei pH 5,9 u. 28° u. einer Konz. von 0,5% Glucose allein sowie nach Zusatz von *Trypaflavin*. — Vff. schließen u. a. aus ihren Befunden, daß eine Konkurrenz zwischen Acridin u. dem Substrat um das Coenzym erfolgt u. daß aus den Verss. mit Nucleinsäuren usw. sich ergibt, daß diese eine größere Affinität zum Acridin haben als die Coenzyme (des Nucleotid-Typus). (Biochim. biophysica Acta [Amsterdam] 1. 393—97. Sept. 1947. Gent, Univ., Veterinary Coll.) HESSE. 4270

Lawrence Atkin und Philip P. Gray, *Gärversuche mit Brauhefe*. 1. Mitt. *Eine synthetische Würze*. Es wird die Zus. eines synthet. Nährbodens für *Brauhefe* angegeben, dessen physiol. Wert dem der Bierwürze ähnelt, der leicht herzustellen ist u. mit dem die einfließnehmenden Faktoren untersucht werden können. Die Verss. im Fermentometer zeigten mit Dextrose ein p_H-Optimum bei 5, das mit einem *Succinatpuffer* aufrecht erhalten wurde. Backhefe erwies sich als empfindlicher gegen Mg u. Thiaminmangel. Die optimalen Konz. der anderen Konstituenten wurden durch Verss. ermittelt. (Arch. Biochemistry 15. 305—22. New York City, Wallerstein Labor.) LOCH. 4270

Theodor Bücher, *Über ein phosphatübertragendes Gärungsferment*. Die Gärung ist nicht nur eine zuckerspaltende, sondern auch eine phosphatbindende Rk.: 1 Zucker + 2 Phosphat + 2 Adenosindiphosphat → 2 Milchsäure (2 Alkohol + 2 CO₂) + Adenosintriphosphat. (Rk. 1). — Der Mechanismus der Phosphatbindung ist gegeben durch: d-3-Glycerinaldehydphosphorsäure + Phosphat + Pyridinnucleotid = d-1.3-Diphos-

phoglycerinsäure + Dihydropyridinnucleotid. (2). — Dieser Bindung von Phosphat folgt eine Übertragung von Phosphat, bei der durch ein Fermentprotein im Sinne der ersten Gleichung folgendes erfolgt: d-1.3-Diphosphoglycerinsäure + Adenosindiphosphat \rightleftharpoons d-3-Phosphoglycerinsäure + Adenosintriphosphat. (3). Das hier wirksame Ferment kommt in wss. Extrakten von Muskel, Tumoren u. im Serum sowie in allen gärenden Zellen (in Bierhefe zu 0,2% vom Frischgewicht) vor. Es wirkt spezif. u. reagiert nicht mit Phosphobrenztraubensäure, 1.2-Diphosphoglycerinsäure, Hefe- oder Muskeladenylsäure. Dieses phosphatübertragende Ferment (I) wird isoliert u. kristallisiert. — Zum Nachw. von I dient ein opt. Test. Die Teilnehmer der Rk. sind weder im sichtbaren Licht noch im UV farbig. Koppelt man aber die Rk. mit der oxydierenden Gärungsreaktion, so kann die Absorption durch Dihydropyridinnucleotid bei 240 μ verfolgt werden. Man läßt in einer Lsg., welche stöchiometr. Mengen der Cofermente u. die Substrate für Phosphatbindung sowie für Oxydation enthält, die d-1.3-Diphosphoglycerinsäure (II) entstehen; dieses Substrat der Phosphatübertragung entsteht neben gleichen Mengen lichtabsorbierenden Dihydropyridinnucleotids (III) erst nach Zugabe des oxydierenden Gärungsfermentes. Setzt man nun das zu untersuchende I hinzu, so wird II verbraucht u. zur Erhaltung des Oxydationsgleichgewichts unter Bldg. lichtabsorbierenden III nachgebildet, bis sich ein neues Gleichgewicht einstellt, das durch die Summe der Gleichungen (2) u. (3) formuliert ist. Dabei steigt die Lichtabsorption zunächst mit konstanter, dem zugegebenen I proportionaler Geschwindigkeit, die zwischen zwei Marken gestoppt wird. In der Testlsg. müssen auch Mg⁺⁺-Ionen vorhanden sein, denn das wirkende Ferment enthält Mg dissoziierend gebunden. Mg⁺⁺ kann durch Mn⁺⁺ ersetzt werden. — Der Geh. an Eiweiß, dessen Kenntnis zur Ermittlung des Reinheitsgrades nötig ist, wird nephelometr. ermittelt. — Zur Isolierung des Fermentes aus LEBEDEW-Saft sind folgende Schritte erforderlich: Nucleoproteinfraktionierung aus 15% A. u. p_H 5,2—4,8; Erhitzen in 1/50 mol. Pyrophosphat bei p_H 7,5; Erhitzen in Ammoniumsulfat u. Fraktionieren zwischen Sättigung 0,75 u. Sättigung 0,875; Erwärmen in ammoniumsulfathaltigem A.; Säurefällung des Enzyms bei p_H 3,5 zur Abtrennung der Salze als Vorbereitung der Abtrennung der Nucleinsäuren mit Salmiridin. Die Kristallisation erfolgt aus 6 ml gesätt. Lsg. von Ammoniumsulfat bei Zusatz von 1/25 mol. Pyrophosphat unter schwach alkal. Reaktion. In diesem Gemisch suspendiert sind die Kristalle ohne Verlust an Wrkg. im Eisschrank haltbar. Fünftägige Dialyse gegen fließendes W. wird ohne Verlust an Wrkg. überstanden. Das dann erhaltene Prod. enthält: 53,92% C; 7,22% H; 16,96% N u. 0,312% S. Ein bei der Dialyse hartnäckig anhaftender Geh. von 0,21% P konnte durch viermaliges Waschen mit 0,7 mol. gesätt. Lsg. von Ammoniumsulfat, die 1/3 mol. ammoniakal. war, auf 0,001% vermindert werden. Wrkg. u. Quotient der Absorptionskoeffizienten bei 280 u. 260 μ wurden durch dieses Waschen nicht verändert. — Am Absorptionsspektr. ist bemerkenswert, daß die Bande bei 280 μ nicht halb so hoch ist wie die Norm. — Bei der quantitativen Best. von I muß berücksichtigt werden, daß bei zusammengesetztem Test der gemessene Umsatz der oxydierenden Gärungsrk. nicht gleich dem Umsatz der phosphatübertragenden Rk. ist. Dieser läßt sich bei Kenntnis der Gleichgewichtskonstanten der oxydierenden Gärungsrk. berechnen. — Die katalyt. Wrkg. des Fermentes in der Hin-Rk. der Gleichung (3) W_H = 320 000 Mole/(Min. 100 000 Ferment) ist achtmal größer als bei der Rückreaktion. Die letztere (Bldg. von Adenosindiphosphat u. Diphosphoglycerinsäure) wurde ebenfalls durch Kopplung mit der oxydierenden Rk. opt. verfolgt. Dabei wurde das Syst. durch Abfangen des Endprod. Phosphoglycerinaldehyd mit Cystein irreversibel gemacht. — Die Gleichgewichtskonstante der Rk. (3) beträgt 3×10^{-4} ; sie ist wenig abhängig vom p_H. — Neben der Rk. (3) findet bei der Gärung noch ein Phosphatkreislauf statt, an dem 3 weitere spezif. phosphatübertragende Rkk. sowie entsprechende Fermente beteiligt sind. Phosphobrenztraubensäure + Adenosinphosphat \rightleftharpoons Brenztraubensäure + Adenosintriphosphat (4), — nachgewiesen von NEGELEIN bzw. KUBOWITZ u. OTT. — Hexose-6-phosphat + Adenosintriphosphat \rightleftharpoons Hexosediphosphat + Adenosindiphosphat (5). Das Ferment für (5) ist ein Bestandteil des A-Proteins von NEGELEIN; es kann in einem dreifach zusammengesetzten opt. Test nachgewiesen werden. — Mit der gleichen Versuchsanordnung kann auch die katalyt. Wrkg. von Myosin nachgewiesen werden, welches die folgende Rk. katalysiert: Adenosintriphosphat = Adenosindiphosphat + Phosphorsäure. — Damit schließt sich der Gärungskreislauf. Vf. findet keinen Anhalt dafür, daß neben Adenosindiphosphat u. Adenosintriphosphat auch noch die Adenylsäure im engeren Gärungskreis eine Rolle spiele. (Biochim. biophysica Acta [Amsterdam] 1. 292—314. Juni 1947. Liebenberg, KWI f. Zellphysiologie.)

HESSÉ. 4270

S. Spiegelman, John M. Reiner und Ida Morgan, Der apoenzymatische Charakter der Adaptation an die Galaktosegärung. LEBEDEW-Extrakt aus Hefen (*S. cerevisiae*),

die an Galaktose (I) adaptiert wurden, vergären I, während Präpp. aus nichtadaptierten Zellen hierzu nicht in der Lage sind. Zur Klärung der Frage, ob die Adaptation mit der Bldg. der Apoenzyme (II) oder der Coenzyme (III) in Zusammenhang steht, wurden II u. III aus adaptierter u. nichtadaptierter Hefe hergestellt u. in allen möglichen Kombinationen untersucht. Die Fähigkeit zur I-Vergärung war stets mit den adaptierten II verknüpft. Die Veränderung, durch die eine Zelle zur I-Vergärung fähig wird, stellt demnach eine Modifikation der II-Komponente des Enzymsystems dar. (Arch. Biochemistry 13. 113—25. 1947. St. Louis, Mo., Washington Univ., School of Med., Dep. of Bacteriol., and Mallinckrodt Inst. of Radiol.) K. MAIER. 4270

Ernst Simon, *Untersuchungen über die Aceton-Butylalkoholgärung*. Mit *Clostridium acetobutylicum* u. Substraten, die sowohl nach der Anzahl der C-Atome wie auch nach der Gruppierung am 1. bzw. 6. C-Atom ausgewählt waren, wurden Gärverss. durchgeführt. Nur das Vorhandensein einer OH-Gruppe am C₆ scheint für die Bldg. von 3 C-Verbb. (I) notwendig zu sein. Außer *d*-Arabinose werden auch natürliche Pentosen zu I vergoren. Von den 3 C-Verbb. wird nur *Glycerin* verwertet. Die *cis*-Konfiguration ist nicht erforderlich. *Ameisensäure* ist nicht in den Gärungsverlauf verwickelt. — 29 Literaturzitate. (Arch. Biochemistry 14. 39—51. 1947. Rehovoth, Israel, Daniel Sieff Res. Inst.) LOCH. 4270

A. J. Kluyver und Ch. G. T. P. Schnellen, *Über die Vergärung von Kohlenoxyd durch reine Kulturen von Methanobakterien*. *Methanosarcina Barkerii* u. *Methanobacterium formicicum* vermögen aus CO u. H₂ Methan nach: $\text{CO} + 3\text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O}$ zu bilden. Doch scheint die erste Phase der Rk. nach $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2$ zu verlaufen, worauf das CO₂ zu CH₄ red. wird, denn auch ohne zugefügtes H₂ verläuft die Rk. im obigen Sinne. Das *Methanobacterium Omelianskii* ist nicht fähig, den ersten Schritt zu tun, kann jedoch CO₂ zu CH₄ mit Hilfe von H₂ reduzieren. (Arch. Biochemistry 14. 57—70. 1947. Delft, Techn. Hoogeschool, Labor. for Microbiol.) LOCH. 4270

Louise F. Potter und Elizabeth McCoy, *Die Vergärung von Pektin und Pektinsäure durch Clostridium felsineum*, Stamm Nr. 195. *Cl. felsineum* (18- bis 24-Std.-Kultur) vergärt in einem aus wss. Leberextrakt (2% Leber), KH₂PO₄, K₂HPO₄, MgSO₄, (NH₄)₂SO₄ u. Spuren FeSO₄ bestehenden Medium 2%ig. Suspensionen von Pektinsäure oder Pektin bei 37° innerhalb 24 Std. zu mehr als 80%. Es wurden p_H, titrierbare Azidität, VZ., Ca-Pektat, Ges.-Glakturonsäure (I) u. freie I bestimmt. (J. Bacteriol. 54. 36—37. Juli 1947. Madison, Univ. of Wisconsin, Dep. of Agricult. Bacteriol.) K. MAIER. 4270

Noel H. Gross und C. H. Werkman, *Isotopenverteilung von Acetylmethylcarbinol, das mittels Hefesaft entstanden ist*. Da noch Unklarheit über die biol. Bildungsweise von Acetylmethylcarbinol (Acetoin; I) herrscht, wird I durch Hefe aus ¹³CH₃¹³CHO in Ggw. von Brenztraubensäure hergestellt. Die Versuchsergebnisse zeigen, daß die Verteilung von ¹³C sich über alle vier C-Atome erstreckt. Allerdings ist die Aktivität der vier C-Atome unterschiedlich. Es wird eine Kondensation von Acetaldehyd u. Brenztraubensäure angenommen, ohne daß eine partielle Umwandlung von I zu einem symmetr. Mol. erfolgt. Daneben besteht aber auch noch die Möglichkeit einer anderen Bildungsweise von I. (Arch. Biochemistry 15. 125—31. 1947.) HEERDT. 4270

O. E. Nikkilä, *Zur Bildung von Diacetyl aus Brenztraubensäure mit Acetaldehyd und Acetoin als Zwischenprodukte bei bakteriellen Gärungen*. Bei der biol. Bldg. von Diacetyl (I), Acetoin (Acetylmethylcarbinol) (II) u. 2,3-Butylenglykol (III) tritt Brenztraubensäure (IV) als intermediäres Stoffwechselprod. auf, eine Ansicht, die als geklärt bezeichnet werden darf. Welches der Prodd. I—III jedoch prim. entsteht, um dann durch Oxydation oder Red. in die anderen überzugehen, bedarf noch der Klärung. Vf. untersucht nun die Bldg. von I, II u. III beim sog. Malzaromabakterium, das mittels der Carboxylase (V) aus IV Acetaldehyd (VI) bildet, u. bei Streptococcus paracitrovorus, der keine V enthält. Bei bakteriellen Gärungen entsteht II vor I u. III, II kann dann zu I oxydiert oder zu III reduziert werden. Die II-Bldg. wird durch VI-Zusatz zu den Gärlsgg. mit Glucose u. IV wesentlich gefördert. VI kann als Intermediärprod. bei der II-Synth. nur bei dem V enthaltenden Bakterium festgestellt werden. In Abwesenheit von Ca-Ionen im Gärsubstrat tritt keine Bldg. von I, II oder III auf. (Acta chem. scand. 1. 717—29. 1947. Helsinki, Finnland, Biochem. Inst., Labor. von Valio.) H. P. FIEDLER. 4270

Olavi E. Nikkilä, *Über den Bildungsmechanismus von Acetylmethylcarbinol bzw. Diacetyl bei bakteriellen Gärungen*. Es wurde die Bldg. von Acetoin (= Acetylmethylcarbinol, I), Diacetyl (II) u. 2,3-Butylenglykol (III) sowohl bei einem carboxylasehaltigen *Betacoccus*, dem sog. Malzaromabakterium (IV), als auch bei dem carboxylasefreien *Streptococcus paracitrovorus* (V) untersucht. IV wurde bei den Gärverss. außer als (zentrifugierte u. gewaschene) Suspension auch als (an Luft hergestelltes u. geruchloses) Trockenpräpp. u. als zellfreie Enzymflsg. verwendet, V wurde nur als Suspension ein-

gesetzt. **IV** wurde auf einem citronensäurehaltigen Molke-Pepton-Hefewasser-Nährboden, **V** auf einer Tomaten-Pepton-Nährflg. gezüchtet. Weitauß die meisten Verss. wurden mit **IV** ausgeführt. Das p_H -Optimum des Wachstums u. der Glucosevergärung von **IV** lag bei 6,2, das der C_4 -Körperbildung. (**I**, **II**, **III**) bei 5,2. — Zur **I**-Bldg. vermögen beide Bakterien Glucose (**VI**), Brenztraubensäure (**VII**) u. Citronensäure (**VIII**) zu verwerten; Acetaldehyd (**IX**) wird in dieser Richtung jedoch nur von **IV** umgesetzt. Die beste Quelle der C_4 -Verbb. ist **VII**. Bei **IV** ist **VIII** der **VI** als C_4 -Bildner überlegen, bei **V** ist es umgekehrt. Aus **VI** + **VIII** wird jedoch von beiden Organismen **I** reichlicher gebildet als aus den beiden Einzelsubstraten. Ca^{++} ist zur C_4 -Körper-Bldg. aus **VII** unbedingt erforderlich. In Phosphatpuffer werden höhere C_4 -Körper-Ausbeuten erzielt als in Acetatpuffer. — Zur Entscheidung der Frage nach dem primären C_4 -Körper wurde je ein aerober u. ein anaerober **VII**-Ansatz nach 2, 5, 12 u. 25 Std. analysiert. Nach 2 Std. war nur **I** nachweisbar, nach 5 Std. treten auch **II** u. **III** auf. Nach 25 Std. ist **III** aerob wie anaerob das Hauptprod., dann folgt **I** vor **II**. In gesonderten Verss. wurde der Übergang von **I** sowohl in **II** wie in **III** u. die Red. von **II** zu **I** u. **III** z. T. mit Enzymsgg. dargetan. — **IX**, zu Gärlsgg. mit **VI**, **VII** oder **VIII** als Substraten zugesetzt, fördert die **I**-Bldg. durch beide Bakterien bedeutend. Bei der Vergärung von **VIII** durch **IV** ließ sich mit $CaSO_3$ **IX** abfangen, dagegen gelang der **IX**-Nachweis in Gärlsgg. von **V** nicht. Alle Befunde sprechen dafür, daß **IV** ein Enzym besitzt, das den Zusammenschluß zweier **IX**-Moll. zu **I** katalysiert. **V** vermag nur **VII** zu **I** zu kondensieren, nicht **IX**; doch reagiert **IX** offenbar in diesem Falle mit nascerendem **IX**, wie die erhöhte **I**-Ausbeute zeigt. — Bei der Vergärung von **VI**, **VIII** u. **VI** + **VIII** werden aus **VIII** allein weitaus am meisten flüchtige Säuren gebildet: in den beiden anderen Fällen entsteht mehr Milchsäure. Zusatz von $CaSO_3$ zur **VI**-Gärung reduziert Essigsäure- u. A.-Bldg. — bei erhaltener Milchsäure-Bldg. — stark, was auf die Rolle des **IX** als Zwischenprod. auch der C_2 -Körper-Bldg. hinweist. (Suomalaisen Tiedekatemia Toimituksia [Ann. Acad. Sci. fennicae], Sarja AII. 1947. Nr. 27. 1—74. Biochem. Institut, Labor. d. Butterexportgenossenschaft Valio, Helsinki.)

FRANKE. 4270

E₃. Mikrobiologie. Bakteriologie. Immunologie.

B. de Lerma, *Spektrophotometrische Untersuchungen über das von photogenen Bakterien ausgesandte Licht*. 2. Mitt. (1. vgl. Atti Accad. naz. Lincei, Rend., Cl. Sci. fisiche, mat. natur. [8] 1. [1946.] 1343.) Bei beiden untersuchten Mikroorganismen besteht das Emissionsspektr. aus einer breiten Bande zwischen 4400 u. 5800 Å mit einem Maximum bei $\lambda = 5000 \text{ Å}$ ($\nu = 20\,000 \text{ cm}^{-1}$) mit einem Knickpunkt bei 5300 Å. Die Lage der Bande zwischen $18\,330$ u. $20\,300 \text{ cm}^{-1}$ stimmt gut mit der bei anderen Bakterien (Photobacterium, Photinus pyralis, Cypridina hilgendorffii usw.) beobachteten überein. Wahrscheinlich ist die Oxylumineszenzkr. der Leuchtbakterien bei den verschied. Arten dieselbe u. der gleichen Mol.-Struktur zuzuschreiben. Da es sich um einen Enzymprozeß intraorgan. Natur handelt, der an die Integrität der lebenden Struktur des Mikroorganismus gebunden ist, hält es Vf. für unwahrscheinlich, daß eine direkte chem. Unters. an aus dem Bakterienkörper extrahierbaren Stoffen zu einer Klärung der Frage führt, ob ein Zusammenhang mit den ähnlichen UV-Absorptionsspektren einiger Naphtho- u. Anthrachinonderivv. besteht. (Atti Accad. naz. Lincei, Rend., Cl. Sci. fisiche, mat. natur. [8] 2. 78—82. Jan. 1947.)

R. K. MÜLLER. 4300

F. Roland, *Vergleich von Brillantgrün-Agar-Agar (Kauffmann) mit Salmonella-Shigella-Agar-Agar*. Ein Vgl. vorgenannter Nährböden zeigte, daß Bacillen der *Salmonella*-Gruppe auf beiden Medien leicht isoliert werden können u. daß beide das Wachstum von *Proteus*-Bakterien hemmen. Hingegen wird die Entw. von *Dysenteriebakterien* nur auf Brillantgrün-Agar-Agar gehemmt. (Ann. Inst. Pasteur 73. 68—70. Jan. 1947. Inst. Pasteur, Serv. du Dr. Dumas.)

FINDEISEN. 4310

Élie Wollman jr., *Versuch einer Analyse über das Tryptophanbedürfnis von Mutanten von Escherichia coli, die gegen Bakteriophagen resistent sind*. Eine gewisse Anzahl von resistenten Stämmen gegen verschied. Bakteriophagen sind isoliert worden, die alle für ihre Entw. im synth. Milieu Tryptophan benötigen. Sie können sich auch bei Ggw. von Indol entwickeln. (Ann. Inst. Pasteur 73. 1082—88. Nov. 1947. Paris, Inst. Pasteur.)

KIMMERLE. 4310

M. A. Messinewa, *Entwicklung von Mikroorganismen auf Sapropel*. 2. Mitt. *Sapropel der Süßwasserseen als Nährsubstrat für die Entwicklung von Azotobacter*. (1. vgl. C. 1947. E. 1709.) Die Annahme, daß die Selbstkonservierung der *Sapropel* (**I**) eine Folge der Anhängung schädlicher Stoffwechselprod. der Bakterien ist, entspricht nicht der Tatsache. Es wurde die Entw. von *Azotobacter chroococcum* in **I** verschied. Süßwasserseen untersucht u. gefunden, daß in den meisten Fällen in **I** ausreichendes Nährmaterial enthalten ist. Nur die stark mineralisierten **I** behindern die Entw. des Azoto-

bacters wegen Mangels an energet. Nährmaterial. In anderen I kann der begrenzende Faktor im Mangel an Ca u. Phosphat liegen. Zusatz der ungenügend vorhandenen Nährstoffe oder Mineralbestandteile führte in allen Fällen zu kräftigem Wachstum. Daraus ist zu schließen, daß in allen untersuchten I keine Stoffe enthalten sind, die die Entw. des Azotobacters hemmen. (Микробиология [Microbiology] 16. 193—99. 1947. Moskau, Abt. f. Biol. Wiss. der Akad. der Wiss. der UdSSR, Saproelkommission.)

KUTSCHER. 4310

J. Pochon und Y. T. Tchan, *Untersuchung über die Kohlenstoffernährung von Azotobacter*. Unterss. über das Wachstum von Azotobacter bei einer Anzahl von Zuckern, Alkoholen u. Salzen organ. Säuren als C-Quelle führten auf Kieselgelplatten zu den von WINOGRADSKY (Ann. Inst. Pasteur 47. [1931.] 89) erhaltenen Ergebnissen. Hieraus kann jedoch nicht auf das Wachstum auf Erdplatten rückgeschlossen werden (l. c.), wie analoge Verss. auf Erdplatten nunmehr ergaben, bei denen nur Mannit, Glucose, Saccharose, Amidon, Äthanol u. Pyruvat die Entw. der Kulturen förderten, nicht aber Acetat, Lactat, Succinat, Oxalat u. Tartrat. Im Erdboden konnte daraufhin ein Inhibitor ermittelt werden, der die Aufnahme der Acylate verhindert. Seine Natur ist nicht bekannt, er kann mit W. extrahiert werden, ist thermolabil, wird durch Aktivkohle z. T. adsorbiert u. läßt sich aus wss. Lsg. durch alkoh. Fällung anreichern. Wird eine Kieselgelplatte mit einer wss. Lsg. des Inhibitors angesetzt, so können Butyrate nicht mehr u. Benzoate nur beschränkt als C-Quelle Verwendung finden. Aus den Verss. wird geschlossen, daß im Gegensatz zu den Angaben früherer Autoren Acetate u. Butyrate keine Energiequellen für Azotobacter sind. (Ann. Inst. Pasteur 73. 37—41. Jan. 1947. Garches, Inst. Pasteur.)

FINDEISEN. 4310

Willy Rosset, *Über eine Abart von Paratuberkelbacillen (Grassberger) in nährstoffarmer Kulturlösung*. Zum Studium des Merkmals der Säure-Alkohol-Resistenz der Tuberkelbacillen im bes. u. der Mycobakterien im allg., erwies sich eine Abart des GRASSBERGERschen Paratuberkelbacillus (I) als sehr geeignet. Die Kultur spaltete sich reversibel auf in einen Stamm „O“, der nicht Säure-Alkohol-resistent ist u. ein orangefarbenes Pigment bildet, u. in einen Stamm „B“, welcher farblos u. Säure-Alkohol-resistent ist. Auf einem extrem nährstoffarmen Substrat, das 0,1(%) NH_4 -Succinat, 0,02 Na_2HPO_4 , 0,01 $MgSO_4$ u. 0,01 KCl (auch fest mit 2% Agar) enthält, lassen sich die beiden Varietäten bis zur 5. („O“), bzw. 13. Passage („B“) kultivieren. Unter Fortlassung des Succinates gelang deren Kultur sogar bis zur 23. Passage bei 3wöchentlichen Überimpfungen. Die Kulturen entwickeln sich innerhalb 3—4 Tagen als zarte Schichten. Die „O“-Kultur bleibt immer gänzlich nicht-Säure-Alkohol-resistent, während die der „B“-Kultur von Passage zu Passage abnimmt. Auf einem LÖWENSTEIN-Substrat treten ihre charakterist. Merkmale oft wieder auf. Übrigens wachsen auf diesem extrem armen Nährboden von verschied. untersuchten Keimen (*Staphylokokken*, *Coli*, *Proteus* u. andere Saprophyten) nur *Actinomycceten*, ein weiterer Beweis für deren Verwandtschaft mit den Mycobakterien. Nur ein Zusatz der üblichen C-Quellen (nicht aber N-Verbb. u. weitere Mineralsalze) wirkt günstig auf die Entw. der I: Reichliche Vermehrung, stetige Erhöhung der Säure-Alkohol-Resistenz, Wachstum in Stäbchenform (auf dem verarmten Medium erscheinen sie mehr oder weniger als Kokken) u. Wiedergewinnung ihres Pigmentbildungsvermögens. (Ann. Inst. Pasteur 73. 228—34. März 1947.)

J. KEIL. 4310

Maurice Lemoigne, Madeleine Croson und Micheline Le Treis, *Die Hemmwirkung des Sauerstoffes auf die Verwertung des Nitratsstickstoffes bei einem strengen Aerobier, Bacillus megatherium*. *B. megatherium* vermag sich nur bei Sauerstoffzutritt in einem synthet. Medium mit Nitrat als einziger N-Quelle zu entwickeln; das Nitrat kann bei anaeroben Verhältnissen den freien O nicht ersetzen, wie etwa ein H-Acceptor. Andererseits wird die Entw. der Bakterienkultur auch völlig gehemmt, wenn sie einem O-Druck ausgesetzt ist, der 3mal so groß ist wie der der Luft. Die N-Assimilation ist unter dieser Bedingung nicht unterbunden, wenn der Kultur assimilierbarer organ. N geboten wird. Der erhöhte O-Druck übt eine geringere Hemmwirkg. bei Kulturen fortgeschrittener Entw. aus. (Ann. Inst. Pasteur 73. 207—14. März 1947. Paris.)

J. KEIL. 4310

I. Ss. Skalon, *Das Verhalten von Milchsäurebakterien gegenüber Kohlensäure*. Vf. untersuchte die Wrkg. von CO_2 auf das Wachstum u. die Säurebildg. von 2 *Streptobacterium plantarum*- u. 4 *Betabacterium*-Stämmen, die aus Roggensauerteig von Brotfabriken isoliert worden waren. Alle Bakterien benötigten unabhängig vom Kohlenhydratgeh. des Nährmediums, CO_2 , vor allem in der ersten Entwicklungsphase. Bei Zufuhr CO_2 -freier Luft betrug das Wachstum während der ersten 24 Std. nur 1,4—11% von dem in n. CO_2 -haltiger. Ebenso blieb bei der weiteren Entw. die maximale Zellenzahl in Gew. CO_2 -freier Luft niedriger als mit CO_2 . Zwischen gebildeter Bakterienmasse u. der Säurebildg. bestand eine gewisse Parallelität. Der pH -Verlauf war mit u. ohne CO_2 gleich.

Das Wachstum der Stämme auf Würzeagar betrug in CO₂-armer oder -freier Atmosphäre nur einen Bruchteil von dem in n. Luft. (Доклады Академии Наук СССР [Ber. Akad. Wiss. UdSSR.] [N. S.] 58. 1187—90. 21/11. 1947.) K. MAIER. 4310

E. G. Cooke und **C. N. Hinshelwood**, *Die Adaptierung von Bact. lactis aerogenes an Glycerin und verschiedene Kohlenhydrate*. Durch laufende Überimpfung konnte ein Stamm von *Bact. lactis aerogenes* an die Verwertung von *Glycerin* (I) als Kohlenstoffquelle adaptiert werden. Bei der Weiterzüchtung von I-adaptierten Kulturen in I-freier Nährlg. war das Verh. verschieden. Entweder ging das I-Verwertungsvermögen sehr rasch verloren bzw. hielt sich noch einige Zeit oder es hatte sich die Adaptation stabil ausgebildet, so daß die Fähigkeit zur I-Verwertung auch unter diesem Umstande erhalten blieb. Gleiche Resultate ergaben die Messungen der I-Dehydrogenaseaktivität nach dem THUNBERG-Test. — Bei Adaptierungsverss. an *Xylose*, *l*- u. *d*-*Arabinose* ergaben sich weniger charakterist. Adaptationsveränderungen. (Trans. Faraday Soc. 43. 733—42. Nov./Dez. 1947. Oxford, Univ., Phys. Chem. Labor.) IRRGANG. 4310

J. M. Pryce und **C. N. Hinshelwood**, *Die Adaptierung von Bact. lactis aerogenes an verschiedene Inhibitoren*. (Vgl. vorst. Ref.) *Bact. lactis aerogenes* wurde an *K-Tellurit*, *Propamidin*, *5-Aminoacridin* u. *2,7-Diaminoacridin* adaptiert u. die quantitativen Verhältnisse untersucht. (Trans. Faraday Soc. 43. 742—51. Nov./Dez. 1947.) IRRGANG. 4310

J. M. Pryce und **C. N. Hinshelwood**, *Die Stabilität der Adaptation von Bact. lactis aerogenes an Proflavin*. (Vgl. vorst. Ref.) Die Gewöhnung von *Bact. lactis aerogenes* an niedrige Konz. von *Proflavin* (I) (48—50 mg/Liter) erfolgt sehr rasch, geht jedoch in der Subkultur ohne I-Zugabe wieder verloren. Durch Anlegen von Subkulturen in I-haltiger Nährlg. können dauerhaft adaptierte Kulturen erhalten werden. Bei Gewöhnung an höhere I-Konz. (1540 mg/Liter) sind gleichartige Beobachtungen gemacht worden. Der Verlust des Adaptationsvermögens kann nicht als bloße Umkehrung des Adaptationsverlaufes angesehen werden. (Trans. Faraday Soc. 43. 752—57. Nov./Dez. 1947.) IRRGANG. 4310

A. M. James und **C. N. Hinshelwood**, *Einige weitere Untersuchungen zur Morphologie von Bact. lactis aerogenes*. (Vgl. vorst. Ref. u. C. 1948. I. 712.) In Ggw. von *m-Kresol* oder *Proflavin* verläuft das Wachstum von *Bact. lactis aerogenes* abnormal, was in der Länge der Ketten zum Ausdruck kommt. Die Abweichungen vom n. morpholog. Verh. werden durch Züchtungstemp. u. Salzgeh. beeinflusst. (Trans. Faraday Soc. 43. 758 bis 762. Nov./Dez. 1947.) IRRGANG. 4310

Egon Diezfelusy und **Hans v. Euler**, *Wachstum von E. coli in Nucleinsäuren und Nucleinsäure-Komponenten enthaltenden synthetischen Nährösungen*. Durch Verss. mit einem *Escherichia coli*-Stamm unter Verwendung des von IVANOVICS (C. 1943. II. 236) modifizierten Nährmediums von SAHUYN wurde gezeigt: *Ribo-* (I) u. *Desoxyribonucleinsäure* (II) beschleunigen das Wachstum der *E. coli*-Bakterien; I u. II erfordern zur gleichen Wrkg. ca. die 10fache Substanzmenge wie *Pantothensäure* u. *p-Aminobenzoensäure*. *Ribose* u. *Adenin* sind ohne Wrkg.; *Guanin* u. *Uracil*, sowie *Xanthin*, *Harnsäure* u. *Coffein* wirken wachstumsfördernd. Zusätze von Nucleinsäuren zur synthet. Nährlg. befriedigen das Phosphatbedürfnis von *E. coli*, wobei es unentschieden bleibt, ob die Nucleinsäuren als solche oder durch ihre abgespaltene PO₄-Gruppe wirken. (Ark. Kem., Mineralog. Geol., Ser. A 24. Nr. 38. 1—12. 1947. Stockholm, Univ., Inst. für organ.-chem. Forschung.) K. F. MÜLLER. 4310

M. L. McNaught und **J. A. B. Smith**, *Energiequellen für die Bakterien im Rumen des Rindes*. In Fortsetzung früherer, nicht zitierter Arbeiten wurde gefunden, daß von der Bakterienflora des Rinderpansens außer *Stärke*, *Dextrin*, *Maltose* u. *Glucose* allg. nur Verb. mit einer Aldehyd- oder potentiellen Aldehydgruppe genutzt werden. OH- u. COOH-Derivv. u. die niederen Fettsäuren erwiesen sich in diesem Sinne als wertlos. Die natürlich vorkommenden Pentosen *l*-(+)-*Arabinose* u. *d*-(+)-*Xylose* wurden genutzt, *d*-(—)-*Arabinose* nicht. (Biochem. J. 41. XLIII. 1947. Ayr, Hannah Dairy Res. Inst.) DEGNER. 4310

Judith Blass und **M. Macheboeuf**, *Untersuchungen über die Aminosäuren der Cholera-vibrionen. Anwendung der mikrochromatographischen Methode von Consden, Gordon und Martin*. 3. Mitt. Vff. berichten ihre während des Krieges (C. R. heb. Séances Acad. Sci. 221. [1945.] 189. 313 u. C. 1948. I. 1129) aufgestellte Hypothese über die Struktur zweier neuer in Cholera-Vibrionen aufgefunderer Aminosäuren. Neue, unter Anwendung der mikrochromatograph. Meth. von CONSDEN, GORDON u. MARTIN angestellte Unterss. bestätigen zwar das Vorhandensein einer unbekannteren Aminosäure, die chromatograph. zwischen *Glutamin-* u. *Asparaginsäure* erscheint, die Verunreinigung durch andere Aminosäuren ist aber so stark, daß noch keine Elementaranalyse möglich ist. (Bull. Soc. Chim. biol. 29. 903—04. Okt./Dez. 1947. Paris, Inst. Pasteur.) HANSON. 4315

André Lwoff und Alice Audureau, *Enzymatische Untersuchungen über die bakteriellen Mutationen*. 2. Mitt. Die Umwandlung der Dicarbonsäuren bei der Normalform und der „Succinat“-Mutante von *Moraxella lwoffii*. (1. vgl. C. 1946. II. 1817.) Die Normalform (N) des Bacteriums *M. lwoffii* var. *brevis*, die Bernstein- (I), Fumar- (II), Äpfel- (III) u. Oxalessigsäure (IV) nicht als Energie- u. C-Quelle verwerten kann, bildet durch Mutation eine S-Form („Succinat“), die sich in Ggw. von C₄-Dicarbonsäuren zu entwickeln vermag. N u. S bilden aus I, II u. l-III IV. N-Bakterien zeigen im Gegensatz zu S in Ggw. von C₄-Dicarbonsäuren prakt. keine Atmung. Die S-Form baut bei Abwesenheit von O₂ keine IV ab. 0,01 mol. Malonsäure (V), sowie I u. III, hemmen die Oxydation 0,001 mol. IV völlig. Atmung u. Wachstum der S-Form in Ggw. 0,01 mol. l-III wird durch 0,01 mol. V nicht gehemmt. Die Oxydation von III zu IV beträgt < 9% der Atmung der S-Zellen in Ggw. von III. III u. IV werden bei Verwertung als Energie- u. C-Quelle durch S-Zellen nicht auf den klass. Weg umgewandelt, sondern unterliegen einer oxydativen Decarboxylierung, die vermutlich mit einer Phosphorylierung gekoppelt ist. N- u. S-Form unterscheiden sich durch Ggw. oder Fehlen des spezif. Enzyms. (Ann. Inst. Pasteur 73. 517—54. Juni 1947. Paris, Inst. Pasteur, Serv. de Physiol. microbienne.) K. MATER. 4320

F. Challenger, *Biologische Methylierung*. Übersicht. An Hand von 104 Literaturhinweisen wird eine ausführliche Zusammenfassung gegeben, die in folgende Abschnitte eingeteilt ist: Alkylarsensäuren u. *S. brevicaulis* (I), Methylierung anorgan. Verb. von Se u. Te, Methylierungseigg. bestimmter Penicilliumarten, Sprengung der Disulfidbindung in Dialkyldisulfiden (II) durch I u. Methylierung der Alkyl-S-Gruppe, I u. II, Methylierung von anorgan. Sulfat durch *Schizophyllum commune*, Spaltung der C-S-Bindung durch Pilze, oxydative Demethylierung von N-Methylverb., Mechanismus der biol. Methylierung, Transmethylierung, DU VIGNEAUDS Verss. mit Isotopen, α -Ketonensäuren aus Derivv. von Cystein u. Methionin (III), Derivv. von III, Synth. von labilem Methyl im Körper, Methylsulfoniumverb. in natürlichen Produkten. (Annu. Rep. Progr. Chem. 43. 262—79. 1946, herausgeg. 1947.) R. KÖNIG. 4320

William D. Rosenfeld, *Anaerobe Oxydation von Kohlenwasserstoffen durch sulfatreduzierende Bakterien*. Durch sulfatreduzierende, anaerobe Bakterien werden aliph. KW-stoffe (Hexadecan u. Hexadecen) dehydriert u. abgebaut, wobei unlösl. Fettsäuren als Zwischenprod. entstehen. (J. Bacteriol. 54. 664—65. Nov. 1947. La Jolla, Calif., Univ., Inst. of Oceanography.) EBERLE. 4320

A.-R. Prévot und R. Saissac, *Untersuchungen über die Phenolproduktion durch anaerobe Bakterien*. Als Phenol-produzierende Anaerobier wurden gefunden: *Clostridium butyricum*, *Inflabilis teras*, *Aeuformis dubitatus* u. *Plectridium carnis*. *Clostridium corallinum* erzeugt p-Kresol. (Ann. Inst. Pasteur 73. 1125—29. Nov. 1947. Paris, Inst. Pasteur, Annexe de Garches.) KIMMERLE. 4320

Germaine Cohen-Bazire und Renée Saissac, *Hemmende Wirkung von α -ketoglutarischem Natrium auf die Ammoniakentwicklung in Kulturen von *Clostridium sporogenes**. Die hemmende Wrkg. von α -ketoglutarischem Na (I) auf die NH₃-Entw. in Kulturen von *Clostridium sporogenes* ist im Vgl. zu der Wrkg. von Glucose (II) sehr schwach u. genügt nicht zur Erklärung des Einfl. von II. 0,031 Mol I waren kaum wirksam u. 0,062 Mol I zeigten erst eine meßbare Wrkg., während 0,012 Mol II bereits deutlich hemmend wirkten u. die Wrkg. von II bei 0,031 Mol das Maximum erreichte. (Bull. Soc. Chim. biol. 29. 647—49. Juli/Sept. 1947. Garches, Inst. Pasteur, Serv. des Anaérobies, Labor. de Chim. bactér.) CARLS. 4320

Bention Nisman, Georges N. Cohen, Marcel Raynaud und Albert Jean Rosenberg, *Quantitative Untersuchung der Bedeutung von Brenztraubensäure und α -Ketoglutarensäure für die Hemmung der Ammoniakbildung aus Aminosäuren bei anaeroben Bakterien*. In Kulturen von *Clostridium sporogenes* (I) mit Na-l-(+)-Glutamat wurden zur totalen Hemmung der NH₃-Entw. (in 42 Std.) 10mal mehr Pyruvat (II) als Glutamat (III) benötigt, während die Mengen von II u. III in Ggw. von 1/150 000 Mol Na-Arsenit (IV) äquimol. waren. Bei der totalen Desaminierung von Glutaminsäure durch Suspensionen von *Clostridium saccharobutyricum* (V) (in 18 Std.) war die Hemmung der NH₃-Entw. durch II anaerob besser als aerob, während IV die aerobe Hemmung mehr begünstigte. α -Ketoglutarensäure verstärkt die Desaminierung durch V. In Ggw. von I-Suspensionen können Glucose u. daraus gebildete Brenztraubensäure aerob u. anaerob NH₃-Ionen fixieren. (Bull. Soc. Chim. biol. 29. 650—55. Juli/Sept. 1947. Garches, Inst. Pasteur, Serv. des Anaérobies, Labor. de Chim. bactérienne et Paris, Inst. de Biol. physico-chim.) CARLS. 4320

Georges N. Cohen, Marcel Raynaud, Germaine Cohen-Bazire und Bention Nisman, *Desaminierung einer Reihe von Aminosäuren durch Suspensionen von zwei strengen An-*

aerobern: Clostridium saccharobutyricum und Clostridium sporogenes. Zur Prüfung der desaminierenden Wrkg. von Clostridiales auf Aminosäuren (I) wurden je 2 cm³ 0,1 mol. I-Lsg. bzw. Suspension, 7 cm³ Phosphatpuffer-Lsg. (1/15 mol. pH 6,9) u. 1 cm³ Bakteriensuspension aerob u. anaerob 21 Std. bei 37° belassen, dann wurden Proben zur NH₃-Best. entnommen. Clostridium sporogenes desaminierte Arginin (II) stark, Alanin nicht, Glutaminsäure (III) sehr schwach. Serin (IV), Valin, Leucin, Isoleucin, Methionin, Histidin (V), Tryptophan u. Phenylalanin wurden nicht desaminiert. — Cl. saccharobutyricum (VI) desaminierte aerob u. anaerob von 18 I nur III, Asparaginsäure, IV, II, Tyrosin u. V, wobei V durch eine in VI vorkommende Histidinase abgebaut wurde. (Bull. Soc. Chim. biol. 29. 644—47. Juli/Sept. 1947. Garches, Inst. Pasteur, Serv. des Anaérobies, Labor. de Chim. bactér.) CARLS. 4320

R. Legroux und Jean Levaditi, *Die Herkunft des Histamins im Fleisch von Thunfischen, das zu einer Massenvergiftung geführt hatte.* Im Fleisch von Thunfischen läßt sich beim Verderb neben der Bakterien-Entw. ein Anstieg im Geh. an *Histamin* (I) von 0 auf 6 mg/g feststellen. Durch die Bakterienwucherung war der Anstieg an I bedingt. (C. R. Séances Soc. Biol. Filiales 141. 998—1000. Okt. 1947. Paris, Inst. Pasteur.) BAERTICH. 4320

Jacques Pochon und Yao-Tseng Tchan, *Untersuchungen über die biologischen Erscheinungen der Ammonifikation im Boden.* Ältere Unters. über ammonifizierende Bakterien gingen immer von der Reinisolierung der Bodenmikroorganismen aus u. betrafen deren Ammoniakbildungsvermögen in eiweißhaltigen Nährlösungen. Die neuere Meth. WINOGRADSKYS, welche im direkten Nachw. von Ammonifikanten in einem organ. N-Verbb. enthaltenden *Silicagel*-Nährboden besteht, führte zur entgegengesetzten Anschauung. Nur zwei Bakterienarten bewerkstelligen die Ammonifikation im Boden. Vff. kommen mit der neuen Meth. der direkten Mikroskopierung des Bodens von TCHAN zu Ergebnissen, die die beiden extremen Anschauungen in Einklang bringen. (Ann. Inst. Pasteur 73. 696—700. Juli 1947.) J. KEIL. 4320

J. Pochon, Y. T. Tchan, M.-A. Chalignac und R. Chalaust, *Untersuchungen über die biologischen Vorgänge bei der Ammonifikation im Boden.* 2. Mitt. *Die Ammonifikation und Humifikation sandiger Böden.* (Vgl. vorst. Ref.) Mit Hilfe der früher beschriebenen Meth. werden die Veränderungen im NH₃-Geh. eines Sandbodens, steril u. unsteril mit NH₃ belastet usw., während fortschreitender Humifizierung verfolgt. Die Versuchsergebnisse zeigen, daß umso weniger freies NH₃ gefunden wird, je weiter die Humifizierung fortgeschritten ist. Für die Praxis ergibt sich, daß zur Beschleunigung der Humifizierung sandiger Böden vor jeglicher N-Düngung der C-Geh. des Bodens erhöht werden muß. Dadurch können die erheblichen NH₃-Verluste an die Atmosphäre verhindert werden (42% beim Originalsandboden, 33% bei beginnender u. 0% bei fortgeschrittener Humifizierung). (Ann. Inst. Pasteur 73. 1118—21. Nov. 1947.) J. KEIL. 4320

Y. T. Tchan, *Untersuchung des Kohlenstoffstoffwechsels des Bodens durch direkte Mikroskopie.* (Vgl. vorst. Ref.) Nach der Meth. des Vf. ist es leicht, sich rasch über die Zus. u. Wirksamkeit der autochtonen Bodenflora ein Bild zu machen. Im Beispiel einer untersuchten Bodenprobe zeigt sich im Gemisch mit *Cellulose* der starke Cellulosezersetzer *Cytophaga*. Bei Stärkezusatz konnte in diesem Fall kein *Amylobacter* gefunden werden, jedoch wuchsen vor allem *Actinomyceten* (I). *Gummi arabicum* läßt in erster Linie I u. Pilze zur Entw. kommen. *Azotobacter*wachstum ist zu verzeichnen, wenn der Probe *Benzoessäure* zugesetzt wird. *Salicylsäure* gestattet die Entw. von Pilzen u. sehr zarter, kleiner Bacillen. *Campher*, in Dampfform appliziert, läßt ein rasches, üppiges Wachstum plumper, in Kolonien gruppiert Stäbchen zu. Pilze u. I treten hauptsächlich in dem Tannin-Boden-Gemisch auf. Bei Harzzusatz (zur Probe eines sandigen Kiefernwaldbodens) treten winzige Coccobacillen auf, die sich auf einem harzhaltigen Kieselsäurenährboden ziemlich leicht isolieren lassen. — Weitere Wuchsformen bei Alkoholen u. Fettsäuren: 1) *Na-Formiat*; sehr kurze Bakterien, fast Coccen, u. dünne, granuliert Stäbchen; nach längerer Beobachtungszeit reichlich Protozoen (Amöben). 2) *Na-Acetat*: Coccobacillen u. Pilze (keine Spirochäten u. Sporenbildner wie WINOGRADSKY gefunden hatte). 3) *Ca-* oder *Na-Butyrat*: *Azotobacter* (einziger Fall); die Probe stammte aus einer Ricinuspflanzung). 4) *Na-Propionat*: sehr kleine, manchmal bipolare Stäbchen. 5) *Na-Ricinoleat*: vornehmlich Pilze. 6) *Methylalkohol*: Coccobacillen mit Vakuolen. 7) *Äthanol*: bei N-reichen Böden treten Diplokokken auf, bei N-armen *Azotobacter*. (Ann. Inst. Pasteur 73. 1121—24. Nov. 1947.) J. KEIL. 4320

G. E. Turfitt, *Mikrobiologische Agentien beim Steroidabbau.* 2. Mitt. *Steroidausnützung durch die Bodenmikroflora.* (1. vgl. J. Bacteriol. 47. [1944.] 487.) In früheren Unters. des Vf. (l. c.) wurde festgestellt, daß der Cholesterinabbau in 1. Linie von

Proactinomyces-Arten vorgenommen wird. In Fortsetzung der Verss., die mit 6 verschied. *Proactinomyces*-Arten durchgeführt wurden, fanden nachfolgende Steroide Verwendung: *Stigmasterin*, β -*Sitosterin*, *Ergosterin*, *Coprasterin*, *Dihydrocholesterin*, *epi-Dihydrocholesterin*, *Cholesterinacetat*, *Coprasterinacetat*, *Cholesterylchlorid*, *Cholesterinacetatdibromid*, *Dicholesterinäther*, Δ^4 -*Cholestanon*, *Coprastanon*, *Androsteron*, *trans-Dehydroandrosteron*, *Progesteron*, *3-Oxy- Δ^5 -cholensäure*, *Cholsäure*, α -*Östradiol* u. *Östron*. Die Ergebnisse zeigen, daß nur mit Ausnahme der halogensubstituierten Steroide alle untersuchten Steroide von *Proactinomyces* angegriffen werden. Steroid-verb., in denen die C₁₇-Seitenkette fehlt oder modifiziert ist, können von bestimmten gramnegativen Bakterien im Stoffwechsel verarbeitet werden. Obwohl *Penicillium*-, *Aspergillus*- u. *Alternaria*-Kulturen in Steroidfl. längere Zeit am Leben erhalten werden, kommen sie doch als Organismen, die Steroide in der Natur abzubauen vermögen, nicht in Frage. (J. Bacteriol. 54. 557—62. Nov. 1947. Nottingham, England, Off. Forensic Sci. Labor.)

H. P. FIEDLER. 4320

M. W. Fedorow, *Der Einfluß von die Glykolyseprozesse unterdrückenden Stoffen auf die Bindung des atmosphärischen Stickstoffs durch Azotobacter*. (Vgl. C. 1947. 64.) Vf. untersuchte die Fixierung des N₂ durch *Azotobacter* in Anwesenheit der glykolyt. Gifte. *Monojodessigsäure* (I) hemmt die anaeroben Prozesse nicht. Ganz im Gegenteil — von 0,001 n. Konz. an hemmt sie die Intensität der O₂-Atmung. Die Fixierung des N₂ wurde um 25% erhöht. Diese ist also an die Zuckerspaltung nach dem Typ der alkoh. Gärung nicht gebunden. Sie kann auch durch unmittelbare Oxydation von Hexosen durch mol. O₂ verwirklicht werden. Die katalyt. Oberfläche, die an der Fixierung des N₂ beteiligt ist, wird durch die angewandten Dosen der I nicht inaktiviert. Zu gleicher Zeit wird die an Oxydationsprozessen der Atmung beteiligte katalyt. Oberfläche bis zu 30% inaktiviert. Eine direkte Abhängigkeit zwischen der Atmungsintensität u. der Intensität der N₂-Fixierung gibt es anscheinend nicht. So wird die Annahme wahrscheinlich, daß in Gegenwart der I die oxydativen Prozesse in der Zelle mit der Bldg. von ungesätt. Verb. vor sich gehen, deren Radikale die prim. Prodd. der Bindung des atmosphär. N₂ akzeptieren. Analoge Resultate erhielt Vf. mit Tribromessigsäure. Der Prozeß der N₂-Bindung ist höchstwahrscheinlich mit Carbonylgruppen u. nicht etwa mit H verbunden. Er geht wohl mit der Bldg. von NH₃ vor sich. NaF steigert demgegenüber die Intensität der oxydativen Prozesse. Erst in höheren Dosen wirkt es hemmend. Die gleiche Wrkg. übt es auch auf die Bindung des N₂ aus. (Доклады Академии Наук СССР [Ber. Akad. Wiss. UdSSR] [N. S.] 55. 263—66. 21/1. 1947. Moskau, Landw. Timirjasew-Akad.) DU MANS. 4320

S. A. Barinowa, *Einfluß von pH, Stickstoff, Phosphor und Schwefel auf die Entwicklung von Rhizopus nigricans und auf seine Säurebildungsaktivität*. *Rhizopus nigricans* wurde 4 Tage auf 60 cm³ Nährflsg. (0,3% (NH₄)₂SO₄, 0,066% KH₂PO₄, 0,033% MgSO₄·7H₂O, 0,003% FeCl₃, 0,005% ZnSO₄·7H₂O) im 150 cm³-Kölbchen unter Zusatz von 3 g sterilisierter Kreide gezogen, die Nährfl. abgegossen, 3mal mit 1%ig. NaCl gewaschen, 50 cm³ 10%ig. Glucoselsg. unter die Filmdecke gegossen u. 2 Tage damit stehengelassen. Dann wurde filtriert, das Filtrat zur Marke aufgefüllt u. gesondert analysiert, das Mycel gewaschen, bei 80° getrocknet u. gewogen. Die gebildete Fumarsäure (I) wurde nach BUTKEWITSCH-FEDEROW [1929] (vgl. BARINOWA 1941) mit KMnO₄ in der Kälte bestimmt. Der Pilz entwickelt sich besser, wenn CaCO₃ sofort bei der Aussaat zugefügt wird; bei 32° ist sein Wachstum um das 1 1/2-fache größer als bei 27°. Zn-Zusatz beschleunigt das Wachstum erheblich (ohne Zn 0,026, mit Zn 0,320 g in 4 Tagen). Steigerung der optimalen N-Dosis vermindert die Ausbeute an I bedeutend (der Pilz wächst rascher, seine Aktivität bzgl. I-Bldg. sinkt stark); Steigerung der P- u. S-Dosen bleibt ohne Wirkung. Bei Mangel an Nährstoffen fällt auch die Menge der gebildeten I, jedoch bleibt sie dem Gewicht der Pilzmasse proportional. Die Menge des gebildeten A. (bestimmt nach NICLUS) schwankte, sie zeigte keine erkennbare Gesetzmäßigkeit. Acetaldehyd (nach RIMINI), flüchtige Säuren (nach DUCLOS-FRED-PETERSON), Brenzweinsäure (mit Phenylhydrazin), Milchsäure (mit Guajacol-Thiophen) u. Äpfelsäure (mit Hg-Acetat nach DENIGES bestimmt) konnten nicht nachgewiesen werden. Die Verss. wurden in 2—3facher Wiederholung durchgeführt. (Микробиология [Microbiology] 16. 461—68. Nov./Dez. 1947. Moskau, Akad. d. Wiss. UdSSR., Inst. f. Mikrobiol.)

v. WILPERT. 4320

Ernest Borek und Heinrich Waelsch, *Optische Isomerie und stoffwechselhemmende Wirkung der Sulfozyde von Methionin*. In Fortführung früherer Unterss. über die Hemmung des *Glutaminsäure*-Stoffwechsels durch *Methioninsulfoxyd* (I) bei *Lactobacillus arabinosus* u. *casei* (C. 1946. II. 1459) prüften Vf. die Aktivität der isomeren Formen von I. Das durch Oxydation von L-*Methionin* (II) entstehende I war wirksamer als I von D-II, wobei auch ein Unterschied in der Wirksamkeit bezüglich der

sich aus der Asymmetrie des S-Atoms von I ergebenden diastereoisomeren Formen beobachtet wurde.

Versuche: *L-Methioninsulfoxyd* (I) u. *L-Allomethioninsulfoxyd*, aus *L-Methionin* (II) durch Peroxydoxydation u. Spaltung der Diastereoisomeren über die Pikrate; ersteres in 97%ig. Reinheit, $[\alpha]_D^{25} -67^{\circ}$ in W., letzteres in 91%ig. Reinheit, $[\alpha]_D^{25} 85^{\circ}$ in H₂O. — D-II, $[\alpha]_D^{30} -20^{\circ}$ in 0,2nHCl, aus S-Benzyl-D-homocystein, $[\alpha]_D^{30} -24,8^{\circ}$, in theoret. Ausbeute. (Arch. Biochemistry 14. 143—47. 1947. New York, State Psychiatric Inst. and Hosp., Dep. of Biochem., and Columbia Univ., Coll. of Physicians and Surgeons.)

V. PECHMANN. 4320

P. Corvazier und **H. R. Olivier**, *Untersuchung der gelatinelösenden Wirksamkeit der Filtrate von Bacillus subtilis*. Die Unters. erfolgt, um die gelatinelösende u. antibiot. Kraft der Kulturen von *B. subtilis* miteinander zu vergleichen, die Bedingungen für die Gelatinelsg. u. das Auftreten des gelatinelösenden Ferments als Funktion des bakteriellen Wachstums festzulegen. Gewisse Eigg. der Gelatine, wie Löslichkeit, Viscosität, Quellvermögen ändern sich mit dem p_H -Wert u. weisen Mindestwerte im isoelekt. Punkt der Gelatine auf. Das gelatinelösende Enzym zeigt für einen gegebenen p_H -Wert einen Höchstwert an Wirksamkeit; aus den in einer Zahlentafel zusammengestellten Werten, die die Abhängigkeit der gelatinelösenden Wrkg. vom p_H -Wert angeben, geht hervor, daß die vollständigste Verflüssigung bei p_H 8 erfolgt u. daß es sich um eine Bakterientryphase handelt. In eine Reihe von Hämolyserohren verteilt man 0,4 cm³ einer 15%ig. Lsg. von Gelatine in einer nicht beimpften Nährbrühe, gibt verd. oder unverd. Mengen Filtrat von Kulturen in Nährbrühe zu, füllt jedes Rohr mit nicht beimpfter Kultur Nährbrühe auf 2 cm³ auf, erwärmt die Rohre auf 40°, legt sie 10 Std. in den auf 37° erhitzten Wärmeschrank u. 2 Std. in den Eischrank. Als gelatinelösender Faktor gilt die Verdünnung des letzten Rohres, in dem eine vollständige Lsg. der Gelatine stattfindet. Um die Enzym- mit der Bakterienmenge in Beziehung zu bringen, wird die N₂-Abnahme der Lsg. als der anwesenden Menge Mikrobekörper annähernd proportional angesehen. Demgemäß wird in einem Schaubild der N₂-Geh. in Abhängigkeit von der Zeit aufgetragen. Es zeigt sich, daß der N₂ aus dem Filtrat 4 oder 6 Std. vor Auftreten des Schleiers zu verschwinden beginnt u. bis zur 30. oder 36. Std. einer rasch ansteigenden Kurve folgt, die waagrecht verläuft, sobald etwa die Hälfte des Gesamt-N₂ der Nährbrühe verbraucht ist u. dann abfällt. Die gelatinelösende Wirksamkeit beginnt nach 10 Std., steigt rasch an u. verläuft nach 30 oder 32 Std. waagrecht, um dann langsam zu fallen. Der Scheitel beider Kurven entspricht einem vollständig ausgebildeten Schleier; die Sporen treten erst in der 40. Std. auf. Der gelatinelösende Faktor im Maximum der Kurve ist nicht für alle Stämme gleich. (C. R. Séances Soc. Biol. Filiales 141. 384—86. April 1947.)

WESLY. 4320

Karl Bernhard und **Hans Albrecht**, *Stoffwechselprodukte des Mikroorganismus Phycomyces Blakesleeanus in glucosehaltiger Nährlösung und Untersuchungen über das Wachstum dieses Schimmelpilzes bei verschiedenen Stickstoffquellen*. *Phycomyces Blakesleeanus* wurde in einer Nährlsg. gezüchtet, die 50 g Glucose, 2 g *l*-Asparagin, 1 g Hefeextrakt, 0,5 g MgSO₄·7H₂O, 1,5 g KH₂PO₄ u. 50 g Aneurin in 1000 cm³ W. enthielt. Aus der von den Pilzen nach beendigtem Wachstum abgetrennten Nährlsg. wurden *Protocatechusäure* (I) u. *Gallussäure* (II) isoliert u. identifiziert; Ketosäuren oder Citronensäure konnten nicht nachgewiesen werden. Nach einer umfangreichen Zusammenstellung von Angaben der Literatur über das Wachstum des Pilzes in Abhängigkeit von verschied. N-Quellen werden eigene Unters. darüber in Tabellenform mitgeteilt, wie NH₄-Salze biolog. wichtiger Di- u. Tricarbonsäuren u. von Oxysäuren *l*-Asparaginsäure zu ersetzen vermögen. Als Kriterium diente das Trockengewicht der abgesaugten Kulturen. Geeignete dicarbonsaure NH₄-Salze waren (in abnehmender Reihenfolge): *Bernsteinsäure* (III), *Glutarsäure*, *Adipinsäure*, *Malonsäure*; ungeeignet *Citraconsäure*- u. *Oxalsäure*-NH₄-Salz. Wie die NH₄-Salze der III verhalten sich diejenigen der *Weinsäure*, *Äpfelsäure* u. *Fumarsäure*, nicht das der *Maleinsäure*. *Citronensaures* NH₄ wirkt besser als *trans-aconitsaures* NH₄. Die NH₄-Salze der *Essig-Propion*-, *Milch*- u. *Brenztraubensäure* sind untereinander gleichwertig.

Versuche: Nachweis u. Isolierung von I u. II: Nährlsg. (70 Liter) auf $1/20$ im Vakuum konz., angesäuert, mit Ae. extrahiert, Rückstand 9,64 g braune feste M., aus Ae.-Lsg. mit NaHCO₃ extrahiert. Die Behandlung eines Teiles der Ae.-Lsg. mit CH₂N₂ ergab einen Ester, Kp_{0,01} 100—120°, FeCl₃-Rk. negativ. Daraus durch Verseifung *3-Oxy-4-methoxybenzoesäure* (IV), C₈H₆O₄, nach Hochvakuumsublimation Kristalle aus Ae., F. u. Misch.-F. 246—247°. — Die Isolierung von *Protocatechusäure* (I) gelang nur in sehr geringer Menge; aus der Menge der erhaltenen IV wird auf 2 g/70 Liter Kulturlsg. geschlossen. — *Gallussäure* (II), C₇H₆O₅, aus 16,5 Liter Kulturfiltrat nach

Fällung mit Bleiacetat, Zers. des Nd. mit HCl, Extraktion der Lsg. mit Ae., Nadelchen aus W. (Aktivkohle), A. (Aktivkohle), Methanol, Chlf., F. u. Misch.-F. 235—240° (Zers.) (2 g). — 3.4.5-Trimethoxybenzoesäure, C₁₁H₁₂O₅, aus II mit (CH₃)₂SO₄ in NaOH, Kristalle aus W., nach Sublimation bei 130—138°/12 mm Kristalle aus W., dann Ae., F. 167—168°. — II-Phenacylester, Kristalle aus 85%ig. A., F. 196—198° (korr.). (Helv. chim. Acta 30. 627—32. 15/3. 1947. Zürich, Physiol.-Chem. Inst.) OFFE. 4320

Ernest Beerstecher jr. und William Shive, Bestimmung biochemischer Umwandlungen durch Wachstumsbeschränkung wegen kompetitiver Hemmung durch analoge Stoffwechselprodukte. 5. Mitt. Verhinderung der Tyrosinsynthese durch β-2-Thienylalanin. (4. vgl. RAVEL u. SHIVE, C. 1946. II. 1458.) Das Wachstum von *Escherichia coli* wird durch DL-β-2-Thienylalanin (I) wegen seiner Toxizität gehemmt. Durch Zusatz von L-Tyrosin (II) kann die Toxizität von I vollständig aufgehoben werden. Andererseits wird der wachstumsfördernde Einfl. von DL-Phenylalanin (III) durch I zurückgedrängt. Auch β-Oxyphenylalanin (IV) übt auf *Esch. coli* tox. Wrkgg. aus, die durch III kompetitiv verhindert werden können, wohingegen II in diesem Falle völlig unwirksam ist. Daraus ist zu schließen, daß I ein Enzymsyst. hemmt, welches III in II umwandelt, IV dagegen ein Enzym hemmt, welches III in einen zweiten Metaboliten umwandelt. Wäre das erste Enzymsyst. reversibel, so müßte die durch IV verursachte Wachstumshemmung durch II aufgehoben werden können. Da Phenylbrenztraubensäure keine der tox. Wrkgg. von I oder IV aufheben kann, geht die Oxydation von III zu II nicht über die Ketosäure, sondern direkt vor sich. (J. biol. Chemistry 167. 49—52. 1947. Austin, Univ. of Texas, Clayton Biochem. Inst. and Dep. of Chem.) LOCH. 4320

J.-G. Marchal, A. Dupaix-Lasseur und G. François, Beobachtungen über die Pigmentbildung der dissoziierten Typen von *Bacillus roseus fluorescens*, n. sp. J.-G. Marchal 1937. 3. Mitt. Die farbstoffbildenden Bakterien benötigen zur Pigmentproduktion bestimmte Nahrungsstoffe. Die 3 dissoziierten Typen S, Ra u. Rb des neu aufgefundenen Bakteriums *B. roseus fluorescens* konnten durch Züchtung auf dem von PH. LASSEUR vorgeschlagenen Nährmedium L₂ unter Änderung der Konz. organ. u. anorgan. Komponenten desselben, sowie des p_H-Wertes differenziert werden. Bei p_H > 5,7 zeigt Typ S gesteigerte Fluoreszenz, während der rosa violette Farbstoff (I) abnimmt u. die Entw. nachläßt (dickes, weißes Häutchen). Unter gleichen Bedingungen zeigt Typ Ra eine gesteigerte Fluoreszenz, die jedoch der des S-Typs nicht gleichkommt, u. maximales Wachstum bei p_H ca. 6. I ist bei p_H 5,7 intensiv u. findet sich stärker am Boden des Röhrchens. Die schärfsten Differenzierungen geben für das Wachstum ungünstige Nährlösungen. Typ S u. Ra zeigen in MgSO₄-freier Nährlsg. L₁ keinerlei Fluoreszenz. Die I-Bldg. erfordert > 2 mg% MgSO₄. Mit zunehmenden MgSO₄-Konz. nehmen die S-Kulturen infolge Überlagerung von I u. des fluoreszierenden Farbstoffs einen ziegelroten Ton an, der bei der Ra-Form fehlt. Letztere fluoresziert schwächer u. bildet intensiv gefärbten I. Ersatz der Glucose in L₂ durch Fructose (II) steigert lediglich bei Ra die I-Bldg., während S nur ein orangefarbenes Pigment erzeugt. Das Wachstum beider Typen wird dagegen nicht beeinflusst. (Trav. Lab. Microbiol. Fac. Pharmac. Nancy 15. 23—35. 1946/47.) K. MAIER. 4320

R. Y. Stanier, Simultane Adaptation: Eine neue Technik zur Untersuchung von Abbauwegen des Stoffwechsels. Die Meth. nach KARSTRÖM verlangt enzymat. adaptionsfähige Mikroorganismen u. beruht darauf, daß diese alle intermediären Abbauprodukte eines Stoffes unverzögert abzubauen vermögen, wenn sie auf dem betreffenden Stoffe als Kohlenstoffquelle gezüchtet wurden. Substanzen, auf denen sie nicht wachsen können, liegen daher nicht auf dem Abbauewege ihrer ursprünglichen Nährsubstanz. Untersucht wurden *Pseudomonas fluorescens* Stamm A 3.12, Nährlsg.: NH₄NO₃ 0,1%, K₂HPO₄ 0,1%, MgSO₄ 0,05%, Agar 1,5%, spec. Kohlenstoffquelle 0,1—0,25%. Züchtung bei 30°, p_H 7,0—7,2, Ernte nach 20—45 Std. durch Suspendieren in mol./60 Phosphatpufferlsg., Zentrifugieren u. neues Suspendieren im Puffer (p_H 7,0). Das Wachstum wurde durch den O₂-Verbrauch in einem WARBURG-App. bei 30° in Luft mit je 2 cm³ Zellsuspension u. 0,2 cm³ des 0,01 mol. Substrats gemessen. In der Reihe Phenyllessigsäure (I), Mandelsäure (II), Benzaldehyd (III), Benzoesäure (IV), p-Oxybenzoesäure (V) ergaben sich 3 voneinander unabhängige Abbauewege: I—?, II—III—IV—?, V—? Das Resultat gilt zunächst für den betreffenden Mikroorganismus, die Meth. ist anwendbar bei nichtflüchtigen Verbindungen. (J. Bacteriol. 54. 339—48. Sept. 1947. Bloomington, Ind., Univ., Dep. of Bacteriol.) DU MONT. 4320

Filippo Dentice di Accadia, Produktion von Acetylmethylcarbinol und 2.3-Butylenglykol durch *Bacillus cereus*. Die Unterss. ergaben, daß *Bacillus cereus* stets Acetylmethylcarbinol produziert, wobei auch häufig 2.3-Butylenglykol entsteht. (Ann. Inst. Pasteur 73. 1114—16. Nov. 1947. Paris, Inst. Pasteur, Serv. de Ferment.)

Luz Baens-Arcega und Flaviano M. Yenko, *Einige die Dextranproduktion aus Rohrzucker mittels Leuconostoc dextranicum beeinflussende Faktoren.* *Leuconostoc dextranicum* (*Betacoccus arabinosaceus hämolyticus Kluyver*) bildete in einem Medium mit 10% Saccharose, je 0,1% Pepton, Na_2HPO_4 , KCl u. 0,013% Na_2CO_3 sowie 5 ml 50%ig. Melasse/800 ml (pH 7,30—7,70) bei 27° binnen 2 Tagen Dextran in theoret. Ausbeute. Bei höherer Temp. (30°) lag die Ausbeute niedriger, bei niedrigerer Temp. (10°) war die Bldg. langsamer. 1 bis 7 Tage alte Impflsgg. sind zur Erzielung theoret. Ausbeuten befähigt. Nachlassende Mikroorganismen können auf festem Medium aktiviert werden. Wenn die Kulturen nur 2 Tage alt werden, können sie fortlaufend auf fl. Medien überimpft werden. Leitungswasser erwies sich wegen seines Ca- u. Mg-Geh. günstiger als dest. Wasser. Die Mikroorganismen hatten $0,9 \mu \varnothing$ u. waren von $2,6 \times 3,5 \mu$ großen ovalen Kapseln umgeben. — 4 Mikrophotographien, 7 Tabellen. (*Philippine J. Sci.* 77. 39—54. Mai 1947. Manila, Bureau of Sci.) WILLENBERG. 4320

H. Mellwain, J. A. Roper und D. E. Hughes, *Bestimmung von Glutamin in Mengen von einigen Millimikrogramm-Molekülen und ein Beweis dafür, daß Hemmung der Glutaminsynthese bei Streptokokken von Hemmung ihres Wachstums begleitet ist.* Über eine ähnliche Beobachtung, wie sie BOREK u. Mitarbeiter (C. 1946. II. 605) u. WAELSCH u. Mitarbeiter (C. 1946. II. 1459) bzgl. der Hemmung des Wachstums von Lactobacillen auf NH_4 -Glutamat (I) enthaltendem Nährboden (nicht aber auf Glutamin (II) enthaltendem) durch α -Amino- γ -methylsulfonylbuttersäure (III) machten, wird berichtet. Das Wachstum hämolyt. Streptokokken in Ggw. von III läßt sich zur photometr. Best. von 5—40 μMol II benutzen. Mittels dieses Verf. ließ sich feststellen, daß eine nicht in Vermehrung begriffene Suspension solcher Streptokokken, die auf I-haltigem Nährboden wachsen, II synthetisieren, während bei solchen, die II-Zusatz brauchen, keine Synth. stattfindet. Die wachstumshemmende Wrkg. von III geht mit einer Hemmung der II-Synth. einher. Diese sank z. B. bei *Streptococcus faecalis* bei Ggw. von 0,025 Mol III neben 0,0028 Mol I u. 0,0167 Mol Glucose auf 50% der Menge ohne III. (*Biochem. J.* 41. Nr. 3. XLIII. 1947. Sheffield, Univ.)

DEGNER. 4320

Ernest Aleksander Sym, *Der Stoffwechsel der Tuberkelbacillen.* In einem luftdicht verschließbaren, aber Probeentnahmen zulassenden 5-Literkolben wurden Tuberkelbacillen (Tbc. B.) der Typen humanus, bovinus u. BCG auf 200 cm^3 synthet. Nährboden [Glycerin 4 (%), Asparagin 0,8, Acid. citric. 0,2, KH_2PO_4 0,05, MgSO_4 0,05, Ammon. ferr. citr. 0,005; pH 7,2] gezüchtet. Bei den Hauptvers. bestand die Atmosphäre im Kolben aus 40—50% O_2 u. 50—60% N_2 . Quantitative Analysen des Nährbodens, der Atmosphäre u. der Bakterienmasse umfaßten die einzelnen Nährbodenbestandteile C, N, O, H, anorgan. Substanzen (summar. als Asche), sowie Fett-, Phosphatid- u. Polysaccharid-Geh. der Bakterien u. wurden mindestens zweimal bei jedem Vers. vorgenommen. Wichtigste Ergebnisse: 1.) Beim Wachstum der Tbc. B. (humanus u. bovinus) erscheinen im Nährboden kleine organ. Abbauprod., die organ. Bestandteile des Nährbodens werden oxydiert zu CO_2 u. H_2O . Glycerin ist die wichtigste C-Quelle für den Bakterienaufbau, weniger Asparagin u. Citronensäure. Für die innere Atmung ist der C-Verbrauch mindestens so groß wie für den Aufbau der Bakterien. Die bei der Glycerinverwertung von wachsenden Organismen abgegebene Wassermenge (zu 73% vom Atmungsprozeß herrührend) ist $1\frac{1}{2}$ mal größer als die Gewichtszunahme trockener Leibsubstanz, bei deren Aufbau Acrolein als Zwischenprod. des Glycerins auftritt. Der Bakterien-N u. Ammoniak stammen aus Asparagin. Asparaginase ist zellgebunden. Beim BCG. dagegen Abgabe von Abbauprod. (Oxalsäure, Bernstein-, Äpfelsäure, Milchsäure) an das Substrat. BCG-Stoffwechsel wesentlich lebhafter, z. B. CO_2 -Bldg. doppelt so groß, Glycerinabbau um 20%, Asparaginabbau um 50% stärker als beim Tbc. B. humanus. BCG hat fermentative Fähigkeit, Tbc. B. humanus nicht. 2.) Im Hungerzustand bei O_2 -Zutritt keine Autolyse, kein Absterben der Bazillen, Atmung durch Verwertung der Reservestoffe (Fette, Polysaccharide) aufrechterhalten, dadurch Gewichtsabnahme der Bakterien-Masse. Leibesprotein u. Phosphatide werden möglichst geschont. Zugabe von Asparagin allein verändert Hungerzustand nicht, kleine Mengen (0,6%) Glycerin bewirken Ausnutzung des Asparagins. Glycerin oder Glucose ohne Asparagin bewirkt bereits Erhöhung des Bakterien-Gewichts. 3.) Im Hungerzustand unter anaeroben Verhältnissen rasches Absterben u. Autolyse der Tbc. Bakterien. Glycerin wird anaerob nicht angegriffen, Glukose allein wird zu Milchsäure, A. u. Acetaldehyd abgebaut, Asparagin allein der Desaminierung infolge erhöhter Aktivität der Asparaginase unterworfen. (*Med. doświadczalna społeczna* 25. 3—33. 1946. 295—353. 1947. Warszawa, Staatl. Inst. f. Hyg., Chem. Abt.)

FISCHODER. 4320

Jackson W. Foster, *Einige Betrachtungen über den Stoffwechsel von Schimmelpilzen*. Vf. behandelt die unterschiedlichen chem. Leistungen von morpholog. nicht unterscheidbaren Stämmen u. deren Ursachen, wie Einfl. von Spurenelementen u. Überfluß oder Mangel an dargebotenen Nährstoffen. Erklärungen für den Mechanismus des Stoffwechsels werden gegeben. (Bacteriol. Rev. 11. 167—88. Sept. 1947.)

EBERLE. 4320

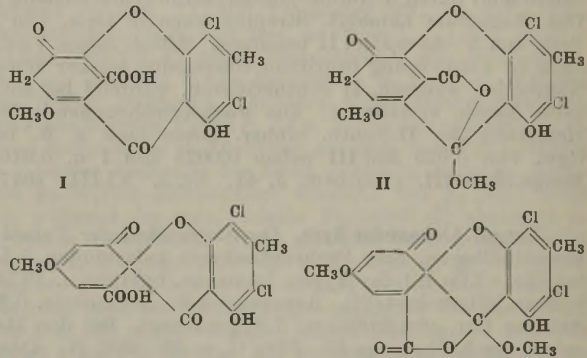
L. Sieffert, R. Simond, Bouchardy und A. Mirimanoff, *Einfluß von Pilzen auf die Oxydation wäßriger Ascorbinsäurelösungen*. Wird eine 0,05%ig. wasser. Lsg. von Ascorbinsäure (I) in Ggw. einer JAAG-Nährlsg. mit Sporen von *Aspergillus niger* bzw. *Penicillium glaucum* beimpft, wird die sonst zu beobachtende Oxydation der I wesentlich herabgesetzt. Diese oxydationsschützende Wrkg. ist nicht spezif., sie wird von einem oder mehreren Stoffen, die die Pilze erzeugen, ausgeübt, auf keinen Fall handelt es sich hierbei um von den Pilzen erzeugte I oder um eine Aufzehrung des in dem Milieu befindlichen O₂. Aus den Verss. geht weiter hervor, daß die Bldg. des Antioxydans mit der Sporenbldg. in Zusammenhang steht. Über die Natur des Stoffes können noch keine Angaben gemacht werden. (Pharmac. Acta Helvetiae 22. 57—72. 28/2. 1947. Genève, Univ., Labor. de Pharm. galénique.)

H. P. FIEDLER. 4320

C. T. Calam, P. W. Clutterbuck, A. E. Oxford und H. Raistrick, *Untersuchungen über die Biochemie von Mikroorganismen*. 74. Mitt. Die Molekülstruktur von Geodin und

Erddin, zwei chlorhaltigen Stoffwechselprodukten von *Aspergillus Terreus* Thom. Teil 3. Mögliche Strukturformeln für Geodin und Erddin. (Vgl. C. 1945. I. 425.) Für Erddin (I) u. Geodin (II) (I-Methylpseudoester) werden nebenst. Strukturformeln vorgeschlagen. (Biochem. J. 41. 458—62. 1947. London, Univ., School of Hyg. and Tropic. Med.)

IRRGANG. 4320



Herschel K. Mitchell und Carl Niemann, *Die rivalisierende Stoffwechsellagerung von α -Aminosäuren durch ihre halogenierten Derivate*. Die Verbb. werden an einem wilden Typ von *Neurospora Crassa* 8815—3a getestet, indem die Konz. festgestellt wird, bei der das Wachstum in Agarröhrchen mit einer bestimmten Minimallsg. um 50% gehemmt ist. Daraus wird das Verhältnis Moll. Hemmstoff zu Moll. Aminosäure berechnet. Es ist bei 3-Fluor-*dl*-phenylalanin (I): 1,2; bei 3-Fluor-*dl*-tyrosin (II): 10,5; bei 3-Fluor-*l*-tyrosin (III): 6,8 u. bei 3-Fluor-*d*-tyrosin (IV): 18,5; bei ähnlichen Chlor-, Brom- oder Jod-Verbb. liegt es bei 150. — Die substituierte *l*-Form ist also wirksamer; aber nur IV, nicht II u. III bilden reichlich dunkelbraunes Pigment. I hemmt Mischkulturen von Hefen u. Bakterien viel stärker als Sulfathiazole. (J. Amer. chem. Soc. 69. 1232. Mai 1947. Pasadena, W. G. Kerckhoff Labor. of the biolog. Sci. and Gates and Crelling Laboratories of Chem., California Inst.)

KLINGMÜLLER. 4320

J.-G. Marchal, *Untersuchung der Wirkung der ultravioletten Strahlen auf die Bakterien (neue Technik)*. Nach einem Überblick über die biol., chem. u. physikal. Wrkgg. der UV-Bestrahlung von Bakterien auf Grund zahlreicher Arbeiten verschied. Autoren wird über Bestrahlungsverss. mit der HANAUER Quarzlampe mit *B. pyocyaneus erythrogenes* (A) u. *B. lactis niger* Gorini-Kulturen (Einzellkulturen) berichtet. Schwache Dosen UV-Strahlung (I) beschleunigten die Keimvermehrung u. stimulierten die Vermehrung solcher Zellen, die bereits am Ende ihrer Entw. angelangt waren. Sehr schwache I war auf das Wachstum ohne Wrkg., rief jedoch vorübergehend eine Atmungssteigerung hervor. Hohe Dosen bewirkten Hemmung der Zellteilung. Die Vermehrungsfähigkeit der Keime gehört zu deren Funktionen, die zuerst bei ausreichender Einw. von I verlorengeht, während die Beweglichkeit noch erhalten bleibt. Bei Bestrahlung verschied. alter Kulturen zeigten 49-Std.-Kulturen gegenüber 44std. eine stärkere Weiterentwicklung. Die hemmende I-Wrkg. beruht auf Einw. von I auf die Bakterienzellen selbst u. nicht auf einer Veränderung des bestrahlten Nährmediums. Die hemmende Wrkg. mehrfach unterbrochener Bestrahlung auf die Vermehrung war bei A unter den Versuchsbedingungen schwächer als die einer einmaligen. Eine bestrahlte

Kultur entwickelte sich bei der 2. Passage nach erneuter Bestrahlung schwächer u. bei der 3. nach Bestrahlung nicht mehr. Gleichzeitig waren morpholog. Veränderungen zu beobachten. (Trav. Lab. Microbiol. Fac. Pharmac. Nancy 15. 60—77. 1946/47.)

K. MAIER. 4330

O. Valdes Ornelas und J. H. Treviño Salinas, *Wirkung des Alauns auf Brucella-suspensionen*. Unters. der präcipitierenden Wrkg. einiger Al-Salzlsgg. u. solcher anderer dreiwertigen Metalle wie $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{FeNH}_4(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ auf sensibilierte Suspensionen von *Brucella abortus*, (verschied. Stämme) *Br. suis*, *Br. melitensis* u. der bactericiden Wrkg. von Kalialaun bei einer derartigen Präzipitation. (An. Escuela nac. Ci. biol. 4. 353—70. 15/8. 1947. Mexico, Esc. Nac. de Cienc. Biol., Lab. de Bact. e Imm.)

KUNZMANN. 4330

Pietro Benigno und Renato Santi, *Quantitative Untersuchungen über die antibakterielle Wirkung des Quecksilbers*. 3. Mitt. *Bindung des Mercurochroms und des Metafens an die Keime*. (2. vgl. C. 1946. II. 888; 4. vgl. C. 1947. E. 1323.) *Mercurochrom u. Metaphen*, je in verschied. Konz., zeigten eine bactericide Wrkg., die nicht von der Konz. der Hg-Ionen abhängig ist, sondern Beziehungen zu der Haftfähigkeit der Präpp. an die Keime erkennen läßt. (Ric. sci. Ricostruzione 17. 29—31. Jan. 1947. Padova, Centro di studio per la chemioterapia.)

P. G. SCHEURLN. 4330

Charles M. Weiss, *Vergleichende Untersuchungen zur Widerstandsfähigkeit einiger Fäulniserreger gegen Kupfer und Quecksilber*. An einigen Beispielen wird die unterschiedliche Empfindlichkeit gewisser Fäulniserreger gegen Cu- u. Hg-haltige fäulnisverhindernde Farben gezeigt. So waren z. B. *Polysiphonia* sp. u. *Balanus amphitrite* gegenüber Cu- u. Hg-haltigen Farben relativ am widerstandsfähigsten, während *Watersipora cucullata* etwas weniger empfindlich gegen Cu aber wesentlich empfindlicher gegen Hg als die vorerwähnten beiden Formen war. *Balanus improvisus*, *Hydroides parvus*, *Bugula neritina*, *Anomia* sp. u. *Enteromorpha* sp. zeigten die geringste Widerstandsfähigkeit. (Biol. Bull. 93. 56—63. Aug. 1947. Woods Hole, Mass., Woods Hole Oceanographic Inst.)

SIEVERS. 4330

Otto Rahn und William P. van Eseltine, *Quaternäre Ammoniumverbindungen*. Übersicht. Konst. u. germicide Wrkg., Toxizität, Bakteriostase, Letalwrkg., die germicide Wirksamkeit beeinflussende Faktoren (Adsorption, Fett, Eiweiß, pH , Temp., bakterielles Wirkungsspektr., Wirkungspotenzierung, Best. der baktericiden Wirksamkeit, Anwendungen). — 153 Literaturzitate. (Annu. Rev. Microbiol. 1. 173—92. 1947. Ithaca, New York, State Coll. of Agric., Cornell Univ., Labor. of Bacteriol.)

K. MAIER. 4330

A. T. Fuller, *Über die antibakterielle Wirkung einiger aromatischer Amine, Amidine, Amidoxime, Guanidine und Diguandine*. Testorganismen: *Strep. pyogenes*, *Staph. aureus*, *Cl. welchii*, *Esch. coli*, *Proteus vulgaris*. Testsubstanzen: *Benzamidin(I)-Deriv.*: 1.) I, 2.) m-Cl-, 3.) p-Cl-, 4.) p-Br-, 5.) m- NO_2 -, 6.) p- NO_2 -, 7.) m- NH_2 -, 8.) p- NH_2 -, 9.) p- CH_3 -, 10.) p-OH-, 11.) p-OCH₃-, 12.) p-OC₂H₅-, 13.) 4,5- C_2H_5 -, 14.) p-CONH₂-, 15.) m- SO_2NH_2 -, 16.) p- SO_2NH_2 -, 17.) p- $\text{CH}_2\text{SO}_2\text{NH}_2$ -, 18.) 3-NH₂-4-OH-I, 19.) *Phenylacetamidin(II)*, 20.) p- NO_2 -, 21.) p- SO_2NH_2 -II, 22. α -Phenylbutyramidin. — *p-Sulfonamidobenzamidin(III)-Deriv.*: a) Substitution in der SO_2NH_2 -Gruppe: 16.) III, 23.) - SO_2NHCH_3 -, 24.) - $\text{SO}_2\text{NHC}_6\text{H}_5$ -, 25.) - $\text{SO}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2$ -, 26.) - $\text{SO}_2\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ -, 27.) - SO_2NHC -

(-NH)NH₂-, 28.) - $\text{SO}_2\text{NHCH}_2\text{C}(\text{NH})\text{NH}_2$ -, 29.) - $\text{SO}_2\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})_2$ -, 30.) $\text{SO}_2\text{N} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ -, 31.) - $\text{SO}_2\text{N} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_2\text{CH}_2$ -, 32.) - $\text{SO}_2\text{NHC}_6\text{H}_5$ -, 33.) - $\text{SO}_2\text{NHC}_6\text{H}_4$ -C(-NH)NH₂-, 34.) - $\text{SO}_2\text{NHC}_6\text{H}_4 \cdot \text{SO}_2\text{NH}_2$ -, 35.) - $\text{SO}_2\text{NHC}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2$ -, 36.) - $\text{SO}_2\text{NH} \cdot \text{C} \cdot \text{N} \cdot \text{CH} \cdot \text{CH} \cdot \text{CH} \cdot \text{CH} \cdot \text{CH}$ -, 37.) - $\text{SO}_2 \cdot \text{NHC} \cdot \text{N} \cdot \text{CH} \cdot \text{CH} \cdot \text{S}$ -, 38.) - $\text{SO}_2\text{NH} \cdot \text{C} \cdot \text{N} \cdot \text{C}(\text{CH}_3) \cdot \text{CH} \cdot \text{C}(\text{CH}_3) \cdot \text{N}$ -, 39.) - $\text{SO}_2\text{NHOC}_2\text{H}_5$ -, 40.) - $\text{SO}_2\text{NHOC}_2\text{H}_7$ -, 41.) - $\text{SO}_2\text{NHOC}_2\text{H}_9$ -. — b) Substitution in der Amidogruppe: 42.) -C(-NH)NHCH₃-, 43.) C(-NCH₃)NHCH₃-, 44.) -C(-NH)NH-NH₂-. — *Benzamidoxim(IV)-Deriv.*: 45.) IV, 46.) p-Cl-, 47.) p-Br-, 48.) 4,5- C_2H_5 -, 49.) p- SO_2NO_2 -IV. — *p-Sulfonamidobenzamidoxim(V)-Deriv.*: a) Substitution in der SO_2NH_2 -Gruppe: 49.) V, 50.) - $\text{SO}_2\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ -, 51.) - $\text{SO}_2\text{N}(\text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2\text{OH})_2$ -, 52.) - $\text{SO}_2\text{N} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2$ -, 53.) - $\text{SO}_2\text{N} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2$ -, 54.) - SO_2 -NH-C₆H₄· $\text{SO}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2$ -, 55.) - $\text{SO}_2\text{NH} \cdot \text{C} \cdot \text{N} \cdot \text{CH} \cdot \text{CH} \cdot \text{S}$ -, 56.) - SO_2NHOH -, 57.) - $\text{SO}_2\text{NH}(\text{OCH}_3)_2$ -, 58.) - $\text{SO}_2\text{NHOC}_2\text{H}_5$ -, 59.) - $\text{SO}_2\text{NHOC}_3\text{H}_7$ -, 60.) - $\text{SO}_2\text{NHOC}_4\text{H}_9$ -. — b) Substitution in der Amidoximgruppe: 61.) -C(-N·OCH₃)·NH₂-, 62.) -C(-N·OC₂H₅)·NH₂-, 63.) -C(-NOC₂H₅)·NH₂-, 64.) -C(-NOCH₃)·NHOC₂H₅-, 65.) -C(-N·OC₂H₅)·NHOC₂H₅-, *Guanidin(VI)-Deriv.*: 66.) VI, 67.) m-Cl-, 68.) p-Cl-, 69.) p-Br-, 70.) o- CH_3 -, 71.) m- CH_3 -,

72.) p-CH₃, 73.) 3.6-(CH₃)₂, 74.) 4.5-(CH₃)₂, 75.) 4.6-(CH₃)₂, 76.) p-C₂H₅, 77.) p-OH-, 78.) o-OCH₃, 79.) p-OCH₃, 80.) p-OC₂H₅, 81.) 4.5-(CH₂O)₂, 82.) 4.5-(OCH₃)₂, 83.) p-COCH₃, 84.) p-SO₂OH-, 85.) p-SO₂NH₂-VI, 86.) α-Naphthylguanidin, 87.) β-Naphthylguanidin, 88.) Benzylguanidin. — *p-Tolylguanidin*(VII)-*Deriv.* (Substitution in der Guanidingruppe): 72.) VII, 89.) -N·CH₂C(:NH)NH₂, 90.) -N·C₂H₅·C(:NH)NH₂, 91.) -NH·C(:NCH₃)NH₂, 92.) -NH·C(:NC₂H₅)NH₂, 93.) -NH·C(:NC₄H₉)NH₂, 94.) -NH·C(:NH)N(CH₃)₂, 95.) -NH·C(:NH)N(C₂H₅)₂. — *p-Anisylguanidin*(VIII)-*Deriv.* (Substitution in der Guanidingruppe): 79.) VIII, 96.) -NCH₃·C(:NH)NH₂, 97.) -NC₂H₅·C(:NH)NH₂, 98.) -NH·C(:NCH₃)NH₂, 99.) -NH·C(:NC₂H₅)NH₂, 100.) -NH·C(:NC₄H₉)NH₂, 101.) -NH·C(:NH)NHC₂H₅, 102.) -NH·C(:NH)N(C₂H₅)₂, 103.) -NH·C(:NCH₃)NHCH₃, 104.) -NCH₃·C(:NCH₃)NHCH₃. — *Diguamidin*(IX)-*Deriv.*: 105.) IX, 106.) m-Cl-, 107.) p-Cl-, 108.) p-Br-, 109.) o-CH₃, 110.) m-CH₃, 111.) p-CH₃, 112.) 3.6-(CH₃)₂, 113.) 4.5-(CH₃)₂, 114.) 4.6-(CH₃)₂, 115.) p-C₂H₅, 116.) p-OH-, 117.) o-OCH₃, 118.) p-OCH₃, 119.) p-OC₂H₅, 120.) 4.5-(CH₂O)₂, 121.) p-CO-CH₃-IX, 122.) α-Naphthylidiguamidin, 123.) β-Naphthylidiguamidin, 124.) Benzylidiguamidin. — *Substituierte Diguamide*: 125.) N¹-Methyltolylidiguamidin, 126.) N¹-Äthyltolylidiguamidin, 127.) N¹-Methyl-p-methoxyphenylidiguamidin, 128.) N¹-Äthyl-p-äthoxyphenylidiguamidin, 129.) p-Chlorphenyl-N⁵-methyl-N⁵-isopropylidiguamidin. — *Anilin* (X)-*Deriv.*: 130.) X, 131.) m-Cl-, 132.) p-Cl-, 133.) p-Br-, 134.) p-NO₂, 135.) m-NH₂, 136.) p-NH₂, 137.) p-NHCOCH₃, 138.) p-CH₃, 139.) p-C₂H₅, 140.) p-OH-, 141.) o-OCH₃, 142.) p-OCH₃, 143.) p-OC₂H₅, 144.) p-SO₂NH₂, 145.) p-COOH-X, 146.) Benzylamin. — Die meisten der geprüften Verb. u. vor allem deren Basen sind mäßig wirksam gegenüber *Streptokokken*, weniger wirksam gegenüber *Cl. welchii* u. kaum wirksam gegenüber *Staph. aureus* u. den gramnegativen Bakterien. Im allg. scheint die Wrkg. der Amidine durch konstitutionelle Veränderungen weniger gefährdet zu sein als die der einfachen Amine. Konstitutionsveränderungen mindern ihre Wirksamkeit vor allem gegenüber *Streptokokken* u. *Cl. welchii* (16, 17). *Staphylokokken* u. gramnegative Bakterien reagieren weniger auffällig. Die Wirksamkeit der meisten Deriv. wird in vivo im Blut vermindert, u. zwar um so mehr, je mehr sie in vitro wirken. Alkyl- u. Phenylsubstitution steigert die Wirksamkeit gegenüber *Esch. coli* u. *Proteus vulgaris* (24, 26, 32, 50), *p-Methyl-, Äthyl- oder Äthoxylsubstitution*, die der Serie I, VI u. X (12, 72, 76, 80, 138, 143). *p-Substitution der Sulfonamid- u. Carbamidgruppe* steigert (14, 16, 21, 49, 144), *m-Substitution* (2, 7, 15) mindert die Wrkg. gegenüber *Streptokokken*. Während die einfachen Substituenten die Wirksamkeit oft mindern, wird diese durch die höheren Homologe gesteigert (vgl. *p-OH* → *p-OC₂H₅* [10, 11, 12; 77, 79, 80, 116, 118, 119], sowie *p-OH* → *p-OCH₃* → *p-OC₂H₅* → *p-OC₃H₇* → *p-OC₄H₉* [56—60 Steigerung der Wirksamkeit gegen *Cl. welchii*]). (Biochem. J. 41. 403—08. 1947. Hampstead, Nat. Inst. for Med. Res.)

C. O. LAUBSCHAT. 4330

Yao-Tseng-Tchan, Ein Beitrag zur Untersuchung des Einflusses von Natriumhyposulfid auf einige Gruppen nützlicher Bodenbakterien. Es wird der Einfl. von elementarem S auf die Gestaltung der Bodenflora untersucht. S übt im Boden zunächst eine „antikryptogame“ Wrkg. aus. Im Verlauf seiner chem. Umsetzung begünstigt er dann die Entw. der Anaerobier (*Clostridien*). Im Zusammenhang mit der Erniedrigung des p_H-Wertes des Bodens (*Hyposulfid* (I) 0,5—0,025%). Unter diesen Bedingungen gedeihen auch reichlich die Schimmelpilze des Bodens. Erst wenn der Geh. an I unter 0,025% sinkt, setzt das Wachstum von *Azotobacter* ein. Bei nicht zu hohen I-Konz. vermögen sich auch die Nitritbildner zu entwickeln (*Nitrosocystis*). Giftig wirkt I auf die beweglichen Formen der Cellulosenverzehrter (*Cytophaga*). Da der Widerstand dieser Organismen gegenüber dem S₂O₅-Ion von Art zu Art sehr verschied. ist, kann die cellulolyt. Flora durch dieses verändert werden. Die zymogenen Bodenmikroben werden durch I gefördert, sie oxydieren I zu Sulfat, welches dann von *Azotobacter*, Nitrit- u. Cellulosebakterien verwertet wird. (Ann. Inst. Pasteur 73. 242—58. März 1947.)

J. KEIL. 4330

N. Lichtenstein und N. Grossowicz, Wachstumshemmung von *Staphylococcus aureus* durch einige Glutaminsäure-Derivate. dl-N-[γ-glutamyl]-äthylamin (I), l-N-[γ-glutamyl]-äthanolamin (II) u. dl-N-[γ-glutamyl]-äthanolamin (III) hemmen das Wachstum von *Staphylococcus aureus*; die Hemmwrg. kann durch Glutaminsäure (IV) unterdrückt werden. Die verwendete Nährlsg. enthielt pro 500 cm³ in g: Glucose 3, Caseinhydrolysat (vitaminfrei) 4, NaCl 2, Na₂HPO₄ · 12 H₂O 5, KH₂PO₄ 0,35, MgSO₄ · 7 H₂O 0,30; (mg) Tryptophan 10, Thiamin 1, Nicotinamid 1, Biotin 0,01. Zum Test wurde die Nährlsg. mit dem gleichen Vol. H₂O verdünnt. Die Größe der Einsaat hatte keinen Einfl. auf die Hemmwirkung. Bei einer Konz. von 20 mg/5 cm³ von I u. II konnten 5 bzw. 2 mg/5 cm³ von IV die Hemmwrg. aufheben. — Die Stammsgg. von I, II, III, IV wurden durch Filtration sterilisiert. — Die Darst. der einzelnen IV-Deriv. erfolgte aus den entspre-

chenden *Pyrolidincarbonsäuren* (V). dl-V wurde durch $2\frac{1}{2}$ std. Erhitzen von l-IV bei 190—200° erhalten (l-V vgl. C. 1944. II. 832). I wurde in der gleichen Weise wie die l-Verb. erhalten; aus 6 g dl-V wurden 0,8—0,9 g I gewonnen, F. 200° (unkorr.). Zur Darst. von II wurden 7,5 g dl-V mit 45 g 3%ig. wss. *Athanolamin* 20—25 Tage bei 37° stehengelassen. Nach Eindampfen im Vakuum u. Anrühren des erhaltenen Sirups mit absol. A. farblose Kristalle (0,7 g), F. 176° (unkorr.). In gleicher Weise wurde III aus dl-V erhalten. Ausbeute 1,5 g aus 7,5 g dl-V, F. 175—176° (unkorr.). (J. biol. Chemistry 171. 387—93. Nov. 1947. Jerusalem, Palästina, Hebrew Univ., Dep. of Biol. and Colloidal Chem. and Dep. of Hyg. and Bacteriol.)

IRGANG. 4330

Bernard Sureau und Fernand Boyer, *Hemmung von chemotherapeutischen Stoffen durch ihre „Anti“-Substanzen. Praktische Anwendung im klinischen Laboratorium.* Durch die neuen hochwirksamen Medikamente, Sulfonamide, Antibiotica usw., ist der bakteriolog. Nachw. von pathogenen Keimen in infektiösem Material (Blut, Liquor) erschwert. Darum setzen Vff. „Anti“-Stoffe zu ihren Kulturen zu, wie *p-Aminobenzoäure-Lsg.* (I) gegen Sulfonamide in etwa 500facher Menge u. *Penicillinase-Lsg.* (II) gegen Penicillin. Zur Herst. von II wird u. a. nach UNGAR ein neutralisiertes Filtrat einer Kultur von *B. subtilis* verwendet, ein Tropfen davon hemmt bis 2000 Penicillin-Einheiten, Haltbarkeit im Eisschrank ca. 4—5 Monate. Bei Blutkulturen werden zu 200 cm³ Bouillon 10 Tropfen I (110 000) u. 10 Tropfen II gegeben, Impfung mit 5—6 cm³ Blut. Die halbquantitativen Röhrenkulturen werden bevorzugt; zu je 5 cm³ Gelosebouillon werden je 2 Tropfen I u. II gegeben; um die Wirksamkeit der Zusätze zu prüfen, wird ein Kontrollröhrchen mit *Staphylokokken* beimpft. (Ann. Inst. Pasteur 73. 1167—72. Dez. 1947.)

KLINGMÜLLER. 4330

E. Cerkovnikov und P. Tomašić, *Chemische Konstitution und chemotherapeutische Wirkung.* 1. Mitt. Die bakteriostatische Wirkung einiger Sulfonamid-Präparate auf *Ruhrbacillen*. Die bakteriostat. Wrkg. einiger Sulfonamide gegenüber verschied. Stämmen *Ruhrbacillen* wurde *in vitro* geprüft. Die stärkste Wrk. zeigte *p-Aminobenzolsulfonamido*(I)-thiazol-(2), eine starke Wrkg. *1-methylthiazol*-(2) u. *1-pyridin*-(2). Wirksam waren auch I u. I-guanidin, schwach bzw. in höherer Konz. wirksam *Succinyl-I-thiazol*-(2), *Toluolsulfonamid* (II) u. *Acetyl-I-guanidin*, unwirksam ein an der Sulfonamidgruppe acetyliertes II, *Succinyl-I*, *2-Aminothiazol*-(1.3) u. dessen Acetylderivat. Die acylierten Derivv. sind wegen ihrer geringen Löslichkeit weniger wirksam; *in vivo* können sie die Infektionsherde im Verdauungstrakt erreichen u. sind dann nach Hydrolyse bakteriostat. wirksam. (Arch. Chim.] 19. 42—48. 1947. Zagreb, Higijen. zavod u. Tvorn. lijekova „Pliva.“)

BECKMANN. 4330

Anders Grünwall und Bo Zetterberg, *Die Wirkung mit Methylnaphthochinon gekuppelter Sulfanilamidderivate auf Tuberkelbacillen.* Untersuchung des bacteriostat. Effekts in Konz. von $1/1,2 \cdot 10^3$ — $1/1,6 \cdot 10^5$ von *Sulfanilamid* (I), *Sulfapyridin* (II), *Sulfathiazol* (III), *Sulfamethylthiazol* (IV) allein oder gekuppelt mit *2-Methyl-1.4-naphthochinon* (V). Durch die Kupplung von I—IV mit V wurde bei den besprochenen Versuchsbedingungen die Wrkg. nicht erhöht, sondern leicht abgeschwächt. V allein zeigte geringe Hemmwrkg., desgl. *Phthiocol*. (Upsala Läkarefören. Förh. 52. 199—206. 30/6. 1947. Uppsala, Univ., Inst. of Physical Chem. and Inst. of Hyg. and Bacteriol.)

DOSSMANN. 4330

U. P. Kokko, *Die Bestimmung der Sulfonamidempfindlichkeit von Bakterien unter Verwendung der imprägnierten Filterpapierscheibenmethode.* Der angegebene halbsynthet. *Casein-Kartoffel-Blutagar* (I) erlaubt auch die Entw. schlecht wachsender Bakterien u. enthält keinerlei Substanzen, welche die bakteriostat. Wrkg. von Sulfonamiden (II) hemmen. I eignet sich zur Best. der II-Empfindlichkeit von Mikroorganismen mittels der einfachen Filterpapierscheibenmethode. (Ann. Med. exp. Biol. fenn. 25. 79—93. 1947. Helsinki, Univ., Dep. of Sero-Bacteriol.)

K. MAIER. 4330

Vernon H. Cheldelin und Chester A. Shink, *Pantothensäureuntersuchungen.* 1. Mitt. Wachstumwirkung einiger der Pantosäure analoger Verbindungen. Nachfolgende Verb. wurden hergestellt: β -Methyl- β - γ -dioxabuttersäure, *Na-N-[α -Oxy- β - β -dimethylbutyro]- β -alanin*, *Na-N-[β -Methyl- β - γ -dioxabutyro]- β -alanin* u. *Na-N-[α -Oxy- β - β -dimethylbutyro]-taurin* u. zusammen mit anderen schon früher beschriebenen Verb. in ihrer Wachstumwrkg. auf *Acetobacter suboxydans*, *Lactobacillus arabinosus* u. *Saccharomyces cerevisiae* geprüft. — Der Pantothensäure analoge Verb., die eine Veränderung in der β -Alanin-Struktur aufweisen, erwiesen sich als gute Wachstumsinhibitoren, während Veränderungen in dem Pantosäureteil des Mol. entweder Wachstumsförderung bedingt oder inerte Verb. liefert. Vff. sind der Ansicht, daß die Wrkg. der Pantothensäure auf der Beeinflussung von Zellenzymen beruht, die durch Mol.-Gruppen des Pantosäureanteiles hervorgerufen wird.

Versuche: α -Oxy- β - β -dimethylbuttersäure (I). 40 g aus Pinakolhydrat in bekannter Weise gewonnenes Pinakolon werden nach GLÜCKSMANN (Mh. Chem. 12. [1891.] 356) mit KMnO_4 oxydiert u. das Reaktionsprod. reduziert. Während der Isolierung wurde die Lsg. jedoch auf 100 ml eingengt u. dann mit Ae. extrahiert. Einengen der Ae.-Lsg. liefert weiße Kristalle, F. 87,0—87,5°. — *Na-N-[α -Oxy- β - β -dimethylbutyro]- β -alanin*, $\text{C}_9\text{H}_{16}\text{O}_4\text{NNa}$. Zu 18 ml am Rückfluß siedenden Isopropylalkohol 0,52 g Na geben, dann 2,00 g β -Alanin, nach 15 Min. 0,297 g I, nach 3 Std. 15 ml Isopropylalkohol, abkühlen lassen u. filtrieren. Das erhaltene Prod. mit kaltem Isopropylalkohol waschen. — Das *Methallylcyaniid* wurde nach der Vorschrift zur Herst. von Allylcyaniid gewonnen, jedoch war 2—5std. Erhitzen auf dem W.-Bad erforderlich, um die Rk. einzuleiten. Dest. des Rohprod. liefert Fraktion mit Kp. 133—135°. — *Oxydation des Methallylcyaniids mit Peressigsäure*. 56 g 30%ig. H_2O_2 u. 115 ml Eisessig 45 Min. auf 80° erwärmen, abkühlen lassen u. mit 20 g des Methallylcyaniids versetzen; 1 Woche bei Zimmertemp. stehenlassen, Lsg. durch Dest. im Vakuum auf $\frac{1}{4}$ einengen, 25 ml 6nHCl zusetzen, 1 Std. am Rückfluß erhitzen u. im Vakuum durch Dest. einengen. Rückstand mit Ae. extrahieren, Ae. abdestillieren, Öl in 25 ml W. aufnehmen, mit 25 ml konz. HCl versetzen u. 2 Std. am Rückfluß erhitzen, dann wieder im Vakuum einengen, Rückstand nochmals mit Aceton extrahieren, Aceton-Lsg. über Na_2SO_4 trocknen, Aceton abdampfen, Öl mehrmals mit Ae.-Aceton vom unlösl. Anteil befreien u. Lösungsm. abdestillieren. — *Na-N-[β -Methyl- β - γ -dioxymethyl]- β -alanin*, $\text{C}_8\text{H}_{14}\text{O}_5\text{NNa}$. 5 g des teilweise gereinigten β -Methyl- β -oxy- γ -butyrolactons mit β -Alanin, wie oben, koppeln. Reinigen des Reaktionsprod. durch wiederholtes Lösen in Methanol u. Fällen durch Aceton: leichtbraune, amorphe Masse. — β - β -Dimethyl- γ -butyrolacton. Aus Malonester u. Mesitylchlorid nach KOMPFA (Ber. dtsh. chem. Ges. 32. [1899.] 1422). Darst. der β - β -Dimethylglutarsäure u. Oxydation mit J: F. 56°. — *Na-N-[γ -Oxy- β - β -dimethylbutyro]- β -alanin*, $\text{C}_9\text{H}_{16}\text{O}_4\text{NNa}$. Wie oben aus 0,043 g Na, 2 ml Isopropylalkohol, 0,166 g β -Alanin u. 0,213 g β - β -Dimethyl- γ -butyrolacton. — *Na-N-[α -Oxy- β - β -dimethylbutyro]-taurin*, $\text{C}_8\text{H}_{16}\text{O}_5\text{NSNa}$. Wie oben aus 0,35 g Na, 15 ml Isopropylalkohol, 1,89 g Taurin u. 2,00 g, F. 190—195°. — *Pantoyltaurin* nach E. E. SNELL (C. 1943. II. 1547 u. C. 1946. I. 990) aus *dl*- α -Oxy- β - β -dimethyl- γ -butyrolacton u. Taurin. — *N-Pantoyl-n-butylamin* nach SHIVE u. SNELL (C. 1946. II. 1161) aus *dl*- α -Oxy- β - β -dimethyl- γ -butyrolacton u. n-Butylamin. — Die nachfolgend aufgeführten Verbb. wurden in ihrer Wirksamkeit auf verschied. Bakterien überprüft, wobei je nach dem Material mehr oder weniger stark ausgeprägte Wachstumshemmung beobachtet wurde: $\text{HOCH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{COOH}$; $\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{CH}(\text{OH})\text{COOH}$; $\text{HOCH}_2\text{C}(\text{CH}_3)(\text{OH})\text{CH}_2\text{COOH}$; $\text{HOCH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{CONHCH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$; $\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{CH}(\text{OH})\text{CONHCH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$; $\text{HOCH}_2\text{C}(\text{CH}_3)(\text{OH})\text{CH}_2\text{CONHCH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$; $\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{CH}(\text{OH})\text{CONHCH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3\text{OH}$; $\text{HOCH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{CH}(\text{OH})\text{CONHCH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3\text{OH}$ u. $\text{HOCH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{CH}(\text{OH})\text{CONHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$. (J. Amer. chem. Soc. 69. 2625—28. 4/12. 1947. Corvallis, Or., Stat. Coll., Dep. of Chem.)

H. P. FIEDLER. 4330

O. Hoffmann-Ostenhof und W. H. Lee, *Untersuchungen über bakteriostatische Chinone und andere Antibiotica*. 1. Mitt. *Hemmungswirkungen verschiedener Antibiotica auf die Harnstoffzerersetzung durch Urease*. Die hemmende Wrkg. verschied. Antibiotica, hauptsächlich aus der Chinonreihe, auf die Spaltung des $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ durch Urease wird gemessen. Die am stärksten antibakteriellen Stoffe, wie 4-Methoxytoluchinon, 2,6-Dimethoxybenzochinon, 2-Methyl-5,8-dioxynaphthochinon, sowie das zur Reihe der ungesätt. Lactone gehörige Patulin üben keine hemmende Wrkg. auf die Aktivität der Urease aus. Dagegen hemmen Stoffe mit geringer bakteriostat. Wirksamkeit, wie *p*-Benzochinon u. 1,2-Naphthochinon, die Zers. des $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ stark. Man darf aus den Ergebnissen schließen, daß zwischen der Hemmung des Bakterienwachstums durch die genannten Stoffe u. ihrer hemmenden Wrkg. auf die Ureaseaktivität kaum ein ursächlicher Zusammenhang bestehen dürfte. (Mh. Chem. 76. 180—84. Aug. 1946. Wien, Univ., 1. Chem. Labor.) WESLY. 4330

O. Hoffmann-Ostenhof und E. Biach, *Untersuchungen über bakteriostatische Chinone und andere Antibiotica*. 2. Mitt. *Hemmungswirkungen verschiedener Antibiotica auf die Wasserstoffperoxydzerersetzung durch Blutkatalase*. (1. vgl. vorst. Ref.) Die hemmende Wrkg. verschied. Antibiotica, hauptsächlich aus der Chinonreihe, auf die H_2O_2 -Spaltung durch Blutkatalase wird gemessen. Die antibiot. am stärksten wirksamen Chinone, wie 4-Methoxytoluchinon u. Methylnaphthazarin, zeigen eine sehr geringe hemmende Wrkg. gegenüber der Katalaseaktivität, wogegen bakteriostat. schwach wirksame Stoffe, wie *p*-Benzochinon u. 1,2-Naphthochinon, die Katalasewrkg. stark hemmen. Die Chinone zeigen eine bemerkenswerte Übereinstimmung mit den Hemmungswerten, die gegenüber der Ureaseaktivität festgestellt worden sind (vgl. vorst. Ref.). Von den

auf ihre antikatalat. Wrkg. geprüften Antibiotica anderer chem. Zus. weisen das Na-Salz des Penicillins, das Patulin u. die Salicylsäure keine oder nur eine geringe Hemmwrg. auf. Es ist unwahrscheinlich, daß die antibakterielle Wrkg. der untersuchten Verbb. auf ihrer katalasehemmenden Wrkg. beruht. (Mh. Chem. 76. 319—24. Mai 1947. S.-B. Akad. Wiss. Wien, math.-naturwiss. Kl., Abt. IIb 155. 319—24. 1946. Wien, Univ., 1. Chem. Labor.) WESLY. 4330

O. Hoffmann-Ostenhof, W. Weis und O. Kraupp, *Untersuchungen über bakteriostatische Chinone und andere Antibiotica*. 3. Mitt. *Versuche über die durch verschiedene Benzochinon- und Naphthochinonderivate verursachte Methämoglobinbildung in vitro*. (2. vgl. vorst. Ref.; 4. vgl. C. 1948. E. 2761.) Die Methämoglobinbildung durch verschied. Derivv. des Benzochinons u. Naphthochinons wird an hämolysierten u. nicht hämolysierten Blutverdünnungen bei p_H 6,8 gemessen. Die erreichten Methämoglobinkonz. sind nur in beschränktem Maße vom Redoxpotential der Stoffe abhängig; es lassen sich auch nur wenige Übereinstimmungen mit der Stärke der Hemmung von Urease, Katalase u. Carboxylase durch dieselben Chinone feststellen. In alkoh. Lsg. verursachen die Chinone eine stärkere Methämoglobinbildung als in wss. Lösung. Die Methämoglobinbildung wird bei 2 verschied. Temp. bestimmt. Da die mit nicht hämolysierten Blutverdünnungen ausgeführten Vers. zu den gleichen Ergebnissen wie die Vers. mit Hämolysaten führen, kann geschlossen werden, daß alle Chinone imstande sind, die Erythrocytenmembranen zu durchbrechen. (Mh. Chem. 77. 86—96. S.-B. österr. Akad. Wiss., math.-naturwiss. Kl., Abt. IIb 156. 86.—96. 1947.) WESLY. 4330

M. Stacey und M. Webb, *Untersuchungen über die antibakteriellen Eigenschaften einiger basischer Derivate des Cholans und des Norcholans*. (Vgl. C. 1947. E. 61.) Um die Hypothese zu prüfen, nach der bas. Derivv. des Cholans (I) u. Norcholans (II) Nucleinsäuren vom bas. Protein der Zelle abzulösen vermögen u. somit grampositive Bakterien auflösen können, wurde eine Reihe solcher Derivv. des I u. II auf Staphylococcus aureus, Lactobacillus helveticus u. den gramnegativen Bac. lactis aerogenes einwirken zu lassen. Die grampositiven Mikroorganismen wurden durch die, als Hydrochloride verwendeten, Verbb. stärker gehemmt als die negativen. Eine Beziehung zwischen der Oberflächenspannungserniedrigung u. dem antibakteriellen Verh. der untersuchten Verbb. konnte nicht festgestellt werden. Von dem Konz.-Bereich 1:500—1:128000 bei 37° u. 24std. Einw. untersuchten 9 Verbb. erwies sich 3.7.12-Trioxy-23-guanidonorcholanhydrochlorid (III) als die wirksamste (grampositiv 1:64000, gramnegativ 1:4000). Die Wirksamkeiten auf Bakterien u. Oberflächenspannung folgender Verbb. werden tabellar. wiedergegeben: 3.7.12-Trioxy-23-aminorcholanhydrochlorid, 3.12-Dioxy-23-aminorcholanhydrochlorid, 3.12-Dioxy-7-keto-23-aminorcholanhydrochlorid, Cholylamidnorcholanhydrochlorid, 3.7.12-Trioxy-24-aminocholanhydrochlorid, 3.12-Dioxy-23-amino- Δ^8 -norcholenhydrochlorid, 3.7-Diamino-12-ketocholansäureäthylhydrochlorid, 7-Amino-3.12-dioxycholansäure u. III. (Proc. Roy. Soc. [London], Ser. B. 134. 538—43. 30/9. 1947. Birmingham, Univ., Chem. Dep.) OFFE. 4330

Samuel Dreizen und Tom D. Spies, *Beobachtungen über den Einfluß der Eiweißfäulnisprodukte auf die Aktivität der Zahnaries*. Das bei der Eiweißfäulnis gebildete Indol oder Indol-(3)-essigsäure beeinträchtigt Wachstum u. Milchsäureproduktion von Lactobacillus acidophilus u. wirkt damit dem Auftreten der Zahnaries entgegen. (J. Dental Res. 26. 409—19. Dez. 1947. Cincinnati, Ohio, Univ., Dep. of Internal Med.) EBERLE. 4330

J. Solomidès, *Einfluß der Jodierung auf die bakteriziden und mykociden Eigenschaften des Lebertrandestillates*. Jodierung von Lebertrandestillat scheint dessen mykocide Wrkg. zu steigern. Das jodierte Prod. zeigt eine beträchtliche u. umfassende Myko- u. Bakteriocidie. Bei verschied. Kokken (Staphylokokken, Streptokokken) genügt bereits eine Einw. von einigen Sek., bei gramnegativen Bakterien (Coli- u. Typhusbakterien) von einer Min., beim Tuberkelbakterium von 5—10 Min. u. bei einigen Pilzen (Actinomyces griseus, Penicillium notatum) von 10—20 Min. zur Entfaltung der germiciden Wirkung. (C. R. Séances Soc. Biol. Filiales 141. 1178—79. Dez. 1947. Inst. Pasteur, Labors. de recherches sur la tuberculose.) K. MATER. 4330

J. Solomidès und A. Hirsch, *Über die Lösung der Pneumokokken durch Fettsäureseifen aus Kabeljaulebertran*. Ebenso wie die Galle u. das Na-Taurocholat weisen die Fettsäureseifen des Kabeljaulebertrans eine bakteriolyt. Wrkg. auf die Pneumokokken auf. Die von diesen Stoffen auf Pneumokokkenkulturen ausgeübte lösende Kraft ist bis zu Verdünnungen in der Größenordnung 1:150000 vollständig. Die lyt. Kraft ist stark genug, um die Kulturen dieser Keime in 24 Std. zu noch viel größeren Verdünnungen (1:2000000 oder 1:30000000) zu läutern. Diese Beobachtungen verdeutlichen die große bakteriostat. Kraft, die die Fettsäureseifen des Kabeljaulebertrans auf die Pneumokokken ausüben u. erläutern den Vorgang dieser Wirkung. Man darf

annehmen, daß diese Stoffe die Entw. der Pneumokokken in gewöhnlicher Nährslg. aufhalten, indem sie die Aufslg. dieser Keime verursachen. (C. R. Séances Soc. Biol. Filiales 141. 328—29. April 1947. Bellevue, Inst. Pasteur et Labor. des Corps gras.)

WESLY. 4330

A. Sartory und J. Meyer, Beitrag zur Kenntnis der Fermentsysteme zweier Eisenbakterien. — *Katalase-Inhibitoren und deren Rolle als baktericides Agens*. Die Eisenbakterien *Gallionella ferruginea* u. *Leptothrix ochracea* bilden unter aeroben Bedingungen ein baktericides Agens, welches zu einer Auflösung von Staphylokokken u. Colibakterien führt; die Testkeime erweisen sich nicht mehr in der Lage, die Peroxyde unschädlich zu machen. Das Kulturfiltrat der Eisenbakterien (ausgehend von einer Fe-hydrocarbonat- u. Mn-carbonatfreien Mineralsalznährslg.) enthält offenbar Faktoren, welche autogene u. heterogene Katalasen hemmen u. anomale Pyrromethylen-Derivv. entstehen lassen. (Bull. Acad. nat. Méd. 131 ([3] 111). 580—81. 21/28. 10. 1947. Paris u. Strasbourg, Mikrobiol. Abt. der Pharmaz. Fak.) J. KEIL. 4330

J. Polonovski und L. Cotoni, Auflösung der Pneumokokken durch Kationen-Seifen. Die Unterss. an Pneumokokkenstämmen ergaben, daß kationenakt. Seifen (*Zephirol*) eine vollständige Lyse dieser Bakterien bewirken. (Ann. Inst. Pasteur 73. 1155—57. Nov. 1947. Paris, Inst. Pasteur, Serv. Chim. biol.) KIMMERLE. 4330

N. A. Krassilnikow, Antibiotische Eigenschaften von Mikroorganismen. Übersicht. — 120 Literaturangaben. (Журнал Общей Биологии [J. gen. Biol.] 8. 53—72. 1947. Moskau, Mikrobiol. Inst. der Akad. der Wiss. der UdSSR.) KUTSCHER. 4340

G. F. Gause, Antibiotica und optische Aktivität. Übersichtsarbeit. — 23 Literaturangaben. (Успехи Современной Биологии [Advances mod. Biol.] 23. 405—12. Mai/Juni 1947. Moskau.) DU MANS. 4340

G. Young, Pigmentbildung und antibiotische Wirksamkeit in Kulturen von *Pseudomonas aeruginosa*. In glucosereichen Kulturmedien, in denen sich eine saure Rk. einstellt, bildet *Pseudomonas aeruginosa* weder *Pyocyanin* (I) noch fluoreszierendes Pigment (II). Solche Kulturen besitzen auch keine antibiot. Wirkung. In alkal. (pH 8) glycerinhaltigen Medien wird I u. II gebildet, nach Zugabe einer Kartoffelzubereitung dagegen lediglich I in sehr großer Menge. I wurde aus den Kulturflsgg. durch Chlf. extrahiert, sofort wieder in verd. HCl zurückgebracht u. isoliert. Es hemmt *Coli*, *Staph. aureus* u. *Mycobact. smegmatis*. α -Oxyphenazin wurde bei schnellem Arbeiten nur in kleinsten Mengen erhalten, es entsteht aus I in Chloroform. Zur antibiot. Wrkg. trägt es daher nicht bei. Ae.-Extrakte angesäuert Kulturmedien, aber auch die II enthaltenden Extraktionsrückstände nach Ae. u. Chlf.-Extraktion sowie α -Oxyphenazin hemmen nur *Staph. aureus* u. *Mycobact. smegmatis*. I-Geh. wie Wrkg. gegen *Coli* erreichen bei 3 Wochen alten Kulturen ein Maximum u. nehmen dann schnell wieder ab. Die wohl ein wirksames Lipoid enthaltenden Ae.-Extrakte gewinnen in alten Kulturen an antibiot. Wirksamkeit. II findet sich am reichlichsten in ganz jungen Kulturen, es nimmt bereits in der 2. Woche wieder ab. (J. Bacteriol. 54. 109—17. Aug. 1947. Boston, Univ., Dep. of Biol.) JUNG. 4340

Aitoff, Über die nichtspezifische antibiotische Wirkung von Kulturfiltraten einiger pathogener Mikroben in vitro. Das Kulturfiltrat von 10—15 Tage alten *Staphylokokken*-, *Streptokokken*-, *Coli*- u. *Pyocyaneus*kulturen (Substrat: 2,5%ig. Hefeautolysat u. 0,1% Glucose, pH 7,4) hemmt oder unterdrückt völlig die Entw. der im Verhältnis 4:0,005—0,1 eingeeimpften Testbakterien (*Staphylokokken*, *Pyocyaneus*, *Coli*, *Streptokokken*, *Enterokokken* u. der *HOFFMANNSCHE* *Bacillus*). Auf bestimmte Bakteriengruppen wirken die Filtrate bakteriostat. auf andere baktericid (z.B. ist ein *Staphylokokken*filtrat für *Coli* u. *Enterokokken* u. z. T. auch für *Pyocyaneus*, sowie für *Staphylokokken* selbst bakteriostat., während *Streptokokken* u. der *HOFFMANNSCHE* *Bacillus* in diesem völlig abgetötet werden. Das *Streptokokken*filtrat ist für *Staphylokokken* u. *Enterokokken* bakteriostat., für die anderen untersuchten Mikroben jedoch baktericid). Die Wrkg. der Filtrate schwindet nicht bei längerem (30 Min. u. mehr) Erhitzen auf 100°. Auf verschied. Weise an Mäusen, Meerschweinchen u. Kaninchen appliziert, zeigen die Filtrate keinerlei ungünstige pharmakolog. Reaktion. (Ann. Inst. Pasteur 73. 275—80. März 1947.) J. KEIL. 4340

E. Uroma und O. E. Virtanen, Antibiotica von Hefen. Aus Bierhefe, Bäckerhefe u. *Torula utilis* wurde durch Extraktion mit angesäuertem Aceton eine farblose, ölige Substanz (I) mit antibakterieller Wrkg. isoliert. I ist in Lipidlösungsmitteln leicht, in W. schwer löslich. I bildet wasserlösl. K- u. Na-Salze, während das Ca-Salz unlösl. ist. I enthält ungesätt. Gruppen, wird aus Ae. quantitativ an Al₂O₃ (nach BROCKMANN) adsorbiert u. hat 75,3% C- u. 11,4% H-Geh., während N, S u. P fehlen; Mol.-Gew. ca. 300. Ringgruppierungen sind im Mol. nicht anwesend. Der bakteriostat. Titer nimmt bei Raumtemp. sehr rasch ab. Beim Erhitzen mit HNO₃ entsteht aus I eine gelbe

wachsähnliche Substanz mit der ursprünglichen Aktivität, die nunmehr einige Monate konstant bleibt. Die bakteriostat. Wrkg. entspricht der eines Gemischs der freien Fettsäuren (II) aus Leinöl. I stellt wahrscheinlich eine Mischung ungesätt. II dar. Möglicherweise enthalten Hefezellen noch andere antibakteriell wirksame Substanzen. (Ann. Med. exp. Biol. fenn. 25. 36—47. 1947. Helsinki, Univ., Dep. of Sero-Bacteriol. u. Med. Factory Orion, Ltd., Sero-bacteriolog. Div.) K. MAIER. 4340

S. E. Jacobs und A. W. Marsden, *Die Bedeutung der Antibiotica im Abbau von Sägespänen*. 1. Mitt. *Wachstumshemmung von celluloseabbauenden Bakterien*. Durch Zusatz von Sägespänen zu Kulturen von Sporocytophaga myxococcoides u. einer Cellulomonas-Spezies, denen Filterpapier als Nährmedium dient, wird das Wachstum dieser Bakterien gehemmt. Die nicht näher untersuchten antibiot. Stoffe, die vermutlich phenol. Charakter besitzen, lassen sich durch W. u. DUBOSSCHE Lsg. extrahieren u. reagieren schwach sauer. Extrahierte Sägespäne oder unbehandelte, denen CaCO₃ zugesetzt wird, zeigen keine antibiot. Wirkung. (Ann. appl. Biol. 34. 276—85. Mai 1947. London, Imp. Coll. of Sci. and Techn.) KRUSEN. 4340

Julia T. Weld und Anne Gunther, *Streichplattenmethode zur Bestimmung von Wachstumskurven*. Je 1 cm³ der stetig zunehmenden Verdünnung der zu prüfenden antibiot. Substanzen werden mit einer Öse voll 1:20000 verd. *Staph. aureus*-Kultur versetzt u. im W.-Bad bei 37° 1, 2 oder mehr Std. lang bebrütet. Von den einzelnen Testbereitungen wird je eine Öse voll auf die einzelnen Felder einer durch Anritzen in Streifen geteilten Agarplatte aufgetragen, ohne hierbei den Agar zu verletzen. Anschließend wird 18—20 Std. lang bei 37° bebrütet u. die Kolonien gezählt. Da eine Öse ziemlich konstant 0,002 cm³ Kulturfl. enthält, ergibt sich durch Multiplikation der Kolonienzahl mit 500 die Keimzahl in 1 cm³ Kulturflüssigkeit. Verd. Stammkulturen, die von vornherein wenig Keime/cm³ enthalten, ergeben notwendigerweise in den Testkulturen negative Ergebnisse. Eine Öse voll der verd. Stammkultur soll ±200 Kolonien enthalten. Differenten, für die Lsg. der verschied. Antibiotica verwandte Lösungsmm. sind getrennt auf ihre Titer zu prüfen. Vff. machen ergänzend Mitt. von den nach diesem Verf. erhaltenen Wachstumskurven von *Staph. aureus* bei Einw. verschied. Antibiotica (11 graph. Darstellungen). Hierbei zeichnen sich deutlich 2 Gruppen ab: 1) *Antibakterielle* Substanzen, die nach spätestens 8std. Einw. ausgesprochen *baktericide* Wrkg. haben: Bei ihnen ist die gerade baktericid wirkende Dosis höchstens 40mal größer als die gerade noch nicht bakteriostat. wirkende Dosis. Die Spanne zwischen der bakteriostat. u. der baktericid wirkenden Dosis ist gering. Hierzu gehören: *Streptothricin*, *Streptomycin*, *Clavacin*, *Penicillin* u. *Protoanemonin*. 2) *Antibakterielle* Substanzen, die innerhalb 8 Std. lediglich *bakteriostat.* wirken: Die bakteriostat. wirkende Dosis dieser Substanzen ist 80 bis 8000mal größer als die das Wachstum noch gerade nicht hemmende Dosis. Die Spanne zwischen den schon hemmenden u. nicht hemmenden Dosen ist größer. Hierzu gehören: *Mn-Protoporphyrin* u. *Suspensionen* von S in A. u. in *Carbowax*. (J. Lab. clin. Med. 32. 1139—51. Sept. 1947. New York, N. Y.) C. O. LAUBSCHAT. 4340

P. Bonét-Maury, *Die photometrische Registrierung der Wirkungsweise der Antibiotica*. Mit Hilfe des App. von BONÉT-MAURY u. WALLEN, bei dem ein Lichtstrahl die Bakterienkulturen durchdringt, werden gleichzeitig 6 charakterist. Wachstumskurven photometr. registriert. Die Sulfonamide zeigen eine Verminderung der Wachstumsgeschwindigkeit, das Penicillin führt, schon bei sehr schwachen Dosen, zu einem schnellen Stillstand der Teilung. Streptomycin erfordert ca. 1000mal höhere Konz. als Penicillin, um die Vermehrung aufzuhalten. (Bull. Acad. nat. Méd. 131 ([3] 111). 221—24. Nov./Dez. 1947. Inst. Alfred-Fournier.) R. KÖNIG. 4340

N. G. Heatley, *Methoden zur Bestimmung von Antibiotica*. Kurze Zusammenfassung. 1. Verdünnungsmethoden: abnehmende Konz. des zu bestimmenden Antibioticums (I) u. eines Standards werden in fl. oder festen Nährlsgg. hergestellt, die Lsgg. mit dem Testorganismus beimpft, bebrütet u. die eben hemmend wirkende I-Konz. ermittelt. Als Charakteristikum der I-Wrkg. kann z. B. auch die 50%ig. Unterdrückung des Wachstums (Trübungsmessung), die Hemmung der Hämolyse, die p_H-Änderung (Indicator) u. der Red. eines Redox-Indicators oder die vollständige Sterilisierung des Mediums dienen. 2. Diffusionsmethoden: Messung der Entfernung, bis zu welcher I in einem festen Nährsubstrat diffundiert. 3. Turbidimetr. Methoden: sie beruhen auf der Tatsache, daß innerhalb eines gewissen Konzentrationsbereichs das Wachstum des Testorganismus mit steigender I-Konz. abnimmt. 4. Weitere Methoden: manometr. Best. der I-Wrkg. auf den Gasstoffwechsel der Bakterien; Lumineszenzlöschung durch I bei verschied. Lumineszenzbakterien (unspezif. Meth.); Hemmung der Nitrat-Nitritred. lebender Staphylokokken mit zunehmenden I-Konz.; Tötungs-

rate I-empfindlicher Bakterien; Wrkg. auf die Sporenceimung von Pilzen; Schutzwrgk. bei infizierten Tieren; u. a. (Biochem. J. 41. XIII—XV. 1947.) K. MATER. 4340

Constantin Levaditi und Jeanine Henry, Verfahren zur Sichtbarmachung der Veränderungen in der Morphologie und Anfärbbarkeit, die Mikroorganismen unter Einwirkung von antibiotischen Stoffen erfahren. Filtrierpapierscheiben von 7 mm \varnothing wurden nach dem Verf. von VINCENT (vgl. Proc. Soc. exp. Biol. Med. 55. [1944.] 162) mit Streptomycin- u. Penicillinlsgg. behandelt u. auf Nährböden gelegt, die 1 Std. vorher mit den zu untersuchenden Bakterien geimpft worden waren. Im Verlaufe von 24 Std. wurden in verschied. Zeitabständen mit einem Pt-Draht Proben daraus entnommen, mit AgNO₃ angefärbt u. die eingetretenen Veränderungen bes. in der Form der Bakterien beobachtet. Ausführliche Beschreibung mit 1 Abbildung. (C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 225. 1190—92. 10/12. 1947.) KALIX. 4340

F. A. Robinson, Die Chemie des Penicillins. Geschichtlicher Überblick über die Entdeckung, Erforschung u. die chem. u. biolog. Best.-Methoden des Penicillins. (Analyst 72. 274—76. Juli 1947. Great Burch, Epsom, Distillers Cie. Ltd., Dep. of Res. and Developm.) ENDRASS. 4340

F. G. Jarvis und Marvin J. Johnson, Die Rolle der Bestandteile synthetischer Nährlösungen für die Penicillinbildung. Die Unters. der Abhängigkeit der Penicillin (I)-Ausbeuten in *P. chrysogenum*-Schüttelkulturen von den Komponenten der Nährlg. ergab: Die Geschwindigkeit der I-Bldg. war unter Bedingungen, die nur ein sehr langsames Wachstum ermöglichten, am größten. In synthet. Nährlsgg. des NH₃-Kohlenhydrat-Acetat-Lactat-Typs betrug der optimale p_H-Wert für das Mycelwachstum ca. 6,8, für die I-Bldg. ca. 7,3. Es wurde eine synthet., Lactose, Glucose, NH₃, Acetat, Lactat u. verschied. anorgan. Salze enthaltende Nährlg. entwickelt, die annähernd optimale Fermentationsgeschwindigkeit u. p_H-Bedingungen ermöglichte (I-Ausbeute < 300 E./cm³). Zusätze von β -Phenyläthylaminacetat (II) zum Grundmedium steigerten die I-Ausbeuten auf 500 E./cm³, wobei 0,1% nahezu diesen optimalen Wert gaben, ohne die Fermentationsdauer zu beeinflussen, wie dies bei noch höheren II-Konz. der Fall war, da dann die Wachstumsgeschwindigkeit des Organismus verzögert wurde. Autoklavieren der Kohlenhydrate zus. mit den übrigen Komponenten der Nährlg. bei p_H 6,0 erwies sich für die I-Bldg. als nachteilig. Der p_H-Wert während des Prozesses ist in erster Linie von den relativen Geschwindigkeiten der Verwertung von NH₃ u. der als Substrat vorhandenen vergärbaren Anionen abhängig. Die Geschwindigkeit der Essigsäureverwertung ändert sich umgekehrt wie der p_H-Wert, während die Verwertung von Glucose u. NH₃/Millimol Mycel-N durch p_H-Änderungen nicht merklich beeinflußt wird. Essigsäure wirkt in nicht dissoziierter Form auf das Pilzwachstum toxisch. Das p_H-Optimum für das Wachstum lag in Acetat-freier Nährlg. viel tiefer als in Acetat-haltigem. In einem Cornsteep liquor-haltigen Medium (III) mit 0,1% II wurden 650—700 E. I/cm³ erhalten. Der höheren I-Ausbeute ging eine höhere an Mycel parallel (0,07—0,08 Millimol Mycel-N/cm³ gegenüber ca. 0,05/cm³ in synthet. Nährlg.). Die Überlegenheit von III beruht mindestens teilweise auf dieser verstärkten Mycelbildung. III weist einen höheren Geh. an verwertbarem C als die synthet. Nährlg. auf. (J. Amer. chem. Soc. 69. 3010—17. Dez. 1947. Wisconsin, Univ., Dep. of Biochem.) K. MATER. 4340

G. Sanchez, F. Boyer, F. Grumbach und A. Lamensans, Herstellung von Penicillin durch Züchtung eines *Penicillium chrysogenum*-Stamms in Nährlösungen auf Molkebasis. Aus dem bei der Käseherst. anfallenden Milchserum wurden Nährlsgg. hergestellt, in denen *P. chrysogenum*, 352—17, Penicillin (Maximum 18.—21. Tag) bildet, das leicht extrahierbar ist. (Ann. Inst. Pasteur 73. 612—16. Juni 1947. Paris, Inst. Pasteur, Labor. des Ferment. et Labor. de Chim. thérapeut.) K. MATER. 4340

Antonio Angeletti und Guido Tappi, Über die Biosynthese von Sterinen durch einige *Penicillinstämme*. Aus Stämmen von *Penicillium luteum* BIEURGE, *Penicillium luteum* purpurigenum FLEROFF-STOLL u. *Penicillium notatum* wurden Sterine extrahiert, deren Kp. bei 127° bzw. 113—114° bzw. 149—150° gelegen ist. Ob es sich jeweils um Gemische handelt, wurde nicht festgestellt. Sämtliche Extrakte gaben die Rk. nach LIEBERMANN u. nach SALKOWSKI, teilweise auch die Rk. nach ROSENHEIM. (Ric. sci. Ricostruzione 17. 61. Jan. Gazz. chim. ital. 77. 112—14. März 1947. Torino, Univ., Ist. di chimica farmac.) P. G. SCHEURLEN. 4340

Hans Klenow, Die Diffusionskonstante von dänischem Penicillin und ihre Anwendung bei der Bestimmung des Molekulargewichtes. Die App. war grundsätzlich die gleiche wie bei früheren Verss., als Lösungsm. wurde 1 mol. KCl-Lsg. verwendet, um den Zerstreuungseinfl. der elektr. Ladung von Penicillin (I) zu vermeiden. Die Diffusionszeit war 72 Std. u. hängt von den Ausmaßen der App. u. der Stärke der I-Lsg. ab. Die relative Wirksamkeit von I wurde ermittelt durch das Verhinderungsvermögen des

Wachstums von *Staphylococcus aureus* in Agar-Agar-Bouillon. Die Vers.-Ergebnisse sind tabellar. u. kurvenmäßig wiedergegeben. Das Mol.-Gew. (M) von I wurde nach der Formel $D_{10} \cdot \sqrt{M} \approx 5$ zu etwa 346 ermittelt. Die Diffusionskonstante bei $10^0 D_{10}$ betrug $0,268 \pm 0,009 \text{ cm}^2/\text{Tag}$. (Acta chem. scand. 1. 328—34. 1947. Copenhagen, Univ., Dep. of Gen. Pathol.)
BOYE. 4340

T. S. Work, *d- und l-Aminosäuren in Antibiotica*. (Vgl. C. 1948. E. 415.) *Penicillin* (I) kann als Deriv. einer d-Aminosäure aufgefaßt werden. Das aus l-Penicillinamin hergestellte I ist unwirksam. Röntgenbestrahlungen der Pilze sind von günstigem Einfl. auf die Bldg. von Mutationen mit Bldg. von Substanzen mit d-Konfiguration. Da d-Aminosäuren keine antibiot. Wrkg. besitzen, wird der Einfl. der opt. Konfiguration diskutiert. (Biochem. J. 41. XXXVI. 1947. Hampstead, Nat. Inst. for Med. Res.)
KUNZMANN. 4340

Milton Segalove, *Über die Wirkung des Penicillins auf das Wachstum und die Toxinbildung enterotoxischer Staphylokokken*. Die natürliche Resistenz der untersuchten *Staphylococcus*-Stämme bewegte sich bei den nicht enterotox. Staphylokokken zwischen 0,05 u. 0,1 O. E./cm³, bei den enterotox. auffällig breit zwischen 0,05 u. 500 O. E./cm³ (ca. 50% zwischen 0,05 u. 0,1 O. E./cm³). Sie kann offenbar nicht zur Unterscheidung beider Gruppen herangezogen werden. Unter dem Einfl. steigender *Penicillin* (I)-Dosen stieg sie bei einem nicht enterotox. Stamm auf das 66fache, bei einem enterotox. Stamm auf das 100fache. Die im ersten Fall erworbene Resistenz blieb auch bei Lagerung bestehen u. war mutationsbedingt, die im zweiten Fall erworbene Resistenz ging bei Lagerung auf das 20fache zurück u. war penicillinasebedingt (in der Literatur einmalig gemeldeter Fall der in vitro-Züchtung eines unter I-Wrkg. entstandenen *Penicillinase*bildners!). Bezeichnenderweise waren kleine Einsaaten der *Penicillinase*-bildner gegenüber großen I-Konz. weniger resistent als die Mutanten. In fl. Amigen-Medien (vitamin- u. kohlenhydratfreies *Pancreas-Casein-Hydrolysat* MEAD JOHNSON Co.) wurde die Bldg. von α - u. β -Hämolyisin, Letal-Faktor u. *Dermonecrotoxin* nicht aber die Bldg. von *Enterotoxin* gehemmt. In halbfestem Amigen-Agar dagegen wurde die Bldg. aller Toxine gehemmt. Ein Toxinabbindevermögen des I war in keinem Fall nachzuweisen. Als einzige deutliche physiolog. Veränderung erwies sich die Verzögerung des *Lactose*-u. in einem *Galaktose-Glucose*gemisch die Verzögerung des *Galaktose*abbaus u. die damit verbundene geringere Säureproduktion der unter I-Wrkg. stehenden Stämme, sowie der langsamere Ablauf der Koagulase-Reaktion. (J. infect. Diseases 81. 228—43. Nov./Dez. 1947. Chicago, Univ., Dep. of Bacteriol. and Parasitol.)
C. O. LAUBSCHAT. 4340

Mary C. Crowley und **Verna Harner**, *Über die Penicillinempfindlichkeit der aus Wurzelkanalinfektionen und normaler Mundflora isolierten Streptokokken*. Während die aus Mund u. Wurzelkanälen isolierten *Strept. viridans*-Keime nach Maßgabe ihrer großen (85%) *Penicillin*empfindlichkeit gleicher Herkunft zu sein scheinen, ist dies bei *Strept. haemol.* u. *anhaemol.* offenbar nicht der Fall. Von den aus Wurzelkanälen isolierten *Strept. anhaemol.*-Keimen waren 87,5%, von den aus dem Speichel isolierten nur 23,1%, von den aus Wurzelkanälen isolierten *Strept. haemol.*-Keimen 90%, von den aus dem Speichel isolierten 0% resistent. (J. Dental Res. 26. 399—401. Dez. 1947. Ann Arbor, Mich., Univ.)
C. O. LAUBSCHAT. 4340

A. Sartory, **J. Meyer** und **J. Lange**, *Untersuchung der antibiotischen „in vitro“-Aktivität von Penicillin auf säurefeste Bakterien in lipidolysiertem Glycerinmilieu*. Inhaltlich ident. mit der C. 1948. I. 1329 referierten Arbeit. (Bull. Acad. nat. Méd. 131. [3]. 111. 447—49. 24/6.—1/7. 1947. Paris u. Strasbourg, Fac. de Pharm., Labor. de Microbiol.)
IRRGANG. 4340

François Gros und **Michel Macheboeuf**, *Vergleiche zwischen den biochemischen Einwirkungen des Penicillins und des Tyrothricins auf Clostridium sporogenes. Einflüsse auf die bakterielle Lösung und die autolytische Entbindung des Ammoniaks*. Emulsionen von *Clostridium* in 9‰ig. Salzw., das etwa 10 mg/cm³ Mikroben enthält, werden einer Temp. von 40° ausgesetzt u. von Zeit zu Zeit nach Entfernung der Mikroben durch Zentrifugieren gemäß einem Verf. von RAYNAUD u. GROS (Ann. Inst. Pasteur 73. [1947.] 1003 u. 1012) auf NH₃ untersucht. Von 3 mit Tyrothricin, *Penicillin* u. nicht mit einem Antibioticum versetzten *Clostridium*suspensionen klärt sich erstere am schnellsten. Nach 1 Std. zentrifugiert, trocknet u. wägt man, um die Autolyse zu messen. Ohne Antibioticum ist sie nach 1 Std. wenig vorgeschritten; man findet noch 72% trockene Mikroben. *Penicillin* aktiviert die Auflsg. nicht, es verlangsamt sie leicht; man findet 80% Rückstand. Dagegen erhöht Tyrothricin die Auflsg. beträchtlich, so daß in der Emulsion nur 48% Rückstand verbleibt. Umgekehrt erschwert das *Penicillin* sehr stark die autolyt. Entbindung des NH₃ durch die nicht fruchtbaren

Suspensionen von Clostridium. Das Tyrothricin ist hier ohne Wirkung. Die Auflsg. der bakteriellen Zellen unter dem Einfl. des Tyrothricins ist also nicht von einer NH₂-Entbindung begleitet; dagegen geht die spontane Auflsg. der Keime mit einer starken NH₂-Entbindung einher. (C. R. Séances Soc. Biol. Filiales 141. 360—62. April 1947. Inst. Pasteur, Serv. de chim. biol.)

WESLY. 4340

Michel Faguet und Pierre Nicolle, *Hemmung der Bakteriophagenlyse durch Penicillin. Aufhebung dieser Hemmung durch Penicillinase. Penicillin hemmt im Kulturmedium (Staphylokokken) die Bakteriophagenlyse völlig. Auch bei den Sulfonamiden ist dieser Vorgang zu beobachten. Dagegen hebt die Penicillinase diese Hemmung auf.* (Ann. Inst. Pasteur 73. 1150—54. Nov. 1947. Paris, Inst. Pasteur, Serv. du Bactériophage.)

KIMMERLE. 4340

G. Barac, *Penicillin, Diazo-reaktion und Reaktion mit Phosphorwolframmolybdänsäure.* Vf. konnte bestätigen, daß die Diazo-Rk. des Penicillins (I) nicht für I spezif. ist, sondern durch andere Substanzen, wahrscheinlich Verunreinigungen, bedingt ist. Die Rk. mit Phosphorwolframmolybdänsäure ist in Ggw. von I-G auf Phenole spezifischer als die Diazo-Reaktion. (C. R. Séances Soc. Biol. Filiales 141. 950—51. Sept. 1947. Liège, Univ., Inst. de Clin.)

BAERTICH. 4340

M. Moureau und Y. Chabbert, *Untersuchung über die Genauigkeit der biologischen Titration von Penicillin nach der Methode von B. Sureau, F. Depin und O. Schurr.* Vff. halten die Best.-Meth. der genannten Autoren für ausreichend genau. Als Test wird *Staphylococcus H Oxford*, dessen Sensibilität sich als konstant erwiesen hat, benutzt. Seine Standardisierung ist leicht. Das p_H soll bei 8,2 liegen. Das Vorhandensein von Glucose ist für die Best. ohne Einfluß. (C. R. Séances Soc. Biol. Filiales 141. 898—900. Sept. 1947. Bordeaux, Fac. de méd., Labor. de méd. exp.)

BAERTICH. 4340

H. R. Olivier und P. Drutel, *Die Wirkung dreier Antibiotica auf verschiedene Stämme von Bacillus subtilis.* Bei der Einw. von Streptomycin auf Sporen von *Bacillus subtilis* (I) zeigt sich in Verss., die sich über Monate erstreckten, daß die Auswahl der Stämme ohne jeden Einfl. auf die Verss. ist. Die Hälfte der Stämme ist gegen eine Lsg. von 1 E. unempfindlich, dagegen bei 10 E. tritt Rk. ein. Die gleichen Ergebnisse bzgl. der Stämme treten bei Penicillin in seiner Wrkg. auf I auf. Bei Anwendung eines Filtrates einer Kultur von *Streptomyces Welchii* auf die Sporen von I tritt bei einer Verdünnung von 1:10 keine Hemmungszone auf. (C. R. Séances Soc. Biol. Filiales 141. 1040—42. Okt. 1947.)

BAERTICH. 4340

Sam Berkman, Richard J. Henry, Riley D. Housewright und Jane E. Henry, *Untersuchung über die Adsorption von Streptomycin und seiner Gegenstoffe durch Salz.* Vortrag. Unters. der gegenseitigen Beeinflussung von Streptomycin u. einer Reihe anderer Substanzen u. der Einfl. der Salze auf diese Wirkung. Die Unters. wurden mit Dialyse, elektrophoret., spektroskop. u. biolog. Verss. durchgeführt. (J. Bacteriol. 54. 6. Juli 1947.)

KUNZMANN. 4340

Samuel R. Green, *Beitrag zu unseren Kenntnissen über die Wirkungsweise des Streptomycins.* Vortragsbericht. Salze der Brenztraubensäure u. der Fumarsäure begünstigen das Wachstum von *Escherichia coli* in Ggw. von 10 Mikrogramm/ml Streptomycin (I). Salze der Bernstein-, Ameisen-, Äpfel- u. Maleinsäure schützen die gleichen Bakterien vor der Einw. des I. Lactose wie auch Milch-, Essig- u. Propionsäure, Glycerin u. Glycerophosphate haben keinen antagonist. Effekt (bis 10 µg/ml) auf I. Die Fähigkeit eines Organismus, in Ggw. von 10 µg je ml I u. einer Säure mit 4 C-Atomen zu wachsen, sagt über I-Resistenz nichts aus. (J. Bacteriol. 54. 7. Juli 1947. New Brunswick, N. J., Agricult. exp. Stat., Dep. of Microbiol.)

KUNZMANN. 4340

Clarke T. Gray und Jorgen M. Birkeland, *Die Beziehung einiger Strukturkomponenten des Streptomycins zu seiner Wirkungsweise.* Vortragsbericht. Das Streptosonlacton ist der krit. Anteil des Streptomycinmoleküls. Die restlichen Anteile haben keine Wrkg. auf *Escherichia coli*. Die Carbonylgruppe ist für die Wirksamkeit nicht notwendig. (J. Bacteriol. 54. 6. Juli 1947. Ohio, Ohio State Univ., Dep. of Bacteriol.)

KUNZMANN. 4340

John Hays Bailey und Chester J. Cavallito, *Wirkungsweise des Dihydrostreptomycins.* Vortrag. Dihydrostreptomycin wird durch die Organismen oxydiert, dann durch das Cystein des Testserums inaktiviert. (J. Bacteriol. 54. 7. Juli 1947. Rensselaer, N. Y., Sterling-Winthrop Res. Inst.)

KUNZMANN. 4340

Ross S. Benham, *Die Wirkung von Streptomycin auf die Sauerstoffaufnahme von Eberthella typhosa.* Streptomycin (I)-Zusatz in einer Höhe von 1000 E./ml zu einer Suspension von *E. typhosa* (ca. 3 mg Bakterientrockensubstanz/ml in Phosphatpuffer p_H 7,4) bewirkte einen deutlichen Anstieg der O₂-Aufnahme, der nicht durch Oxydation von I oder Verunreinigungen desselben hervorgerufen wurde. Die Ausnutzung kohlen-

hydrathaltiger Substrate durch das Bacterium scheint in Ggw. von I vollständiger u. schneller abzulaufen. (Science [New York] 105. 69. 17/1. 1947. Chicago, Univ., Dep. of Bact. and Parasitol.) I. WEINMANN. 4340

C. Levaditi und J. Henry, *Die Wirkung von Streptomycin auf den Bacillus anthracis in vitro*. Streptomycin zeigt einen ausgeprägten antibiot. Effekt gegenüber *Bacillus anthracis* in vitro bei Anwendung von Einheiten in der Höhe von 1,0 bis 10 E. (E. = in γ pro cm³); es wurde *Streptomycin Merck* verwendet. Vergleichswerte ergaben sich mit Penicillin bei Einheiten von 0,25 u. 25 O. E. Die Wrkgg. zeigten eine frühzeitige u. vollständige Anabiose, die morpholog. Änderungen zur Folge hatte. (C. R. Séances Soc. Biol. Filiales 141. 583—84. Juni 1947. Inst. Alfred Fournier.) BAERTICH. 4340

T. Kushnick, C. I. Randles, C. T. Gray und J. M. Birkeland, *Streptomycinbedürftige Varianten von Escherichia coli, Pseudomonas aeruginosa und Bacillus subtilis*. Labor-Stämme von *Escherichia coli*, *Pseudomonas aeruginosa* u. *Bacillus subtilis*, welche Streptomycin (I)-resistent waren, wuchsen in einem modifizierten GROSSWITZ-Nährboden (vgl. J. Bacteriol. 50. [1945.] 109) unter Zugabe von I besser an. (Science [New York] 106. 587—88. 12/12. 1947. Ohio, State Univ., Dep. of Bacteriol.)

IRRGANG. 4340

C. Phillip Miller und Marjorie Bohnhoff, *Über den Mechanismus der Entwicklung von Streptomycinresistenz*. Vortragsbericht. Eine größere Anzahl von Meningokokken kann einzelne streptomycinresistente Individuen enthalten. In stärkeren als optimalen Dosen kann Streptomycin die Bldg. resistenter Varianten begünstigen. (J. Bacteriol. 54. 8. Juli 1947. Chicago, Ill., Univ. of Chicago, Dep. of Med.) KUNZMANN. 4340

Esther Stubblefield, *Eine morphologische Variante des Escherichia coli und ihre Widerstandsfähigkeit gegenüber Streptomycin*. Eine auf Agar gezüchtete *Escherichia coli*-Kultur zeigte eine Widerstandsfähigkeit gegenüber Streptomycin (I) von ca. 10 μ g/ml; die Weiterzucht des Stammes führte durch Zufall zur Entw. runder Zellen, die in Weiterkultur ihre Widerstandsfähigkeit gegenüber I bis auf 10000 μ g/ml erhöhten, sofern sie nicht wieder in Fortsetzung der Kultur Stäbchenform annehmen u. unter diesen Bedingungen nur noch bei < 100 μ g I/ml Nährsubstrat lebensfähig waren. Anhaltspunkte dafür, daß die runde Zellform eine bestimmte Zellform im Lebenscyclus der *Escherichia coli* darstellt, liegen nicht vor. (J. Bacteriol. 54. 569—73. Nov. 1947. Kalamazoo, Mich., Upjohn Co., Res. Labor.) H. P. FIEDLER. 4340

Kirsten Vennesland, Robert H. Ebert und Robert G. Bloch, *Die Demonstration von natürlich vorkommenden streptomycinresistenten Varianten bei dem humanen Stamm des Tuberkelbacillus H-37 RV*. Verss. auf DUBOS-Nährboden, beimpft mit 0,1 bzw. 0,2 mg einer 4 Wochen alten Kultur des Stammes H-37 RV. Eine begrenzte Anzahl von Röhrcchen, die in Ggw. der 50- bzw. 100fachen maximal bakteriostat. wirksamen Konz. von Streptomycin (I) bebrütet wurden, zeigte nach einiger Zeit Wachstum. Die daraus gewonnenen Bakterien zeigten eine 10000fach höhere Resistenz gegenüber I. Kontrolle der I-Wirksamkeit in den Ausgangskulturen nach längerer Bebrütung ergab, daß diese zwar abgenommen hatte, aber immer noch ein Vielfaches der abschwächenden I-Konz. betrug. (Science [New York] 106. 476—77. 14/11. 1947. Chicago, Univ., Dep. of Med., Frank Billings Med. Clinic.) JUNKMANN. 4340

J. R. May, A. E. Voureka und Alexander Fleming, *Probleme der Streptomycinbestimmung*. 1) Einfl. des Kulturmediums: Von 4 verschied. Kulturmedien, gewöhnlicher Brühe (I), Pepton-W. (II), Glucose-Phenolrot-Serum-W. (III) (Darst. durch kurzes Erhitzen eines Gemisches aus 2 (Tln.) Serum, 6 W., 2 10%ig. Glucoselsg. u. einer, deutliche Rotfärbung hervorrufenden Menge gesätt. Phenolrotlsg.), inakt., defibriertem menschlichen Blut (IV), benötigte I die höchsten, III die niedrigsten Streptomycin (V)-Konz. zur Hemmung einer gegebenen Testkultur; IV war verschiedentlich besser als I u. schlechter als II. — 2) Einfl. der Konz. des Kulturmediums: Mit W. 10fach verd. Brühe steigerte die Wrkg. von V gegenüber *Staphylococcus* um das 200fache, gegenüber *Klebsiella 41* sogar um das 333fache der Wrkg. in unverd. Brühe. Verdünnung mit physiolog. NaCl-Lsg. wirkte ebenfalls besser als die unverd., aber schlechter als die mit W. verd. Brühe. Noch deutlicher wurde die ungünstige NaCl-Wrkg. bei Verwendung von Serum-W., das für sich u. vor allem mit W. besser als mit NaCl-Lsg. verdünnt wirkte. — 3) Einfl. der Einsaatmenge des Testorganismus: Im Gegensatz zum Penicillin (VI) nimmt die V-Wrkg. mit zunehmender Einsaatmenge ab. Für Testzwecke erwies sich die Einsaatmenge von 10 cm³ Kulturmedium als optimal. — 4) Einfl. des Luftsauerstoffes: *Klebsiella 41* u. einige andere Organismen benötigen zur Wachstumshemmung unter anaeroben Bedingungen mehr V als unter aeroben. — 5) Einfl. der Testbehältnisse: Vgl. der mit gewöhnlichen Reagensgläsern (a) u. mit 2,5 cm langen offenen u. horizontal (b), geschlossenen u. horizontal (c) u. geschlossenen u. vertikal (d) gelagerten Capillaren erzielten Testergebnisse gegenüber

B. coli, Friedländer *B. u. Staph.* ergab (wohl aus den unter 4) zitierten Gründen) die Überlegenheit von a u. b; gegenüber *Streptococcus* verhielten sich alle Testgefäße gleich. — 6) Empfindlichkeit verschied. Testorganismen: Nach 1) u. 2) sind entsprechende Angaben nur bei gleichzeitiger Bekanntgabe der Kulturbedingungen von Wert. Auszugsweise zeigten in der Reihenfolge zunehmender Empfindlichkeit in Brühe *Streptococcus viridans*, *H. influenzae*, *B. dysenteriae* = *Haemol. streptococcus* u. *Staph.*, in Serum-W. *Ps. pyocyanea* = *B. paratyphosus A u. C* = *B. dysenteriae* = *Haemol. streptococcus* = *Streptococcus viridans*, Friedländers *B. u. Staph.* größte Empfindlichkeit. — 7) Verteilung des V auf Serum u. Blutkörperchen: In einer Verdünnung von 1/500000 zugesetztes V war in einem beschriebenen Modellvers. nach 1 Std. nur wenig, nach 6 Std. zu 50% vom Serum in die Blutkörperchen gewandert. — 8) V-Best. im Blut: Grundsätzlich hat hier eine Inaktivierung des V-hemmenden Serums durch 1/2std. Erhitzen auf 56° voranzugehen. Liquid erwies sich hierzu wegen seiner V-hemmenden Eigg. als ungeeignet. Wurde neben V auch VI appliziert, so ist letzteres bei Verwendung auch VI empfindlicher Testorganismen durch Zugabe von *Penicillinase* unschädlich zu machen. — Zur prakt. Best. wird als Medium III, aber mit nur 1% Glucose, als Testorganismus Friedländers *B.* (*Klebsiella* 41) oder der fast gleich empfindliche *Staph.* empfohlen. Das zu prüfende Serum wird mit physiol. NaCl-Lsg. in steigendem Maße verdünnt, 0,25 cm³ jeder Verdünnung mit 0,25 cm³ des nach 3 beimpften Mediums versetzt (in b) u. wie üblich fortgefahren. Es empfiehlt sich, den gefundenen V-Wert mit einem Blindvers. mit der in V-freiem Serum gelösten, gefundenen V-Menge als zutreffend zu bestätigen. (Brit. med. J. 1947. I. 627—30. 10/5.)

C. O. LAUBSCHAT. 4340

R. Linz, *Bestimmung des Streptomycins in biologischen Flüssigkeiten*. Modifikation der von DONOVICK u. Mitarbeitern (*J. Bacteriol.* 50. [1945.] 623) angegebenen Verdünnungsmeth. mit *Pseudomonas aeruginosa* als Testorganismus. Die Empfindlichkeit beträgt 0,82—0,9 γ /cm³, bei weiterer Verdünnung der Testkultur bis zu 0,4 γ /cm³. (*C. R. Séances Soc. Biol. Filiales* 141. 955—56. Sept. 1947. Bruxelles, Univ. libre.)

C. O. LAUBSCHAT. 4340

S. F. Quan und V. Kreekis, *Verdünnungsmethode zur schnellen Bestimmung von Dihydrostreptomycin und anderen antibakteriellen Agenzien in Körperflüssigkeiten*. Beschreibung einer einfachen Reihenverdünnungsmeth. zur Best. von *Streptomycin* (I) u. *Dihydro-I* in Gesamtblut, Plasma, Serum, Urin u. Faecesextrakten. Als Testorganismus dient *Bacillus prodigiosus*, der Methylenblau in Ggw. von 0,3 E. *Dihydro-I* oder I, nicht jedoch von 0,4 E./cm³ physiol. NaCl-Lsg. mit 1% Pepton reduziert. Die Ablesung erfolgt nach 3—4 Stunden. Die Meth. eignet sich ebenso zur Best. von Penicillinen, Streptothricin, Tyrothricin, quatern. Alkylammoniumsalzen u. einigen arom. Amidinen mit *B. subtilis*, *S. typhimurium*, *St. aureus SM*, *St. aureus 209 P* u. *Str. haemolyticus N. Y. 5* als Testbakterien. (*J. Lab. clin. Med.* 32. 1378—81. Nov. 1947. San Francisco, Univ. of California, George Williams Hooper Found. for Med. Res.)

K. MATER. 4340

R. W. Rivett und W. H. Peterson, *Streptolin, ein neues Antibiotikum aus einer Streptomycesart*. *Streptolin* (I) ist aus einer Kultur von *Streptomyces* No. 11 gewonnen worden auf einem Medium, das je 1% Sojabohnenmehl, geröstete Hundsbeeren, Glucose, 0,5% NaCl u. 0,1% CaCO₃ enthält (Medium A); hierbei wurden 2500/ml E. erhalten. Besser ist Medium B, das 2% Sojabohnenmehl, 0,5% Hundsbeeren, 2% Glucose, 1% NaCl u. 0,1% CaCO₃ enthält: 35000/ml E. Medium C bestand aus Nitraten, K-Phosphat, FeSO₄ u. Glucose: 10400/ml E. Das beste Medium enthält 1% Sojabohnenmehl, 1% geröstetes Korn, 1% Glucose, 0,5% NaCl u. 0,1% CaCO₃: 48600/ml E. Als notwendige N-Quelle war Sojabohnenmehl bes. gut, dazu Glucose u. Glycerin als C-Quelle, ferner NaCl; die Ausbeuten betragen 60—70%. Zur weiteren Reinigung wurde I-Helianthat in das Hydrochlorid verwandelt (vgl. PECK u. Mitarbeiter, *J. Amer. chem. Soc.* 68. [1946.] 772); dieses I-HCl enthält 34000/mg E. Bei 120° u. pH 3 bis 5 (1 Std.) wird es zu 50% unwirksam; in stärkeren Laugen u. Säuren ist es sehr unbeständig. Mäusen gegenüber ist es sehr giftig.

Versuche: Die Sporen von *Streptomyces* 11 werden auf einem Agarnährboden, der 1% Dextrin, 0,3% gerösteten Kornextrakt, 0,5% Trypton, 0,2% K₂HPO₄, 0,2% NaCl u. 0,001% Fe enthält, 5 Tage belassen; bei einem pH 2,5 wurde mit Celit u. das Filtrat bei pH 7,9 erneut mit Celit behandelt u. dann filtriert. Ein Vers. mit 50 Liter enthält bei pH 7,9 26000/ml E. Nach weiterer Reinigung mit Filter-Cel u. 7,6%ig. Pyridin-HCl bei pH 1,5 enthält die Fl. 65000/ml E. — *Streptolin-Helianthat*. 1,2 g I-HCl in 25 cm³ W. wurden bei pH 6,7 mit 1,25 g Methylorange, gelöst in 35 cm³ heißem W.; versetzt; in der Kälte schieden sich 1,69 g ab; F. 207—211° (Zers.); es enthält 15200/mg E. *Hydrochlorid*, aus dem Helianthat, [α]_D²⁵ —22° (c = 1,8); es enthält

34000/mg E. Die Giftigkeit von I-HCl bei Mäusen ist folgende: 0,09 mg werden vertragen, mit 0,27 mg sterben alle Tiere, mit 0,13 mg starben 40%, bei 0,20 mg 64%. In einer Tabelle sind vergleichende Werte von I mit Streptothricin u. Streptomycin angegeben; u. a. Wrkg. bei *B. subtilis*: I 33000/mg gegenüber Streptothricin mit 460000/mg. (J. Amer. chem. Soc. 69. 3006—09. Dez. 1947. Madison, Wisc., Univ. of Biochem.)

ROTHMANN. 4340

D. H. Peterson, D. R. Colingsworth, L. M. Reineke und C. DeBoer, Beweise für die Anwesenheit von Streptothricin in Streptolinkulturfiltraten. Aus 260 Liter eines Kulturfiltrats einer *Streptol* (I) erzeugenden *Streptomyces*species wurden 4,8 g einer I-freien Rohfraktion („Fraktion B“) gewonnen, die nach der Agarplattenmeth. von LOO u. a. (J. Bacteriol. 50. [1945.] 701) eine Wirksamkeit von 95 Einheiten/mg aufwies u. deren Wirksamkeit durch Al_2O_3 -Chromatographie auf 225 Einheiten/mg gesteigert werden konnte. Im Wachstumshemmungsvers. an 10 Bakterienstämmen (*B. subtilis*, *E. coli*, *S. marcescens*, *S. albus*, *S. aureus*, *B. cereus*, *P. vulgaris*, *S. schottmuelleri*, PCJ-3, T. R.-160) verhielt sich Fraktion B ähnlich wie *Streptothricin* (II) u. verschieden von I u. *Streptomycin*; an 41 anderen Bakterienstämmen zeigten Fraktion B u. II ähnliche Hemmungsaktivitäten. An *B. subtilis* waren die Verhältnisse der Wirksamkeit in der Brühe zu der im Agardiffusionstest von Fraktion B u. II ähnlich u. wichen stark von dem von I ab. Die intravenösen Toxizitäten (Maus) von Fraktion B u. II sind ähnlich; I ist 36mal stärker tox. als Fraktion B. Der *Streptomyces*-Stamm erzeugt somit außer I ein zweites, mit II ident. Antibioticum. (J. Amer. chem. Soc. 69. 3145—46. Dez. 1947. Kalamazoo, Mich., Upjohn Co.)

K. F. MÜLLER. 4340

S. C. Rittenberg, H. E. Sternberg und W. G. Bywater, Die Schnellbestimmung von Tyrothricin in Fermentationsflüssigkeiten. Zur Best. von *Tyrothricin* (I) in Kulturbrühen wird eine Farbkr. des in I enthaltenen *Tryptophans* (II) mit p-Dimethylaminobenzaldehyd (III) u. $NaNO_2$ herangezogen. Zentrifugierte Proben von 5—10 cm^3 (pH 4,0—4,5) I-haltiger Lsg. werden mit 5 cm^3 absol. A. 10 Min. geschüttelt u. nach 20 Min. Stehen erneut abgeschleudert. 1 cm^3 des klaren A.-Extrakts einer Mischung von 0,5 cm^3 5%ig. III-Lsg. (in konz. HCl), 0,5 cm^3 A. u. 5,0 cm^3 konz. HCl zugesetzt gibt eine rötliche Färbung, die mit 1 Tropfen 0,2%ig. wss. $NaNO_2$ -Lsg. nach blau umschlägt. Die Blaufärbung wird nach 15 Min. photoelektr. (Filter 400—465 μ) gemessen. Das Verhältnis *Gramicidin*: *Tyrocidin* in I wird von der Meth. nicht erfaßt, ferner können andere II-haltige, alkohollösl. Substanzen das Ergebnis verfälschen. Die Meth. erlaubt die Best. von minimal 25 γ I/ cm^3 mit einer Genauigkeit von mindestens 5%. (J. biol. Chemistry 168. 183—89. 1947. Jersey City, S. B. Penick and Co., Res. Div.)

K. MATER. 4340

Otto Schales und Godfrey E. Mann, Gramicidin-Derivate. 1. Mitt. Herstellung, hämolytische und bakterio-statische Eigenschaften. (Vgl. C. 1948. E. 1694.) *Gramicidin* (I) wurde mit verschied. Reagenzien (Formaldehyd, K-Nitrit, Chromsäure, Essigsäure, Brom, Jod, Hydroxylamin, HCl u. NaOH) behandelt. Die bei diesen Umsetzungen erhaltenen Derivv. unterscheiden sich hinsichtlich ihrer Toxizität, in ihren bakterio-stat. u. hämolyt. Eigg. sowohl gegenüber dem reinen I wie untereinander. Die Aktivität der neuen Verbb. gegenüber *Staph. aureus* schwanken zwischen 14 u. 58% der des I. Die mit dem Nitrit u. Brom erhaltenen Reaktionsprodd. waren inaktiv. Während bei einer Inkubationszeit von 4 Std. das bei der Rk. zwischen I u. Formaldehyd erhaltene Reaktionsprod. sich in seiner Wrkg. gegenüber dem ersteren nicht unterscheidet, wurde bei dem nach einer 18std. Reaktionszeit erhaltenen Methylol-I gegenüber dem *Staph. aureus* eine doppelt so starke Aktivität u. gegenüber *Strep. Lancefield* die halbe Aktivität ermittelt. (Arch. Biochemistry 13. 357—69. 1947. New Orleans, Chem. Res. Labor. of the Alton Ochsner Med. Found.)

ROHRLICH. 4340

R. Seigneurin und A. Roux, Von einigen höheren Pilzen gebildete antibiotische Substanzen. Die Unters. wss. Auszüge einer Anzahl höherer Pilze auf bakterio-stat. Wirksamkeit ergab bei *St. aureus* für Extrakte aus *Tricholome gorgii* u. aus *Clitocybe candida* eine 3- bzw. 2fach geringere Aktivität als für *Penicillin*. (Ann. Inst. Pasteur 73. 595—98. Juni 1947. Grenoble, Hôpitalaux civils.)

K. MATER. 4340

Nirmal Kumar Sen und Promode Ranjan Banerjee, Chemische Untersuchungen über den natürlichen Fruchtkörper des Pilzes *Polystictus sanguineus* (L) Mey. 1. Mitt. Es wird die chem. Analyse u. Unters. der antibakteriellen Aktivität des Fruchtkörpers von *Polystictus sanguineus* beschrieben. Die mit verschied. Lösungsmm. erhaltenen Extrakte zeigen verschied. starke antibakterielle Aktivität. Der Ae.-Extrakt enthält eine Substanz mit Säurecharakter u. mit der höchsten Aktivität gegenüber *Typhus* bacillen u. *Staph. aureus*. Der PAe.-Extrakt enthält eine Mischung von KW-stoffen u. etwas färbender Substanz. Der $CHCl_3$ -Extrakt enthält 2 Pigmente, ein rotes u. ein gelbes. In der gelben Fraktion wurde ein Flavonderiv. gefunden. Der für die antibakterielle

Wrkg. verantwortliche Faktor wird „Polyporin“ genannt. (Ind. News Edit. J. Indian chem. Soc. 10. 53—59. 1947. Calcutta, Presidency Coll., Chem. Labor.)

PATZSCH. 4340

A. R. Prévot, H. Beerens und J. Zimmès-Chaverou, *Untersuchung über die morphologischen, physiologischen und biochemischen Merkmale von Spherophorus varius*. Aus einem Zahngeschwür wurde ein gramnegativer, nicht sporender Anaerobier isoliert, der sich als *Spherophorus varius* erwies. Er gleicht *Sph. funduliformis*, bildet aber lange, treppenförmige Verbände, die den Eindruck multivacuolärer Streptobacillen erwecken. Die Sphäroiden sind sehr zahlreich u. erscheinen früh in allen Substraten. In der Gelatinestichkultur entstehen linsenförmige Kolonien. In einer glucosehaltigen VF-Bouillon wachsen die Keime rasch, trüben diffus u. entwickeln große Mengen überreichenden Gases. Gelatine wird nicht verflüssigt, Milch gerinnt nicht. Sehr gute Vergärung von *Glucose*, *Lävulose*, *Maltose*, *Galaktose*, *Saccharose*, *Lactose*, *Sorbit* u. *Glycerin*. Keine Nitratred., jedoch wird Neutralrot innerhalb 24 Std. reduziert. Indolbdg., Spuren von *Skatol*, H_2S , NH_3 , Aldehyde, Ketone u. flüchtige Amine, Alkohole, Acetylmethylcarbinol u. flüchtige Säuren treten auf. Unter letzteren befindet sich Milchsäure, aber keine Bernsteinsäure. Keine pathogene Wrkg. auf Kaninchen u. Meerschweinchen. Keine Toxine u. Hämolyse. 5 O.E. Penicillin hemmen die Entw. absolut. (Ann. Inst. Pasteur 73. 390—91. April 1947. Paris, Inst. Pasteur.)

J. KEIL. 4350

A. R. Prévot und J. Laplanche, *Untersuchung über ein neues anaerobes Bacterium aus Französisch-Guinea; Cillobacterium combesi n. sp.* Aus der Urwalderde Französisch-Guineas isolierten Vff. ein neues anaerobes Bacterium mit folgenden Merkmalen: grampositiv, red. Neutralrot u. Safranin, Gelatineverflüssigung in 5 Tagen, Milchgerinnung nach 8 Tagen; koagulierte Proteine werden nicht angegriffen, keine Vergärung von Zucker, keine Red. von NO_3 zu NO_2 . In der VF-Bouillon mit 1% *Glucose* werden 0,07 g H_2S u. NH_3 , Alkohole, Spuren von *Acetylmethylcarbinol* u. 0,32 g/100 cm³ an flüchtigen Säuren (Ameisen-, Butter- u. Valeriansäure) gebildet. (Ann. Inst. Pasteur 73. 687—88. Juli 1947. Paris.)

J. KEIL. 4350

P. Drutel und H. R. Olivier, *Die Einwirkung verschiedener Stämme von Bacillus subtilis auf die Kohlenhydrate*. Um die verschied. Arten des *Bacillus subtilis* zu unterscheiden, wird ihre Einw. auf 9 Kohlenhydrate (Galaktose, *Glucose*, *Lactose*, *Lävulose*, *Maltose*, *Mannose*, *Saccharose*, *d-Xylose* u. *l-Xylose*) untersucht. Zu diesem Zweck wird der *Bacillus subtilis* in Pepton-W. vom pH 7,6 gezüchtet; nach Zugabe von 2%ig. Kohlenhydratlsgg. u. 48std. Verweilen im Wärmeschrank bei 37° wird die Restmenge der Kohlenhydrate mit FEHLINGScher Lsg. bestimmt. Aus den in einer Zahlentafel zusammengestellten Ergebnissen geht hervor, daß die 10 geprüften Stämme von Bazillen der Gruppe *subtilis* hauptsächlich die *Saccharose* fermentieren. Es folgen, geordnet nach der Angriffsstärke, *Maltose*, *Mannose*, *Glucose*, *Lävulose* u. *d-Xylose*, wogegen *Lactose* u. *l-Xylose* wenig u. *Galaktose* fast gar nicht zerstört wird. Diese Eigg. weisen alle Stämme gemeinsam auf; ihre Unterscheidung ist möglich auf Grund ihrer Einw. auf *Saccharose*, die zwischen 47,4 u. 94,3% schwankt. (C. R. Séances Soc. Biol. Filiales 141. 374—77. April 1947.)

WESLY. 4350

Frédéric Diéner, *Anpassung von Mikroben an Arsenate*. *B. Eberth* u. *B. Paratyphi B* lassen sich nicht in gleicher Weise wie *B. Coli* gegen 10%ig. Arsenatlsgg. widerstandsfähig machen. Die Anpassung gelingt jedoch, wenn man mit einer 0,5%ig. Arsenatlsgg. beginnt u. 3% K_3PO_4 zusetzt. Sobald die Arsenatkonz. jedoch 2% erreicht hat, muß das Phosphat aus der Lsg. entfernt werden, da es dann die Anpassung nur hindert; es wirkt also nur einleitend auf die Reaktion. (C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 225. 1394—95. 22/12. 1947.)

KALIX. 4350

G. Pontecorvo, *Genetische Methoden in der Entwicklung von mikrobiologischen Bestimmungsverfahren*. Kurze Übersicht über Ergebnisse der Arbeiten von AUERBACH, BEADLE, DEMEREC, FRIES, PONTECORVO, RAPER, TATUM u. ihren Mitarbeitern (1941 bis 1946) über die Verwendung von natürlichen oder durch ionisierende Strahlung oder chem. erzeugten Mutanten gewisser Hefen, Schimmelpilze u. Bakterien, die die erbliche Unfähigkeit erworben haben, einen für sie erforderlichen Nährstoff zu synthetisieren u. nun durch ihr Wachstum die Ggw. dieses Stoffes im Substrat beweisen u. seine Best. ermöglichen. (Biochem. J. 41. Nr. 1. XII—XIII. 1947.)

DEGNER. 4360

T. F. Macrae, *Bestimmung von Aminosäuren auf biologischem Wege*. Kurze Übersicht über den Stand der Entw. der Verff., die dadurch gekennzeichnet sind, daß geeignete Mikroorganismen auf die Ggw. einer für sie spezif. exogenen Aminosäure im Substrat durch Wachstumsbeschleunigung reagieren. Beim Vorliegen der ziemlich reinen Aminosäure sind diese Verff. quantitativ u. zur Best. des Reinheitsgrades brauchbar. Bei komplizierteren Substraten können andere Stoffe (Vitamine, andere Amino-

säuren, Salze usw.) durch eigene wachstumshemmende oder -fördernde Wrkg. auf den Mikroorganismen stören. (Biochem. J. 41. Nr. 1. X. 1947.) DEGENER. 4360

D. J. Finney, *Statistische Gesichtspunkte bei mikrobiologischen Bestimmungen*. Kurze Übersicht über die *Dosis-Verhaltensbeziehung* (I) bei mikrobiol. Testmethoden. Bei proportionaler I gilt $y = a + b R x$, wenn $y = a + b x$ die Standardkurve u. R die gesuchte Aktivität darstellen; Zahl der notwendigen Bestimmungen, Prüfung der Linearität. Bei nichtlinearer I ist häufig eine Vereinfachung der Berechnung durch eine Transformation von Dosis u. Verhaltensgröße erzielbar, z. B. besteht oft eine gradlinige Beziehung zwischen Verh. u. dem Logarithmus der Dosis. Die statist. Analyse komplizierter I-Kurven ist umständlich. In solchen Fällen wird von IPSEN (Contribution to the Theory of Biological Standardization. Copenhagen, 1941) Best. einer *Standard-Verhaltenskurve* vorgeschlagen, die zur empir. Umwandlung der für Standard- u. Testprobe-Rk. in *Äquivalentdosen* dienen kann. Bei Serientesten ist eine Standardisierung der Berechnungen zur Verminderung der Rechenarbeit wesentlich, wobei letztere häufig durch graph. Methoden zu ersetzen ist. (Biochem. J. 41. V—VII. 1947.)

K. MAIER. 4360

Paul Chauchard, Henriette Mazoue und Raoul Lecocq, *Chronaximetrieforschung über p-Aminobenzoensäure und Verbindungen mit Vitamin H-Wirkung (bakteriologische Nutzenwendungen)*. p-Aminobenzoensäure (I), aber auch Biotin u. Folsäure, per os oder subcutan einem Normalindividuum zugeführt, üben zuerst eine Erregung, dann eine Depression auf den Nervenfunktionsablauf aus. Diese Wrkg. dient als Test, um die Antisulfonamid-Aktivität verschied. Substanzen u. bes. von Mikroorganismen (MO) zu bestimmen, in dem die Änderung der Chronaxie gemessen wird. So werden bei Ratten, die 2 bis 3 Tage lang p-Aminophenylsulfonamid erhalten hatten, durch sulfonamidresistente MO die erhöhten Chronaxiewerte normalisiert, durch sulfonamidensensible MO nicht verändert. Ein analoger Test ist mit Penicillin (II) durchführbar. Hier fanden Vff. noch, daß I gegen II zu sensibilisieren vermag, was klin. ausgenutzt wird. (Ann. Inst. Pasteur 73. 922—25. Sept. 1947.)

K. BÖHM. 4360

Eric C. Wood, *Berechnung des mikrobiologischen Verbrauchs von Aminosäuren und anderer Wachstumsfaktoren*. Bei mikrobiolog. Unterss. über spezif. Nährstoffe ist die Beziehung zwischen Dosis des angewandten Stoffes u. des darauf erfolgenden Wachstums oft nicht linear. Es wurde gefunden, daß beim Auftragen des \log_{Dosis} gegen $\log_{Wachstum}$ die sich ergebenden Punkte gewöhnlich über ein größeres Gebiet linear verlaufen. Dies ermöglicht eine leichte Berechnung der Versuchswerte u. ihrer Fehler. Beispiel mit Kurven. (Analyst 72. 84—90. März 1947. London, Vivol Ltd.)

GOEBEL. 4360

A. Z. Hodson und G. M. Krueger, *Die direkte Bestimmung von Leucin. Anwendung auf Milch und einige andere Nahrungsmittel*. Es wurde eine direkte Meth. zur Best. von Leucin in Nahrungsmitteln entwickelt unter Verwendung einer „leucinfreien“ Mutante von *Neurospora crassa*. Sie erfordert vor der Best. keine Hydrolyse des Eiweißes u. gibt Werte, die gut mit den nach der *S. faecalis*-Meth. erhaltenen übereinstimmen. (Arch. Biochemistry 12. 435—40. 1947. Greenville, Ill., Pet Milk Co., Res. Labor.)

K. MAIER. 4360

Milliard J. Horn, D. Breese Jones und Amos E. Blum, *Mikrobiologische Bestimmung von Threonin in Proteinen und Nahrungsmitteln*. (Vgl. hierzu C. 1947. 1777.) Zur mikrobiolog. Best. des Threonins (I) ist *Streptococcus faecalis* geeignet. Das Kulturmedium u. der Vorgang waren dieselben wie bei der Lysinbest., lediglich das Pyridoxin wurde durch 400 γ -Pyridoxamin ersetzt. I-Geh. einiger Proteine u. Nahrungsmittel für aschefreies u. getrocknetes Material: Arachin 2,89, Casein 4,80, Conarachin 1,93, Baumwollsamenglobulin 3,96, Cocosnußglobulin 4,06, Edestin 4,34, Ovalbumin 4,48, Gelatine 2,10, Glycerin 3,0, Lactalbumin 5,37, Erdnuß, Gesamtglobuline 3,24, Phaseolin 4,16, Rindermuskel 5,80, Zein 2,62, Gerste 0,42, Brasil. Nußmehl 1,60, Mais (insgesamt) 0,54, Mais (Keim entfettet) 1,09, Baumwollsamemehl 2,38, Trockenei 3,00, Trockenmilch 2,15, Erdnußmehl 1,93, Erbsen 1,09, Reis 0,28, Sojamehl 2,53, Weizen 0,57, Weizen (Keim entfettet) 1,63, Roggen 0,49, Bierhefe 2,54%. Die ermittelten Werte stimmen mit den theoret. bzw. den bisher bekannten Daten des Schrifttums gut überein. (J. biol. Chemistry 169. 739—43. Aug. 1947. Washington, D. C., U. S. Dep. of Agric., Agricultural Res. Administration, Bureau of Human Nutr. and Home Economics.)

JUNG. 4360

Max S. Dunn, Merrill N. Camien, S. Shankman und Harriette Block, *Die Bestimmung von d(—)- und l(+)-Glutaminsäure in Eiweißhydrolysaten*. Vff. stellen fest, daß d(—)-Glutaminsäure (I) keine Wachstumswrkg. auf *Streptococcus faecalis* R (8043) u. *Leuconostoc citrovorum* (8082) ausübt u. daß I eine mit der l(+)-Glutaminsäure (II) gleiche Wrkg. auf 7 Stämme ausübt. I zeigt eine unterschiedliche schwache Wrkg. auf 11 Stämme. Es wird gezeigt, daß I u. II mit beträchtlicher Genauigkeit in Aminosäuretest-

mischungen mit einem Verhältnis von 1:3 an I u. II best. werden können. Es wird aus den Unters. geschlossen, daß Casein wenig, wenn überhaupt I enthält u. daß Zellen von *Lactobacillus arabinosus* einen Geh. von ungefähr 4% sowohl von I als auch von II enthalten. (J. biol. Chemistry 168. 43—49. 1947. Los Angeles, Calif., Univ., Chem. Labor.) NEHRING. 4360

M. Walter, *Die mikrobiologische Bestimmung von d(+)-Panthenol als 2.4-Dioxy-3.3-dimethylbuttersäure*. Durch Verseifung wird *D(+)-Panthenol* (I) in *2.4-dioxy-3.3-dimethylbuttersäures Na* (II) u. *3-Aminopropanol* gespalten. *Acetobacter suboxydans* kann zum Wachstum statt I auch II verwerten. Weil diese Mikroorganismen zur Bldg. einer Oberflächenhaut neigen, die sich durch Schütteln nicht gleichmäßig verteilen läßt, sind Trübungsmessungen zur Best. des Wachstums ungeeignet. Doch kann das Wachstum auch durch Titration der gebildeten *Gluconsäure* verfolgt werden, wenn Glucose als Kohlenhydratquelle zur Nährlsg. gegeben wird. Bessere Ergebnisse werden durch Best. der Sorbose mit FEHLINGScher Lsg. erhalten, wenn Sorbitnährböden verwendet werden. Die Zus. eines vollsynthet. Nährbodens ist angegeben. (Z. Vitaminforsch. 18. 228—36. 1947. Basel, F. Hoffmann-La Roche & Co. A.G., Wissensch. Labor.) LOCH. 4360

S. C. Pillai, T. K. Wadhvani, M. I. Gurbaxani und V. Subrahmanyam, *Relative Wirksamkeit von Bakterien und Protozoen bei der Ausflockung und Oxydation in Wasser suspendierter organischer Substanz*. 81 Bakterienstämme aus Wasserproben, Böden, Komposthaufen, Abwasser u. Faeces (Rind, Pferd) werden einzeln oder mit *Protozoen* (*Vorticella*, *Epistylis*) in sterilisierte Suspensionen organ. Materials (I), erhalten aus Boden, Abwasser u. Kompost, gebracht, Luft hindurchgeleitet u. die ausflockende Wrkg. der Organismen auf I untersucht. Die Bakterien zeigten gegenüber den Protozoen ein relativ kleines Ausflockungs- u. Oxydationsvermögen für I. Die Protozoen spielen bei der aeroben Reinigung von Abwasser usw. eine entscheidende Rolle. (Current Sci. 16. 340—41. Nov. 1947. Bangalore, Indian, Inst. of Sci., Dep. of Biochem.) K. MAIER. 4360

Maurice Stacey, *Übersicht über Immunochemie*. Bericht über Forschungsergebnisse in der Immunochemie betreffend die chem. Natur von Antigenen u. Antikörpern, die Antigen-Antikörperk., Entstehung u. Reinigung von Antikörpern, Analysen bakterieller Antigene u. Blutgruppensubstanzen usw. — 171 Literaturangaben. (Quart. Rev. [chem. Soc., London] 1. 179—245. 1947. Birmingham, Univ., Dep. of Chem.) FISCHODER. 4370

Henry P. Treffers, *Immunochemie*. Übersichtsbericht. Methoden, bakterielle Ernährung, bakterielle Toxine, markierte Elemente bei der Unters. von bakteriellen u. Virusantigenen, bakterielle u. Blutgruppenantigene, bakterielle Enzyme, Viren, Ursprung u. Eigg. der Antikörper, Anthraximmunität. 113 Literaturzitate. (Annu. Rev. Microbiol. 1. 263—90. 1947. New Haven, Conn., Yale Univ., School of Med., Dep. of Bacteriol. and Immunol., Sect. of Immunochem.) K. MAIER. 4370

Emil L. Smith und Richard D. Greene, *Weitere Untersuchungen über die Aminosäurezusammensetzung von Immunproteinen*. Die aus dem Plasma von Mensch, Pferd u. Kuh isolierten Immunproteine, sowie die Lactoglobuline des Colostrums u. der Kuhmilch wurden mikrobiolog. mit *Streptococcus faec.* auf Geh. an Arginin, Histidin, Lysin, Isoleucin, Threonin u. Methionin untersucht. Cystin wurde photometr. nach BRAND u. KASSELL bestimmt. Unter den Plasmaproteinen haben die γ -Globuline von Pferd u. Kuh einen höheren Geh. an bas. Aminosäuren, Isoleucin, Threonin u. Methionin als die T-Globuline der gleichen Arten. Von den menschlichen Proteinen ist das γ -Globulin II-1,2 den γ -Globulinen der anderen Arten ähnlich u. das γ -Globulin II-3 den T-Globulinen. Die gesamte Gruppe der Immunproteine ist sich in der Zus. sehr ähnlich. Bemerkenswert ist der hohe Geh. an Threonin (7,4—11,1%). Für den S-Geh. sind hauptsächlich Cystin u. Methionin verantwortlich. (J. biol. Chemistry 171. 355 bis 362. Nov. 1947. New Brunswick, E. R. Squibb and Sons, Biol. Labors.) HEYNS. 4370

Alexandre Rothen, *Immunbiologische Reaktionen zwischen Filmen von Antigenen und Antikörpermolekülen*. Antigene werden als Filme auf Metallplatten angetrocknet. Verwendung finden Eialbumin, Rinderalbumin, Ferritin u. Polysaccharid vom *Pneumococcus III*. Ehe die Antikörper als Tropfen aufgebracht wurden, wurden die Filme mit einer Schicht von Bariumstearat, Oktaodekylamin u. Formvar (Polyvinylformalin) bedeckt. Durch Dickenmessung wurde nach Rk. mit dem Antikörper die Intensität der Antigen-Antikörperk. bemessen. Vergleichbare Ergebnisse erzielte man nur bei genau eingehaltener Waschtechnik. Die Rk. wurde durch die aufgetragenen Schichten, je nach ihrer Dicke gehemmt. Je dicker die Schicht, um so stärker die Hemmung. Der

Einfl. dieser Fremdkörperbarriere ist also lediglich durch seine Dicke bedingt. (J. biol. Chemistry 168. 75—97. 1947. New York, Rockefeller Inst. for Med. Res., Labor.)

MÜLHENS. 4370

F. Haurowitz, Sh. Tekman, Mürvet Bilen und Paula Schwerin, *Die Reinigung von Azoprotein-Antikörpern durch Dissoziation spezifischer Präcipitate*. Azoproteine (Anthransäure, p-Aminobenzylamin-, Arsanilsäure- u. Sulfanilsäure-Schafserserumglobulin sowie Anthranilsäure-Rinderserumglobulin) wurden zur Immunisierung von Kaninchen verwandt. Die gewonnenen Sera wurden mit dem homologen Antigen versetzt, nach Präcipitation noch 30 Min. bei 38° gehalten u. dann für 12 Std. eingefroren. Anschließend wurden die Präcipitate isoliert, im 2—3fachen Vol. einer 10%ig. NaCl-Lsg. aufgeschwemmt u. nach Abkühlen auf 0° mit HCl oder H₃PO₄ (meist 0,1 n) auf das doppelte Vol. aufgefüllt. Anschließend wurde sofort abzentrifugiert u. das Überstehende mit NaOH neutralisiert. Das Zentrifugat wurde dann noch ein zweitesmal ebenso extrahiert. 50—80% des Antikörpers sind auf diese Weise extrahierbar. Durch Wiederholung des gesamten Vorgangs läßt sich eine mindestens 90%ig. Antikörperpräparation erhalten. — Die Dissoziation des spezif. Präcipitats durch Säure-Salzmischungen beruht auf der Unlöslichkeit von Azoproteinen in Säuren. (Biochem. J. 41. 304—08. 1947. Istanbul, Univ., Dep. of Biol. and Med. Chem.)

JUNG. 4370

Gunnar Norlin, *Über die eiweißbildenden Eigenschaften des Diphtheriebacillus*. Diphtheriebakterien (P. W. 8-Stamm „Toronto“) bilden bei Züchtung auf Caseinhydrolysatmedium nach MÜLLER u. MILLER (J. Immunology 40. [1941.] 21) unter Zusatz von Fe ca. 30 Flockungseinheiten Diphtherietoxin (I)/cm², die 1,5 mg Eiweiß-N/100 cm³ entsprechen. Daneben wird anderes Eiweiß entsprechend 3,5 mg N/100 cm³ synthetisiert. Wenn die Fe-Menge derart bemessen ist, daß kein I im Kulturfiltrat direkt nachgewiesen werden kann, sind auf Grund des Tiervers. ca. 10⁵—10⁶ cutane Dosen/cm³ vorhanden, während die Eiweißsynth. gleich bleibt. 0,33 mg Fe/Liter Nährlsg. vermindern die I-Bldg. auf 1/10 u. steigern das Bakterienwachstum um ca. 20% ohne eine Veränderung der Proteinsynth. oder des Zuckerverbrauchs hervorzurufen. Bei 1 mg Fe/Liter ist die I-Bldg. vollständig gehemmt. (Acta pathol. microbiol. scand. 24. 525 bis 530. 1947. Stockholm, State Bacteriol. Labor.)

K. MAIER. 4370

Louis Pillemer, David Toll und Shirley J. Badger, *Die Immunochemie von Toxinen und Toxoiden*. 3. Mitt. *Die Isolierung und Kennzeichnung von Diphtherietoxoid*. Methoden zur Trennung von hochgereinigtem Diphtherietoxoid (I) (entgiftetem Toxin) werden angegeben. I ist ein wasserlös. homogenes Protein mit einer elektr. Beweglichkeit von $8,1 \times 10^{-5}$ in Veronalpuffer von 0,1 Ionenstärke bei p_H 8,6 u. einer gleichmäßigen Sedimentierung von 4,6 SVEBERG-Einheiten. Die Herst. ergibt konstante Löslichkeitsverhältnisse u. befriedigt die bekannten Anforderungen für ein reines Protein. Gereinigtes I enthält weder S, P, Kohlenhydrat noch Fe, Co oder Porphyrin. Das gereinigte I präcipitiert nicht mit antidiphther. Kaninchen Serum. Das Endprod. enthält 2000—2200 Lf pro mg Stickstoff. Es zeigt eine starke Flockung mit Antitoxin mit einer merklich verkürzten Flockungszeit gegenüber dem ungereinigten Toxoid. (J. biol. Chemistry 170. 571—85. Okt. 1947. Cleveland, Western Reserve Univ., Inst. of Pathol.)

MÜLHENS. 4370

Richard Merten und Hans Thanisch, *Abwehrfermentreaktionen gegen Bakterieneiweiß (Tuberkelbacillen und Diphtheriebacillen)*. (Vgl. C. 1948. I. 915.) Nach der Injektion von Tuberkelbakterien- u. Diphtheriebacilleneiweiß treten im Harn von Kaninchen Abwehrproteinasen auf, die spezif. gegen das injizierte Eiweiß gerichtet sind. (Z. Vitamin-, Hormon- u. Fermentforsch. [Wien] 1. 337—50. 20/12. 1947. Köln, Univ., Med. Klinik.)

FISCHODER. 4370

Richard Merten und Wilhelm Jäger, *Abwehrfermentreaktionen gegen Bakterientoxine (Tuberkulin und Diphtherietoxin)*. Kaninchen wurden Tuberkel- oder Diphtherietoxin injiziert u. das Auftreten von Abwehrfermenten im Harn sowie deren Abklingen verfolgt. Der Abbau der Substrate wurde durch die Ninkhydrin-Rk. mittels Photozellen-colorimeters bestimmt. Tbc-Behandlung führt zum Abbau von Tbc-Protein, der sich durch Intensität deutlich vom geringeren Abbau des Diphtherieproteins, sowie Leber- u. Eiersubstrat unterscheidet. Auch nach Di-Behandlung zeigen sich spezif. Abbaureaktionen. Nach der Behandlung mit entgifteten Di-Formoltoxoid bleibt die Abwehrferment-Rk. aus. (Z. Vitamin-, Hormon- u. Fermentforsch. [Wien] 1. 27—42. 1/8. 1947. Köln, Univ., Med. Klin.)

LOCH. 4370

Clara Torda und Harold G. Wolff, *Über den Mechanismus der durch Clostridium botulinum-Toxin hervorgerufenen Lähmung*. Die Wirkung des Toxins auf die Acetylcholin synthese und auf gestreiften Muskel. Geringe Dosen der Toxine (I) von Cl. botulinum, Typ A u. B, verminderten in aeroben u. anaeroben Verss. mit zerkleinertem Frosch- u. Mäusehirn, sowie mit Hirn I-behandelter Mäuse die Acetylcholin(II)-Synthese.

Die Hemmung *in vivo* war nicht vollständig, da wahrscheinlich die Zellkomponenten das intracelluläre Enzym vor I-Einw. schützen. Die Ansprechbarkeit gestreiften Muskels (*Rectus abdominis*) auf II erfuhr durch kleine I-Konz. (1—100 DL₅₀/100 cm³ Ringerlsg.) keine Änderung, durch hohe (10 000 DL₅₀/100 cm³) eine mäßige Steigerung. Die Verss. deuten darauf hin, daß der Wirkungsmechanismus von I bei Auslösung der Lähmung vorwiegend in einer Verminderung der II-Synth. besteht. (J. Pharmacol. exp. Therapeut. 89. 320—24. April 1947. New York Hosp. and Cornell Univ., Med. Coll., Dep. of Med. (Neurol.) and Psychiatry.) K. MAIER. 4370

Maylis Guillaumie, M. Fabre und G. Bécoulet, Die hämolytische Wirksamkeit verschiedener Präparate von *Perfringentoxin*. Gewisse Perfringentoxine, die in einer bestimmten Nährflg. unter Zusatz von Cholesterin oder Leber bereitet worden sind, sind kaum hämolyt. in gewöhnlichem physiol. W. oder in phosphathaltigem physiol. Wasser. In Ggw. von kalkhaltigem physiol. W. u. von Hammelerythrocyten gestatten diese Toxine die Best. des Geh. der Anti-Perfringensseren an Antitoxin. (C. R. Séances Soc. Biol. Filiales 141. 335—38. April 1947.) WESLEY. 4370

G. Sandor, Die Eigenschaften und die Reinigung der Antitoxine. Antitoxine (AT) gehören im Gegensatz zu anderen Antikörpern, die Euglobuline sind, der Pseudoglobulinfraktion an u. sind im Rohserum mit nicht spezif., aber physikal.-chem. ident. Proteinen verbunden. Fällungen mit Salzen führen daher nicht zu einer ausreichenden Reinigung der AT. Durch Pepsin (I) im schwach sauren Milieu erfahren AT nur geringfügige Veränderungen (Verkleinerung des Mol.-Gew. von 180 000 auf etwa 90 000, Abnahme des N-Geh. pro AT-Einheit, geringere Elektrophoret. Wanderungsgeschwindigkeit, Verschiebung des isoelektr. Punktes von p_H 5,8—6,0 auf etwa 7,0, verringerte Koagulation bei Erwärmung, Verlust der Absorbierbarkeit durch Al(OH)₃ oder Ca-Phosphate). Normale Serumproteine dagegen werden durch I wesentlich stärker angegriffen, sie sind dann durch Erwärmung leicht koagulierbar u. werden von Al(OH)₃ gut absorbiert. Die hohe Resistenz der AT-Moll. gegen I machen die proteolyt. Serumreinigung zur Meth. der Wahl. Bei Behandlung von Flocken aus Toxin u. AT (aus Rohserum) mit I sind AT eluierbar, die ähnliche Eigg. wie die direkt aus Serum mittels I gewonnenen besitzen, aber 0,03 mg Protein pro E. enthalten u. sich teilweise wie Euglobuline bei der Dialyse verhalten. Die elektrophoret. Fraktionierung zwecks AT-Anreicherung kann mit Erfolg nur an einem durch Na₂SO₄-Fällung gewonnenen Gemisch von β- u. γ-Globulinen durchgeführt werden. Das elektrophoret. Verf. arbeitet relativ verlustreich, liefert aber sehr reine AT, die völlig gleiche Eigg. haben wie die durch I gereinigten (Mol.-Gew. 90 000). (Bull. Soc. Chim. biol. 29. 157—64. Jan./März 1947. Paris, Inst. Pasteur.) FISCHÖDER. 4370

C. L. Oakley, Die Bestimmung von Antitoxinen. Die in Bakterienfiltraten enthaltenen Toxine (I) sind in einigen Fällen Enzyme, wie z. B. das α-Toxin von *Cl. welchii*, das β- u. γ-Toxin von *Cl. oedematiens*, die Lecithinasen darstellen, oder das K-Toxin von *Cl. welchii*, eine Collagenase, während Art u. Wirkungsweise der übrigen unbekannt sind. Ihre Ggw. ist durch die charakterist. Wrkg. nachweisbar (letal bei intravenöser Injektion, nekrot. oder hautrötend bei intracutaner, hämolyt.). Alle I haben Antigencharakter, d. h. sie rufen in lebenden Säugetieren nach der Injektion Bldg. von Antitoxine (II) hervor, welches die Toxizität von I neutralisieren kann. II werden durch Beziehung auf einen willkürlich gewählten Standard ausgewertet, indem man die Menge des unbekanntes Serums ermittelt, die die Aktivität der „Filtratstdosis“ (A) auf ein bestimmtes Niveau herabsetzt. A ist die Menge tox. Filtrats, die mit x Einheiten Standardantitoxin gemischt unter geeigneten Bedingungen eine bestimmte Standardwrkg., z. B. Abspaltung einer gewissen Menge einer definierten Substanz aus Substrat bei I mit Enzymcharakter, 20%ig. Hämolyse einer Erythrocytensuspension, Bldg. nekrot. Bezirke bestimmter Größe auf Meerschweinchenhaut, Tod der Hälfte injizierter Tiere, Auslsg. von Tetanus innerhalb bestimmter Zeit, usw. hervorruft. Die derart ermittelte A des tox. Filtrats wird mit verschied. Mengen des unbekanntes Serums gemischt. Die Mischung, welche die Standardwrkg. erzeugt, enthält x Einheiten Antitoxin (IIa). Werden mehrere Wrkgg. eines Toxins zur Ermittlung des IIa-Werts eines Serums herangezogen, dann ergibt jeder Effekt den gleichen Serumwert. Umgekehrt liegt bei gleichen, durch verschied. Effekte eines Filtrats (Toxin) bestimmten Serumwerten ein Toxin vor. Ergeben sich für die einzelnen Wrkgg. unterschiedliche Serumwerte, so sind im Filtrat mehrere I enthalten. (Biochem. J. 41. XV—XVI. 1947.) K. MAIER. 4370

Ch. Gernez, A. Sevin und G. d'Halluin, Die *in vivo*-Wirkung von Penicillin auf die Reinigung der Kaninchen- und Kuhpockenlymphe. Penicillin(I)-Injektionen beeinflussen beim Kaninchen u. bei der Kuh weder die Entw. der Pockeninfektion noch die Aktivität des Pockenvirus, jedoch nehmen die Bakterienzahlen der Vaccine um ca.

85% u. bei nachfolgender Glycerineinw. insgesamt um ca. 90% gegenüber denen der Lymphe nicht I-behandelter Tiere ab. (C. R. Séances Soc. Biol. Filiales 141. 1233—34. Dez. 1947. Inst. Pasteur.) K. MAIER. 4370

Ch. Gernez, A. Sevin und G. d'Halluin, *Die in vitro-Wirkung von Penicillin auf die Reinigung der Kuhpockenlymphe.* (Vgl. vorst. Ref.) Die bakterienvermindernde Wrkg. von Penicillin (I) auf Kuhlymphe ist in vitro weniger deutlich u. konstant als in vivo. Dieser Unterschied beruht, wenigstens teilweise, auf der Bldg. von „Antipenicillin“ durch verschied. Bakterien, besonders durch *B. proteus*, *B. subtilis*, *B. anthracoides*. In Glycerinimpfstoff (Lymphe + Glycerin [II]) wird ein Teil von I durch II zerstört. (C. R. Séances Soc. Biol. Filiales 141. 1235—37. Dez. 1947.) K. MAIER. 4370

A. Sevin und C. Chenet, *Verwendung von Tyrothricin für die Vaccinereinigung.* Wie Penicillin läßt sich auch Tyrothricin (I) für die Reinigung von Vaccinelymphe verwenden, indem es pulverförmig direkt in der mit Glycerin versetzten, zur Impfung bestimmten Lymphe emulgiert u. bis zum anderen Tag bei -10° aufbewahrt wird. — Vaccinen, die mit 16, 12 bzw. 8 mg I/g Vaccine versetzt waren, zeigten an Kaninchen die gleichen Impfeffekte wie Kontrollen ohne I, wobei Lymphen erhalten wurden, die einen Reinigungseffekt von 99, 98 bzw. 94% zeigten. An einer Fäse wurde bei 12 mg I/g Vaccine eine um 85% gegenüber einer Kontrolle gereinigte Lymphe gewonnen. — Auch bei längerer Einw. (110 Tage bei -10°) schädigte I die Vaccine nicht. (C. R. Séances Soc. Biol. Filiales 141. 725. Juli 1947. Lille, Inst. Pasteur.) PETERSD. 4370

F. Patat, *Zum Problem des biologischen Wachstums.* Es wird die Frage nach der Entstehung u. Ursache der Existenzmöglichkeit von Riesenmoll. wie der der Viren mit Mol.-Gew. von bis zu 50 Millionen aufgeworfen u. diskutiert, um eine Brücke von der unbelebten Materie zum „Leben“ zu finden. (Österr. Chemiker-Ztg. 48. 213—18. Nov.-Dez. 1947. Innsbruck, Univ., Chem. Inst.) ROTTER. 4374

P. Manil, *Negative Wirkung von Penicillin und Protosil auf das Tabak-Mosaikvirus.* Unter den Versuchsbedingungen konnten weder an *Nicotiana glutinosa* noch an *Datura stramonium* mit Penicillin (I) bzw. Protosil (II) Immunisierungswrkgg. gegen Infektion mit dem n. Tabak-Mosaikvirus erzielt werden. I u. II, welche Vf. mit dem Gießwasser zuführte, wurden von den Pflanzen schnell u. in großen Mengen ohne Schaden absorbiert. (Ann. Inst. Pasteur 73. 294—96. März 1947. Gembloux, Inst. Agron. de l'État.) BASFEL. 4374

Frederick Challenger und Margaret Isabel Simpson, *Eine Vorstufe des Dimethylsulfids, die von Polysiphonia fastigiata gebildet wird.* Dimethyl- β -propiothetin (Dimethyl- β -carboxyäthylsulphoniumhydroxyd) und seine Salze. Die marine Rotalge *Polysiphonia fastigiata* entwickelt an der Luft Dimethylsulfid. Bei der Aufarbeitung wird eine opt. inakt. Verb. erhalten, die wegen ihres Säurecharakters u. des Fehlens der Rk. mit 2,4-Dinitrophenylhydrazin weder mit α - noch mit β -Thetinchlorid ident. sein kann. Die Elementaranalyse entspricht der Verb. $C_5H_{11}O_2ClS$. Es handelt sich um $\begin{matrix} (CH_3)_2S \\ | \\ Cl \end{matrix} \cdot CH_2 \cdot$

$CH_2 \cdot COOH$, wie durch Vgl. der FF. u. Misch-FF. des Chlorids, Bromids, Pikrates, Styphnates u. Platinichlorids mit denjenigen der α - u. β -Thetin-Derivv. gesichert werden konnte. Dimethyl- β -propiothetin (Dimethyl- β -carboxyläthylsulphoniumhydroxyd) ist demnach die Vorstufe des Dimethylsulfids. (Biochem. J. 41. XI—XLI. 1947. Leeds, Univ.) MOEWUS. 4380

P. P. Gorjatschew, *Einfluß des Nährmediums auf Pediastrum boryanum (Turp) Menegh.* *Pediastrum boryanum* ist im Vgl. zu anderen Grünalgen resistent gegen hohe Salzkonz. u. tox. Fe_2O_3 (I). Die Anzahl der anomalen Kolonien hängt von ungünstigen Faktoren ab, wie hohe Salzkonz., Überschuß oder Mangel an KNO_3 , hoher osmot. Druck, Abwesenheit oder Mangel an $CaCl_2$. 1,6—31 mg/Liter I sind ohne Wrkg.; oberhalb 31 mg/Liter wirkt I tödlich. (Микробиология [Microbiology] 16. 75—83. 1947. Omsk, Med. Kalinin-Inst., Lehrstuhl für allg. Biol.) KORTE. 4380

Stjepan Čmelik, *Beitrag zur Kenntnis der chemischen Zusammensetzung der Pilze Sarcoscypha coccinea und Polystigma rubrum.* Aus *Sarcoscypha coccinea* wurde ein rotes Pigment isoliert, das mit PAe. ausgezogen u. chromatograph. nachgewiesen wurde. Das durch Verseifung mit KOH in Methylalkohol hieraus gewonnene Pigment konnte bei der chromatograph. Adsorption an Al_2O_3 nach BROCKMANN in 2 Komponenten zerlegt werden. Die violette Hauptkomponente absorbierte bei Auflösung in CS_2 das gesamte Spektrum mit Ausnahme von Rot. Die gelbe Komponente wurde von MgO, nicht von Al_2O_3 adsorbiert u. zeigte ein Maximum zwischen 400 u. 500 $m\mu$. Durch Extraktion mit Ae. wurde eine krist. Substanz erhalten, gut lösl. in Ae., weniger lösl. in PAe. u. Alkohol. F. 157 $^{\circ}$. Positive LIEBERMANN-Rk. auf Steroide. Wegen der geringen Menge konnte keine nähere Unters. erfolgen. Ferner wurden 10,2—10,5% einer krist. Substanz er-

halten, die sich als Mannit erwies. Aus *Polystigma rubrum* wurde mit PAe. ein oranges Pigment erhalten. Durch Verseifung u. Adsorption mittels Al_2O_3 wurde die rote Hauptkomponente isoliert, die bei 450—550 μ ein Maximum der Absorption aufwies u. keine CARR-PRICE-Rk. zeigte. (Archiv Kemiju [Arch. Chim.] 19. 63—69. 1947.) LEBTAG. 4380

Norris W. Rakestraw und Theodor von Brand, *Zersetzung und Regeneration stickstoffhaltiger organischer Substanz in Seewasser*. 6. Mitt. Die Wirkung von Enzymgiften. Setzt man Seewasser, welches von größeren in ihm lebenden Organismen befreit ist, Enzymgifte zu, so beginnt eine Zers. des noch in ihm verbliebenen Phytoplanktons, die sich im Auftreten von NH_3 , Nitrit u. Nitrat (in der genannten Reihenfolge äußert. Merkwürdigerweise konnte selbst nach Zufügen kleinster Mengen KCN (< 0,0001 mol.) keine Nitritbdg. beobachtet werden; ähnlich verhielten sich Carbamate u. Jodacetat, NaF u. As_2O_3 , während die NH_3 -Bldg. in einigen Fällen glatt erfolgte. Es wird so möglich, durch äußerst geringe KCN-Zusätze zu Seewasserproben der Wirklichkeit entsprechende Nitrit- u. Nitratwerte durch Analyse zu erhalten. (Biol. Bull. 92. 110—14. April 1947. Woods Hole, Mass., Woods Hole Oceanogr. Inst.) SIEVERS. 4380

F. O. Kaganowa-Ioirisch und N. P. Ioirisch, *Antimykologische Eigenschaften des Bienenhonigs*. Neben den baktericiden Eigg., die KÖNIG auf die hohe Zuckerkonz., HEIDUSCHKA u. KAUFMANN auf organ. Säuren, GUNDEL, BLATTNER u. GELFMAN auf die kombinierte Wrkg. von Fermenten u. Zucker sowie DOLD, DU, DZIAO u. MILAN PRICA auf die Ggw. einer bakteriellen Substanz „Inhibine“ (I) zurückführen, besitzt Bienenhonig auch antimykolog. Eigg., wie Vff. an umfangreichen Verss. feststellten. Linden- u. Buchweizenhonig verhierten, trotz optimaler Bedingungen für die Entw. der Mikroorganismen, während einer Versuchsdauer von mehreren Wochen das Wachstum folgender aus verschied. Lebensmitteln isolierter Pilzkulturen: *Oidiumlactis* FRESEN, aus Butter, *Botrytis MICHELI* aus Zucker, *Aspergillus candidus* LINK. aus Mehl, *Penicillium notatum* WESTLING. aus Mehl, *Asp. flavus* LINK. aus Konfekt, *P. solitum* WESTLING. aus Apfelwein, *Cladosporium* LINK. aus Mehl, *Sporotrychum* LINK. aus Haferkakao u. *Fusarium* LINK. aus Mehl. Zur Prüfung, ob das von DOLD u. Mitarbeitern entdeckte I nicht nur baktericid, sondern auch antimykolog. wirkt, wurden Bienen mit 20 verschied. Lsgg. (Milch, Blut, Eigelb, Eiweiß u. a.) gefüttert u. der gebildete „Honig“ bzgl. seiner Wrkg. auf die erwähnten Pilzkulturen untersucht. Es erwies sich, daß die Mikroorganismen in 25%ig. Lsgg. dieser Prodd. weder bei thermostat. noch unter natürlichen Bedingungen gedeihen. Da Kunsthonig diese Eigg. nicht besitzt, die von Vff. durch Fütterung von Bienen mit leicht verderblichen Stoffen erhaltenen Substanzen sich in 25%ig. wss. Lsgg. hingegen 8 Jahre hielten, ohne Schimmel anzusetzen u. zu verderben, wird die Existenz von I u. seiner antimykolog. Wrkg. als bewiesen angesehen. (Успехи Современной Биологии [Advances mod. Biol.] 23. 463—64. Mai/Juni 1947. Moskau.) H. v. PEZOLD. 4380

André Lwoff, *Über das Problem der Protozoenwuchsstoffe*. Übersicht. — 39 Literaturzitate. (Annu. Rev. Microbiol. 1. 101—14. 1947. Paris, Pasteur Inst., Div. of Microbiol. Physiol.) K. MAIER. 4380

Gerald R. Seaman, *Penicillin als Mittel zur Sterilisierung von Protozoenkulturen*. Zur Nährlsg. von *Colpidium campylum* wurden 5000 E./ cm^3 Penicillin mit bestem Erfolg gegeben. Diese Meth. scheint geeignet zu sein, die meisten Protozoen-Kulturen steril zu erhalten. *Paramecium nucleatum* bleibt 5 Std. bei dieser Konz. beweglich, wird jedoch nach 12 Std. abgetötet. (Science [New York] 106. 327. 3/10. 1947.) KANITZ. 4380

M. A. Nowikowa und W. D. Nossina, *Der Einfluß von Monojodessigsäure auf Trichomonas vaginalis in Kulturen*. *Trichomonas vaginalis* wird in Kulturen durch Na-Jodacetat (I) in Verdünnung 1:500000, Acrichin u. Syntalin 1:10000, NaF u. Phlorizin 1:1000 während 24 Std. abgetötet. I ist möglicherweise zur örtlichen Anwendung in der gynäkol. Praxis geeignet. *T. intestinalis* u. *Cuccalis* werden von I in 48 Std. durch 1:800000 bzw. 1:500000 getötet. Die Verdünnung 1:50000 tötet alle 3 Arten in 2 Std. ab. (Бюллетень Экспериментальной Биологии и Медицины [Bull. exp. Biol. Med.] 24. 488—90. Dez. 1947. Moskau, Inst. für Malaria u. med. Parasitol. der Akad. der Med. Wiss. der UdSSR, Abt. für exper. Malaria u. Med. Protozool.) K. MAIER. 4380

Friedrich Hüter, *Der Einfluß aromatischer Aminosäuren auf die Protozoenart Vorticella nebulifera*. Mit 1,2 Millionen Wuchsstoffeinheiten der *p*-Aminobenzoesäure wird ein beschleunigtes Wachstum der Froschlarvensymbionte *Vorticella nebulifera* erzielt. 0,73 Millimol Anthranilsäure (*o*-Aminobenzoesäure) u. *m*-Aminobenzoesäure hemmen nur wenig die Stielbildung. Sulfanilsäure (0,58 mg als mol. wss. Lsg.) hemmt die Zellvermehrung. Die para-Verb. dieser isomeren Aminobenzoesäuren besitzen Vitamin- u. deren Grundkörper der Sulfonamide Antivitamin-Charakter. (Arb. Paul

Ehrlich-Inst. Georg-Speyer-Hause Frankfurt a. M., 1947. 13—20. Inst. f. Chemothérapie.) LÜPNITZ. 4380

Amiya B. Kar, *Einige neue chemische Reagenzien zur Bekämpfung der Coccidiosis der Kaninchen*. Vf. prüfte folgende Lsgg. auf ihre abtötende Wrkg. auf die Oocysten der Kaninchen-Coccidiosis (Eimeria stiedae LINDEMANN u. E. perforans) in vitro durch Auszählen der überlebenden Oocysten. Carbonsäure (2%), CuSO₄ (10%), Na₂CO₃ (2%), Formalin (5%), HgCl₂ (1%), Monochlorxylenol (9%), Sulfosalicylsäure (10%), HCl (2%), Terpeneol (3%), Jod (2%), Pikrinsäure (gesätt.), KMnO₄ (2%), Phenol (15%) u. Na-Salicylat (2%). Hierbei wirkten Monochlorxylenol (I) u. Terpeneol (II) 100%ig., Jod 60—70%ig., während fast alle übrigen Reagenzien nur ca. 10—20%ig. Wrkg. zeigten. Vf. empfiehlt I u. II zur Verhinderung der Infektion der Tiere anzuwenden. (Current Sci. 16. 287—88. Sept. 1947. Edinburgh, Scotland, Univ., Inst. of Animal Genetics.) CARLS. 4380

E₄. Pflanzenchemie. Pflanzenphysiologie. Pflanzenpathologie.

Th. Martinec und Vl. Rypáček, *Der Einfluß ultravioletter Strahlung auf die Regulationsfähigkeit pflanzlicher Gewebe*. Die Regulationsfähigkeit von Gewebsteilen von Opuntia monocantha u. Vicia faba equina wurde durch Bestrahlung mittels Hg-Licht, gefiltert durch eine CuSO₄-Lsg. u. SCHOTT-Filter, beeinflusst. Die bestrahlten Gewebstücke wurden zur Regulierung der Acidität 45 Min. in 0,01nNaOH- u. 0,01nHCl-Lsgg. bei verschied. p_H gelegt u. die Acidität des Gewebes elektrometr. bestimmt. Die „Regulationskurven“ (p_H des Gewebes aufgetragen gegen den bestrahlungsfreien Wert) weisen, außer wenn die Lebensfähigkeit des Gewebes durch die Behandlung gestört ist, einen glatten Verlauf auf. Es zeigte sich, daß die Regulationszone in Abhängigkeit von der Bestrahlungsdauer bei Vicia faba länger ist als bei Opuntia. In beiden Fällen nimmt das Regulationsvermögen nach einer kurzen Abnahme mit der Bestrahlungsdauer zu. (Spisy vydávané přírodovědeckou Fak. Masarykovy Univ. [Publ. Fac. Sci. Univ. Masaryk] Nr. 295. 13 Seiten. 1947. Brno, Morava, Masarykova univ., Ústav pro fyziologii rostlin.) STAHL. 4404

Gabriel Bertrand und Didier Bertrand, *Untersuchungen über das Rubidium der Phanerogamen*. Es wurde in allen untersuchten Pflanzenteilen Rb gefunden. Die Cruciferen scheinen im Mittel dreimal so reich an Rb zu sein wie die Gramineen u. die Leguminosen. Die Natur des Nahrungsmilieus scheint in der respektiven Verteilung des Rb eine wichtige Rolle zu spielen. 66 Proben wurden untersucht, die 64 Arten der Gymnospermen u. der Angiospermen zugehörten. Der Geh. an Rb kann bei den Phanerogamen von 1—100 mg pro kg Trockensubstanz variieren. Tabellar. Übersicht über die Analysen-Ergebnisse sowie der Pflanzen mit zunehmendem Rb-Gehalt. (Ann. Inst. Pasteur 73. 472—77. Mai 1947.) BENISCHKE. 4410

E. Petrucci, *Biometrie und chemische Zusammensetzung der Eicheln einiger Eichenarten (Quercus Robur L. δ sessiliflora (Salisb.), Qu. robur L. α pedunculata (Ehrh.), Qu. cerris L., Qu. Ilex L.), verwendet bei der Schweinefütterung in der römischen Campagna*. Beschreibung der einzelnen Eichelsorten, von denen Verhältnis von Schale:Kern u. der Geh. an Nährstoffen in Schale u. Kern bestimmt wurden. Hierbei ergaben sich folgende Mittelwerte: Qu. sessiliflora Schale:Kern 16,49:83,51, Qu. pedunculata 17,30:82,69, Qu. Cerris 18,12:81,88, Qu. Ilex 22,36:77,63. Der Nährstoffgeh. an Rohprotein, Reineiweiß, Rohfett, Rohfaser, N-freie Extraktstoffe u. Asche ist im einzelnen angegeben. (Ann. Speriment. agrar. [N. S.] 1. 343—58. 1947. Rom, Ist. sperim. zootecnico.) GRIMME. 4420

Gabriel Bertrand und Lazare Silberstein, *Veränderungen der Essigsäure des Holzes mit dem Alter*. Die Veränderungen des Geh. an Essigsäure (I) mit dem Alter des Holzes sind nicht groß u. scheinen nicht immer im selben Sinne zu gehen. Bei Eiche, Kiefer u. Tanne wurde eine Verminderung von I bis zu 20%, bei Buche dagegen eine schwache Vermehrung festgestellt. I wurde durch Säurehydrolyse, Dest. u. alkalimetr. Titration quantitativ bestimmt. Es wurden ein- bis fünfjährige Zweige, große u. kleine Äste u. der Stamm getrennt untersucht. (Ann. Inst. Pasteur 73. 478—80. Mai 1947.) BENISCHKE. 4420

Gabriel Bertrand und Lazare Silberstein, *Veränderungen des Methanols des Holzes mit dem Alter*. Der Methanol (I)-Geh. des Holzes nimmt mit dem Alter ab: bei Epicea u. Buche um ca. 30%, bei Kiefer ca. 38% u. 46% bei der Steineiche. I wurde durch Hydrolyse mit Baryt-W. freigesetzt, durch Dest. abgetrennt, in HCOH umgesetzt u. colorimetr. mittels des SCHIFFSchen Reagens bestimmt. Die Meth. (Ann. agronom. 10. [1940.] 349) wurde verbessert, so daß kleinere Quantitäten I u. mit größerer Genauigkeit bestimmt werden konnten. Es wurde ein Durchschnitt der ein- bis dreijährigen

u. der vier- bis fünfjährigen Zweige, der großen Äste u. des Stammes untersucht. (Ann. Inst. Pasteur 73. 575—76. Juni 1947.) BENISCHKE. 4420

Sante Mattson und Elisaveta Koutler-Andersson, *Der Säure-Basen-Zustand in Pflanzenwelt, Streu und Humus*. 10. Mitt. *Einige Eigenschaften und Wirkungen des Phytins*. (9. vgl. C. 1946. II. 2270.) Die Löslichkeit des Phytins (I) in Getreide u. Erbsen ist durch 2 Minima gekennzeichnet, die stets dann auftreten, wenn Protein mit Ca^{++} u. Mg^{++} vorkommt. Bei niedrigem p_H wird I durch Protein, bei hohem p_H durch Ca^{++} u. Mg^{++} ausgefällt. Die Hydrolyse von I durch Phytase wird durch Zugabe von Ca vermindert. Albumin beeinflusst die Hydrolyse nicht meßbar. Es bildet mehrere Phytinate. Deren isoelekt. Punkt liegt um so tiefer, je mehr I-Moll. gebunden sind. Bei der HETTERSchen Albuminprobe kann an Stelle der Salpetersäure auch eine essigsäure I-Lsg. verwendet werden. (Kunzl. Lantbrukshögskolas Ann. 14. 290—300. 1947.) MOEWUS. 4420

Stanley Scheindlin und Austin A. Dodge, *Eine phytochemische Untersuchung von Sansevieria zeylanica*. Im Saft frischer Blätter dieser Pflanze wurde Aconitsäure nachgewiesen, außerdem reduzierende Zucker, anorgan. Salze u. eine weiße amorphe, wasserlösl. instabile Substanz. In getrockneten Rhizomen u. Wurzeln wurden Fructose sowie ein Alkaloid, ein saures u. neutrales Harz u. eine wachsähnliche Substanz gefunden. (Amer. J. Pharmacy Sci. support. publ. Health 119. 232—53. Juli 1947.) KRUSEN. 4420

S. A. Rahman, S. S. De und V. Subrahmanyan, *Wirkung verschiedener Behandlungsweisen auf die Entfernung von Cyanwasserstoffsäure aus der Burmabohne (Phaseolus lunatus Linn)*. Anfeuchten der Bohnen mit 15—20% W. für eine Nacht mit anschließender Trocknung in der Sonne senkt den HCN (I)-Geh. um ca. 20%. Wird die trockene Bohne für 10—15 Min. auf 120° erhitzt, so sinkt die I im Glucosid um ca. 25%. Wird Bohnenmehl angefeuchtet, im Ofen getrocknet u. mit W. für 20 Min. gekocht, so wird der größte Teil der freien u. gebundenen I entfernt. Die entölten Bohnen sind vollständig I-frei. (Current Sci. 16. 351—52. Nov. 1947. Bangalore, Indian Inst. of Sci., Dep. of Biochem.) RANG. 4420

T. R. Seshadri und N. Viswanadham, *Farbstoff der Blüten von Hibiscus esculentus*. Das durch mehrmaliges Extrahieren von gelben, purpurgefleckten Blütenblättern mit Methylalkohol u. Ae. gewonnene gelblich-braune Prod. kristallisiert aus A. in hellgelben schmalen rechteckigen Plättchen, die bei 230—320° schmelzen. Es ist in W. leicht, in A. u. anderen organ. Lösungsmm. mäßig lösl., gibt mit $FeCl_3$ eine stark olivgrüne Färbung, mit neutralem Pb-Acetat einen roten Nd., in verd. Alkali u. alkal. Puffern gelbe Lsgg. u. wird durch p-Benzochinon nicht beeinflusst. Die von Natur glucosid. Substanz ergibt durch Hydrolyse mit 7%ig. H_2SO_4 Glucose u. gelbes, in A. zu Prismen kristallisierendes u. bei 310° schm. Aglucon. Die Farbrkk. mit alkal. Pufferlsgg. sind charakterist. für Gossypetin (I). Die Identität der Substanz mit I wurde durch direkten Vergleich, Darst. der Acetylderivv. (F. 226—228°) u. Best. des Misch-F. bestätigt. Der Farbstoff ist das 8-Glucosid von Gossypetin. (Current Sci. 16. 343. Nov. 1947. Waltair, Andhra Univ., Dep. of Chem.) RANG. 4420

A. Stoll und E. Wiedemann, *Über die Verwandtschaft des Blutfarbstoffes mit dem Blattgrün*. In einem kurzen Überblick wird bes. auf die Merkmale der beiden Chromoproteide eingegangen u. von Unters. der letzten Jahre an Chloroplastin-Präpp. berichtet. Danach erwiesen sich die dargestellten u. weitgehend gereinigten wss. Chloroplastinlsgg. in einer Reihe von Fällen als elektrophoret. einheitlich. Ferner zeigten sich zwischen Chloroplastinen aus Pflanzen verschied. Familien Unterschiede in der Wanderungsgeschwindigkeit, während sich Präpp. aus verwandten Pflanzen annähernd gleich verhielten. Es wurde eine relativ große anod. Beweglichkeit in Nähe des Neutralpunktes, jedoch ein kleiner p_H -Stabilitätsbereich (5,5—8,5) gefunden. Aus Ultrazentrifugierungsverss. mit verschied. Chloroplastinen geht hervor, daß die bisher geprüften Präpp. keine einheitlichen, jedoch einige bevorzugte Teilchengrößen aufweisen, wobei die kleinste Sedimentationskonstante noch einem Teilchengew. von einigen Millionen entspricht. Daraus u. aus den angeführten Ergebnissen der Spaltungsanalysen stellt sich das Chloroplastin im Vergleich zum relativ einfach organisierten Hämoglobin als ein sehr kompliziertes Chromoprotein dar. (Schweiz. med. Wschr. 77. 664—67. 28/6. 1947. Basel, Chem.-Pharm. Labor. „Sandoz“.) MOEWUS. 4420

Charlotte H. Boatner, Carolyn S. Samuels, Catherine M. Hall und Maizie C. Curet, *Die Pigmente der Baumwollsamten*. 2. Mitt. *Gossycarolin, ein blaues, chinoides Gossypol-Derivat aus gekochten Baumwollsamten*. (3. vgl. C. 1948. I. 819.) KUELMANN [1861.] berichtet über die Bldg. eines glänzend blauen Pigmentes bei W.-Dampfdest. von mit Säuren versetzten Baumwollsamten. Bis jetzt wurde bei der Isolierung von Gossypol (I) aus äther. Extrakten nicht entfetteter Baumwollsamten beim Erhitzen der rohen

I-Essigsäure, in einem Gemisch von Diäthyläther u. Essigsäure suspendiert, ein glänzend grüner Farbstoff erhalten. Wird eine Suspension von reinem I in konz. HCl 3 oder 4 Tage erhitzt, so entsteht ein ähnlich grünes Produkt. Die Absorptionsspektra der grünen Prodd. zeigen in Chlf. ein Max. bei 610 μ , für I ist ein Max. bei 365 μ charakteristisch. Durch Erhitzen von I in Methanol in Ggw. von H₂SO₄ wurde nun eine *blaue* Komponente, frei von I, gefunden u. *Gossyaerulin* (II) genannt. Wird diese Rk. bei niedriger Temp. oder in Ggw. geringerer Mengen H₂SO₄ durchgeführt, so bilden sich beträchtliche Mengen einer *gelben* Verb., die durch ein SbCl₅-Rk.-Prod. u. dessen Absorptionsspekt. mit einem Max. bei 430 μ charakterisiert wird; das SbCl₅-Rk.-Prod. von I zeigt Maxima bei 520 μ u. 380 μ , ein Minimum bei 430 μ , dasjenige von II ein Maximum bei 610 μ . Bei höheren H₂SO₄-Konz. oder längerem Erhitzen wird die Ausbeute von II red. u. ein purpurfarbenes Rk.-Prod. von II mit H₂SO₄ (Maximum 570 μ) gebildet. Weder das gelbe noch das purpurrote Prod. können in II übergeführt werden. Rk.-Bedingungen, die die Bldg. von II, frei von gelben u. purpurroten Umwandlungsprodd. von I, herbeiführen, konnten bisher nicht gefunden werden. II, wiederholt aus einem Gemisch von Ae. u. Petroläther umkristallisiert, zeigt F. 169° (Zers.) u. in Chlf. unter Zusatz von HCl eine ausgeprägte Absorptionsbande mit Maximum bei 605 μ , $E_{1\text{cm}^2}^{1\%}$ 315,4 u. Minimum bei 430 μ , $E_{1\text{cm}^2}^{1\%}$ 40,8. Die Farbumwandlung von II (blau in saurer nach gelb in alkal. Lsg.) ist reversibel. Wahrscheinlich sind es tautomere Formen, von denen die blaue die polare u. wahrscheinlich ein chinoides Oxydationsprod. von I darstellt. — Im experimentellen Teil wird die Ausbeute von II durch die Höhe des Extinktionskoeffizienten angegeben. Tabellen zeigen die Abhängigkeit der Ausbeute von dem Einsatz verschieden. Säuren, Säurekonz., Lösungsm., Rk.-Tempp. u. -Zeiten. Die beste Ausbeute wird erzielt durch Erhitzen von 0,1 g I in 5 cm³ Methanol in Ggw. von 3,2%ig. H₂SO₄ über 70 Stunden. (J. Amer. chem. Soc. 69. 668—72. März 1947. New Orleans, La., Bureau of Agricult. and Ind. Chem., Southern Regional Res. Labor.) PÖHLS. 4420

M. Chollet, *Die Fructosane der Campanulaceen*. 1. Mitt. *Fructosan B und Inulenin von Topinambur*. Die Wurzeln von *Campanula allariaefolia*, *C. medium*, *C. pyramidalis*, *Platycodon marieri* u. *Lobelia laxiflora* enthalten beträchtliche Mengen an Fructosan A u. B. (Bull. Soc. Chim. biol. 29. 824—26. Juli/Sept. 1947.)

KIMMERLE. 4420

M. Chollet, *Die Fructosane der Campanulaceen*. 2. Mitt. *Fructosan A und Synanthrin*. (1. vgl. vorst. Ref.) Fructosan A der Campanulaceen ist sehr ähnlich dem Synanthrin. Es enthält aber nach Hydrolyse eine größere Menge an Glucose, als es bei Synanthrin der Fall ist. (Bull. Soc. Chim. biol. 29. 827—29. Juli/Sept. 1947.)

KIMMERLE. 4420

Thomas D. Fontaine, Roberta Ma -/: Janet B. Poole -/: William L. Porter und Joseph Naghski, *Isolierung von Rutin aus Tomatinkonzentraten*. Bei der chromatograph. Reindarst. von *Tomatin* (I) wurde aus Fraktionen mit hoher I-Aktivität krist. *Rutin*, 3,5.7.3'.4'-Pentaoxyflavon-3-rutinosid (II) isoliert. Der II-Geh. der Tomatenblätter (Sorte „Red Currant“; *Lycopersicon pimpinellifolium*) betrug 0,037% (Trockengewicht). Möglicherweise erfolgt zwischen Ernte u. Aufarbeitung ein enzymat. Abbau von II, sowie eine teilweise Zerstörung bei der Trocknung der Blätter. II hemmt *Fusarium oxysporum f. lycopersici*, den Testorganismus für I, nicht u. beeinflusst ebenfalls nicht die I-Wirkung. (Arch. Biochemistry 15. 89—93. 1947. Beltsville, Md., Agricult. Res. Center, Bur. of Agricult. and Ind. Chem.; Philadelphia, Pa., Eastern Reg. Res. Labor.)

K. MAIER. 4420

Ilse Antener und Otto Högl, *Studien über die Phosphatide in Weizenkeimen*. Im Hinblick auf die widersprechenden Angaben des Schrifttums über die Verknüpfung von Phosphatiden (I) mit Sacchariden in Präpp., wie sie bei der Isolierung der I aus Naturprodd. erhalten werden, werden weitere Verss. an Weizenkeimen durchgeführt. Bei der Fettextraktion nach TERRIER werden saccharidhaltige, in Fettlösungsm. lösl. Extrakte erhalten. Die unter Heranziehung der üblichen präparativen u. analyt. Methoden erzielten Resultate lehren, daß I aus Weizenkeimen Saccharose enthalten. Es ist gelungen, einen in Pae. klar lösl. Komplex mit 43,3% Saccharose u. 49% Phosphatid (also total 92,3%) zu isolieren; bei mehrmaligem Schütteln (5—10 Min.) solcher Lsgg. mit W. tritt Saccharid nicht in die wss. Phase über; dies erfolgt erst nach Hydrolyse (Erhitzen mit W., Einw. von Säure). Die Isolierung des Komplexes Phosphatid-Zucker gelingt nur bei Behandlung der Weizenkeime mit A.; im Komplex sind Cholin u. Colamin sowie Phosphatidsäure (als Mg-Salz) nachweisbar. Die diskutierende Auswertung ergibt, daß an Hand der experimentellen Befunde eine Entscheidung, ob die I mit den Sacchariden durch Hauptvalenzen oder durch adsorptive Bindungen ver-

knüpft sind, noch nicht getroffen werden kann. (Mitt. Gebiete Lebensmittelunters. Hyg. [Bern] 38. 226—44. 1947. Bern, Eidgen. Gesundheitsamt, Labor.)

TÄUFEL. 4420

A. Sosa, *Über einige Bestandteile aus Ginkgo biloba L.* Die Zweige enthalten Cerylalkohol, C₂₆H₅₃OH, F. 79,5°. In den Zweigen des männlichen Baumes ist ein Sterin mit F. 134° u. bei den weiblichen mit F. 137° enthalten. Daneben wurde ca. 4% Raffinose gefunden. (Bull. Soc. Chim. biol. 29. 833—36. Juli/Sept. 1947.) KIMMERLE. 4420

Robert Hellot und Michel Macheboeuf, *Die Proteide der Erdnuß (Arachis hypogea)*. 6. Mitt. *Identifizierung der phosphorhaltigen Verunreinigungen*. (5. vgl. MACHEBOEUF u. TAYEAU Bull. Soc. Chim. biol. 24. [1942.] 281.) Es wird nachgewiesen, daß die in den verschied. Proteinfractionen aus Erdnüssen früher in reichlicher Menge gefundenen P-haltigen Verunreinigungen mindestens zu 98% aus *Phytin* (I) bestehen. Die Isolierung des I durch mehrtägige Macerisation der Proteine mit mehrfach erneuerter 10%ig. wss. Trichloressigsäure entsprechend der Technik von MICHEL-DURAND, seine Identifizierung durch verschied. charakterist. Rkk. u. seine quantitative Best. werden beschrieben. I geht mit den Proteinen in den durch Ansäuern erhaltenen Nd.; bringt man letzteren wiederholt in schwach alkal. Medium in Lsg. u. fällt von neuem durch Ansäuern, so reichert sich I in dem nicht denaturierbaren u. in Lsg. bleibenden Teil des Eiweißes an. Das gleiche Verh. von I zeigt sich bei Verss. mit einer künstlichen Mischung von I u. Proteinen aus Pferdeserum. Es ist danach sehr wohl möglich, daß das die Proteinfractionen aus Erdnüssen verunreinigende I in den Nüssen ursprünglich unabhängig von den Proteinen vorliegt u. sich erst im Verlauf der Fraktionierungen u. Fällungen der Proteine mit letzteren verbindet. (Bull. Soc. Chim. biol. 29. 817—22. Juli/Sept. 1947.) REITZ. 4420

Ss. Ss. Jelisarowa und O. N. Ssaweljewa, *Der Kleber der Gerste und ihrer Hybriden*. Bei der Best. des Klebergeh. u. der Zus. des Klebers verschied. Gersten zeigte sich, daß Ausbeute u. Qualität des Klebers nicht von der alkohollösl. Fraktion des Eiweißkomplexes der Gerste abhängen. (Доклады Академии Наук СССР [Ber. Akad. Wiss. UdSSR] [N. S.] 58. 1985—88. 21/12. 1947. Bach-Inst. für Biochem. der Akad. der Wiss. der UdSSR.) A. JACOB. 4420

W. R. Lewis und D. M. Doty, *Teilweise Charakterisierung einer Substanz, die beim Schwarzwerden der weißen Kartoffel vorkommt*. Die Entw. von grauen oder schwarzen Mißfärbungen beim Kochen der Kartoffeln können durch einen „Precursor“ (I) hervorgerufen werden. Die Isolierung von I aus frischen Knollen durch Extraktion mit angesäuertem A. wird dadurch erleichtert, daß I eine charakterist. blaue Fluorescenz aufweist. I ist ungesätt., enthält eine Kohlenhydrat- u. eine Aminogruppe. Die letztere ist möglicherweise Teilstück einer Aminosäure oder eines Peptids. Tyrosin u. Tryptophan sind nicht enthalten. Die Absorptionskurve von I zeigt bei 2800 Å ein Maximum.

Versuche: Die Kartoffelknollen werden halbiert u. mit einer UV-Lampe untersucht. Fluoreszierende Knollen werden zerkleinert u. ungefähr 250 g mit 400 cm³ 95%ig. A. u. 25 cm³ konz. HCl extrahiert. Aus 35 kg Kartoffeln erhält man 15 Liter, die eingedampft werden. Nicht fluoreszierendes Material, das während der Konzentrierung entsteht, wird abfiltriert. Wenn das Vol. 200 cm³ erreicht hat, wird Isobutanol zugefügt, abfiltriert, das Filtrat auf 50 cm³ eingeengt u. mit Ae. der fluoreszierende Stoff (I) abgeschieden. Bromderiv. von I, bei 180—190° erfolgt Zers., aus I u. Br in Methanol, enthält 10,5% N u. 13,3% Br₂. — 2,4-Dinitrophenylhydrazon von I zers. sich bei 200—215°. (J. Amer. chem. Soc. 69. 521—23. März 1947. Lafayette, Ind., Purdue Univ., Dep. of Agric. Chem.) WOLLWEBER. 4420

W. Kopaczewski, *Physik-chemische Untersuchung des Latex*. 4. Mitt. *Latex von Euphorbia nereidum*. (3. vgl. C. 1946. II. 1642.) Der frische Latex von E. nereidum hat einen p_H 5 u. D. 1,057. Durch Kochen koaguliert er nicht u. ist sehr resistent gegen viele Reagentien. Er enthält viele Ae.-lösl. Harze u. wenig Gummi u. ist sehr tox. für Ratten u. Fische. (Bull. Soc. Chim. biol. 29. 830—32. Juli/Sept. 1947.)

KIMMERLE. 4420

Federico Falco und Sebastian Hilbug, *Untersuchung von Alkaloiden der Kakteen der Opuntiaartung*. Aus Opuntia vulgaris, deren Stengel in kleine Stücke zerschnitten sind, wird durch 3maliges Auskochen mit sehr verd. HCl ein Extrakt gewonnen, der mit Kalkmilch gefällt wird. Der Nd. wird bei unterhalb 70° getrocknet, mit A. bei 90° extrahiert. Der A. wird mit sd. W. verdünnt. Die Alkaloide scheiden sich nach 24 Std. aus. 4 Mikrophotographien von Kristallen, die mit Reagens nach DRAGENDORFF, SCHÜTZENBERGER u. MARMÉ erhalten wurden. (Rev. Fac. Quim. ind. agric., Santa Fe, Argentina 15/16. 71—73. 1946/47.) ALTFETER. 4420

Harry J. Deuel jr., Cornelia Hendrick, Evelyn Straub, A. Sandoval, J. H. Pinchard und L. Zechmeister, *Stereochemische Konfiguration und Provitamin A-Wirksamkeit*.

6. Mitt. *Einige cis-trans-Isomere von γ -Carotin.* (5. vgl. C. 1946. II. 2309.) In Weiterführung der früheren Unterss. wurde die biol. Wirksamkeit folgender Stoffe mit der U. S. P. XII-Rattenmeth. bestimmt: *Gesamt-trans- γ -Carotin* (I) aus *Mimulus* sowie einem solchen aus *Pyracantha angustifolia* Schneid. (reife Beeren), da wegen Schwankungen im F. Unsicherheit über die Struktur besteht; ein cis-Isomeres von γ -Carotin, vorläufig *Neo- γ -Carotin P* (II) genannt, aus der gleichen Frucht, das nicht in merklichen Mengen in den Gemischen von Isomeren vorkommt, die durch Kochen oder Jodkatalyse aus gewöhnlichem γ -Carotin erhalten werden; *gemischte Neo- γ -Carotine* (III), bestehend aus dem gesamten stereoisomeren Gemisch unterhalb dem unveränderten Teil von I in der *Tswett*-Säule, das sich aus schwer trennbaren Gruppen zusammensetzt. Die Arbeitsweise wird beschrieben. Im Verhältnis zu β -Carotin = 100 war die Wirksamkeit von I 26%, diejenige von II 19% u. diejenige von III 16%. (Arch. Biochemistry 14. 97—103. 1947.) SCHWAIBOLD. 4420

N. M. Basu, G. K. Ray und N. K. De, *Über einen möglichen Zusammenhang zwischen Carotin-, Vitamin C-, Gesamtsäure-, Zuckergehalt und p_H bei verschiedenen Mangosorten während ihrer Grün- und Reifepériode.* Es wurde gefunden, daß unreife Mangofrüchte mehr Säure enthalten u. reicher an Vitamin C (I) sind als reife, während die reifen mehr Carotin (II) u. Zucker enthalten. Zwischen I-Geh. u. Acidität oder Zuckergeh. bestand keine Proportionalität im Verlauf des Reifevorganges. Auch zwischen Säuregeh. u. p_H wurde keine Proportionalität beobachtet. Reife *Langras* sind sowohl an II als auch an I, unreife an I reicher als andere Mangosorten. Die reifen *Bombai-Mangosorten Tazli, Sepia u. Kishenvog* sind verhältnismäßig reich an II u. die reifen Sorten *Sepia, Totafully u. Bombai* haben einen erheblich größeren Zuckergeh. als andere Sorten. Den geringsten Säuregeh. besitzen reife *Kishenvog*; aber auch reife *Langra, Bombai, Tazli u. Taraiha* enthalten wenig Säure im Vgl. mit anderen Mangos. (J. Indian chem. Soc. 24. 355—57. Sept. 1947. Calcutta, Presidency Coll., Physiol. Dep.) NEZEL. 4425

Francisco Giral und Luz Maria de la Torre, *Vitamin C-Gehalt mexikanischer Zierpflanzen.* In den Petalen von *Althaea rosea, Bellis perennis, Bouvardia longiflora, Centaurea cyanus, Dianthus caryophyllus, Lathyrus odoratus, Philadelphus mexicanus, Rosa fragans*, in den Petalen u. Blättern von *Gardenia augusta, Hydrangea hortensia, Rosa centifolia* u. in den Petalen, Blättern u. Stengeln von *Gladiolus byzantinus, Lilium candidum u. Zantedeschia aethiopica* wurde sowohl in der Frisch- als auch in der Trockensubstanz mit 2,6-Dichlorphenolindophenol der Ascorbinsäuregeh. allein u. der Gesamtascorbinsäuregeh. einschließlich Dehydroascorbinsäure bestimmt, wobei jedesmal der Erntemonat angeführt ist. Folgende Werte (in der Reihenfolge der aufgezählten Pflanzen wiedergegeben) wurden gefunden (mg/100 g Frischsubstanz, freie u. Gesamt-Ascorbinsäure mg/100 Trockensubstanz, freie u. Gesamt-Ascorbinsäure): 64,3, 73,3/344,3, 391,9; 37,4, 40,4/251,0, 271,1; 90,3, 91,7/785,2, 797,3; 79,5, 81,2/476,0, 486,2; 126,4, 131,5/790,0, 821,8; 72,9, 74,4/536,0, 547,0; 35,7, 37,1/276,7, 287,6; 91,2, 106,6/530,2, 619,8; 49,0, 59,4/288,2, 349,4—135,5, 143,0/389,3/410,9; 36,4, 44,2/152,3, 184,9—27,3, 34,3/196,4, 246,7; 64,9, 75,4/372,9, 433,3—11,4, 17,1/35,6, 53,4; 118,3, 122,0/1877,7, 1936,5—52,8, 55,8/189,2, 200,0—134,0, 135,2/911,5, 919,7; 45,6, 50,5/542,8, 601,2—53,4, 55,3/404,5, 418,9—29,7, 34,1/192,8, 221,4; 90,8, 97,6/677,6, 728,3—109,4, 113,0/541,5, 559,4—11,1, 15,6/176,2, 247,6. (Science [New York] 105. 65b—66. 17/1. 1947. Mexiko, D. F., Nat. Polytechn. Inst.) KATHEN. 4425

Hans v. Witsch, *Über bisher ungenutzte pflanzliche Vitaminquellen (Algen und Blütenstaub).* In jungen Kulturen von *Chlorella* sp. u. anderen Grünalgen u. Diatomeen wurde Vitamin B₁ (I) in Mengen von 2,9—18,0 γ je g Trockensubstanz gefunden. Mit zunehmendem Alter sinkt der I-Gehalt. In Pollen verschied. Pflanzen wurden 1,4—7,9 γ /g I festgestellt, wobei das Alter der Pollen ohne Einfl. auf den I-Geh. ist. (Nachr. Akad. Wiss. Göttingen, math.-physik. Kl., biol.-physiol.-chem. Abt. 1947. 9—10.) KRUSEN. 4425

H. Dam, J. Glavind und E. K. Gabrielsen, *Über das Vorkommen von Vitamin K in Pflanzen.* Der Geh. an Vitamin K, Chlorophyll, Carotin u. Xanthophyll wird in Blättern u. Wurzeln von verschied. Pflanzen bestimmt. Es ergab sich kein Hinweis dafür, daß eine Beziehung zwischen Synth. u. Abbau von Vitamin K u. den verschied. Blattpigmenten besteht. (Acta physiol. scand. 13. 9—19. 15/2. 1947. Kopenhagen, Royal Veterin. and Agricult. Coll., Biolog. Dep. of the Polytechnic Inst. and the Plant Physiol. Labor.) KIMMERLE. 4425

F. A. Kurz, *Über die Ursachen der Keimfähigkeitsabnahme des Samens und die Wiederherstellung der Keimfähigkeit.* Winter- u. Sommerweizenkörner mit 9—10% W. wurden 1 Std. der Temp. 100° ausgesetzt u. nach der Aussaat auf Keimfähigkeit (KF) u. Katalaseaktivität (KA) untersucht. Durch die Erhitzung wurden KF u. KA

stark herabgesetzt. Wurden die Körner nach dem Erhitzen bis 30% des Eigengewichtes angefeuchtet u. 10 Tage 10—13° (Sommerweizen) oder 5—8° (Winterweizen) ausgesetzt, wurden KF u. KA erhöht. Damit wurde die Richtigkeit der These KOSTYTSCHIEWS über die Regenerationsfähigkeit der Fermente bestätigt. Im Topf- u. Feldvers. zeigten die Pflanzen aus erhitztem u. anschließend behandeltem Samen ein n. Wachstum. Die Temp. von 100° tötet den Samenkeim nicht ab, sondern bewirkt nur eine vorübergehende Depression. (Доклады Академии Наук СССР [Ber. Akad. Wiss. UdSSR] [N. S.] 58. 1201—02. 21/11. 1947. Swerdlowsk, Inst. für Biol. der Ural-Zweigstelle der Akad. der Wiss. der UdSSR.)

LEBTAG. 4455

F. R. Bharucha und V. S. Shirke, *Eine Untersuchung über wichtige Stoffwechseländerungen in den Samen von *Avicennia officinalis* Linn.* Samen von *Avicennia officinalis* L. wurden während der ersten 8 Tage des Keimens untersucht. Der W.-Geh. nahm zu, während das Trockengewicht abfiel. Der respirator. Index stieg unregelmäßig unter aeroben Bedingungen von 2,791 auf 3,921, beim Keimen unter W. dagegen von 1,21 auf 1,66. Im gleichen Zeitraum nahmen reduzierende Zucker, Rohrzucker u. Maltose zu, während Stärke u. totaler Kohlenhydrat-Geh. stetig abnahmen. Dagegen blieb der totale N-Geh. die ganze Periode über konstant. (J. Univ. Bombay 15. [N. S.] Nr. 21. Sect. B., Part 5., 1—14. März 1947. Bombay, Royal Inst. Sci., Dep. of Bot.)

RUNGE. 4455

B. A. Rubin, Je. W. Arzichowskaja und O. T. Lutikowa, *Über biochemische Besonderheiten verschiedener Erbsensorten.* Vff. untersuchten die Unterschiede im biochem. Verh. der glatten u. der runzeligen Form der Erbsen während des Wachstums u. der Reifung. Die Arbeit enthält Zahlenmaterial über Bewegung der Kohlenhydrate, Bldg. u. Zerfall von Stärke, Proteinen u. Saccharose, N- u. Kohlenhydrat-Geh. in der reifen Frucht u. Fermenttätigkeit. (Биохимия [Biochimia] 12. 524—38. Nov./Dez. 1947. Moskau, Biochem. Bach-Inst. der Akad. der Wiss. der UdSSR.)

DU MANS. 4460

Artturi I. Virtanen, *Die Biologie und Chemie der Stickstofffixierung durch Leguminosenbakterien.* Übersicht mit 136 Literaturzitaten. (Biol. Rev. Cambridge philos. Soc. 22. 239—69. 1947. Helsinki, Biochim. Inst.)

FRANKE. 4460

F. W. Turtshin, *Der Einfluß von Kalium auf die Ausnutzung des Ammoniakstickstoffs und Eiweißsynthese in Pflanzen in Verbindung mit Eigentümlichkeiten ihrer Kohlenhydratzusammensetzung.* Der K-Bedarf von Pflanzen wird weitgehendst von der Art der N-Quelle bestimmt. Beim Bezug des N aus NH₃ (I) ist der Bedarf an K sehr groß. Die Abwesenheit des K führt zur Aufspeicherung von I in den Pflanzen, was eine I-Vergiftung der Pflanzen zur Folge hat. I kann ohne K auch bei ausreichenden Mengen von Kohlenhydraten nicht in die N-haltigen organ. Verbb. übergeführt werden. Eine Ausnahme davon bildet Fructose (II), die ebenfalls eine wichtige Rolle bei der Umbildung von I zu organ. N-Verbb. spielt. Vff. hat seine Verss. mit Zichorium, Sonnenblume u. Gartenerdbeere durchgeführt. Blätter dieser Pflanzen enthielten im Trockengewicht 3—6% u. mehr II. Es hat sich erwiesen, daß diese Pflanzen mit hohem II-Geh. den I-N auch bei mangelhafter K-Zufuhr ebenso gut verarbeiten wie den NO₃-N. Damit unterscheiden sich diese Pflanzen grundsätzlich von denen, deren lösl. Kohlenhydrate durch Aldosen vertreten sind — dem „Glykosetyp“. Diese brauchen K als Katalysator. (Доклады Академии Наук СССР [Ber. Akad. Wiss. UdSSR] [N. S.] 57. 81—84. 1/7. 1947. Moskau, Wiss. Ssamoilow-Inst. für Düngemittel u. Insektofungicide.)

DU MANS. 4460

L. A. Sujew, *Dynamik der Form von Phosphorverbindungen in Pflanzen.* Es werden die Ergebnisse von Vegetationsverss. mit der Hafersorte „Kjuto“ 1945 mitgeteilt. Die Pflanzen wurden in W.-Kultur gezogen, teils mit voller HELLRIEGEL-Mischung ernährt, teils mit derselben Mischung, jedoch $\frac{1}{20}$ P-Norm. Die Analysenproben wurden in 4 Reifestadien entnommen (Bestockung, Rispenbldg., Blüten, Vollreife). In den Blättchen wurde dann P nach Ssokolow u. Protein-N bestimmt. Die Vers.-Daten werden besprochen u. zusammengefaßt: Im ersten Wachstumsstadium ist die Hauptmenge des P in Form organ. Verbb. in den Blättern enthalten. Je mehr P-Nahrung um so mehr Nucleoproteide in den Proteinen. Je älter das Blatt wird, um so mehr fällt der P-Geh., bes. in organ. Form, der anorgan. P₂O₅ steigt anfangs relativ. Der Geh. an Nucleoproteiden fällt scharf von der Bestockung bis zur Rispenbldg., bleibt weiterhin relativ konstant. Der scharfe Abfall ergibt eine Verminderung an Protein-P je g Protein. (Доклады Академии Наук СССР [Ber. Acad. Wiss. UdSSR] 58. 1091 bis 1094. 21/11. 1947. Moskau, Staatl. Univ. M. W. Lomonossow.) v. WILPERT. 4460

M. B. Allen, H. Gest und M. D. Kamen, *Differentialverhinderung von Atmung und Dunkel-CO₂-Fixierung bei *Scenedesmus* und *Chlorella*.* Vff. studierten die Dunkel-CO₂-Fixierung in Ggw. von Cyanid u. konnten bei beiden Algen je nach Cyanidkonz. stär-

kere oder schwächere Abnahme der endogenen Atmung u. Photosynth. beobachten. Bei n. gesunden Zellen gehen Dunkel-CO₂-Fixierung u. Photosynth. parallel. (Arch. Biochemistry 14. 335—47. 1947. St. Louis, Mo.) GRIMME. 4460

M. M. Okunzov, *Der Einfluß von Kupfer auf die Bildung des Chlorophylls*. Bei Züchtung von Pflanzen in CuSO₄ (I)-haltigem Torf u. bei ihrer Berieselung mit Lsgg. von Cu-Salzen stieg ihr Chlorophyll (II)-Geh. bis zu 60%. Um zu klären, ob Cu die II-Bldg. intensiviert, oder nur das gebildete II stabilisiert, wurden 2 Serien von Haferpflanzen auf bidest. W. oder auf 0,000005 mol. I-Lsgg. gezüchtet. Pflänzchen der ersten Serie enthielten 0,78 mg, die der 2. Serie 0,71 mg II je 1 g Rohsubstanz. Eine Beschleunigung der II-Bldg. durch I konnte demnach nicht festgestellt werden. Vf. ist der Auffassung, daß Cu eine stabilisierende Wrkg. auf I ausübt, so daß dieses langsamer zerstört wird. (Доклады Академии Наук СССР [Ber. Akad. Wiss. UdSSR] [N. S.] 57. 407—08. 1/8. 1947. Tomsk, Kuibyschew-Univ. u. Labor. für Photosynth. der Akad. der Wiss. der UdSSR.) DU MANS. 4460

N. P. Krassinski, W. A. Walutina und Je. A. Prjachina, *Einfluß der Photosynthese auf das Redoxpotential der Zellen von Blattgeweben*. Da das Redoxsyst., das sich aus Zuckerarten bildet, ein niedriges E_h aufweist u. da bei der Photosynth. der Zuckergeh. erhöht wird, ist zu erwarten, daß das Redoxpotential bei der Photosynth. erniedrigt wird. Bei Verss. mit Erbse, Weizen u. Primel, die bei geringer Lichtintensität durchgeführt wurden, wurden Zucker u. Stärke, E_h, p_H u. das Reduktionsvermögen der Extrakte bestimmt. Der Geh. an Zucker u. Stärke stieg bei diesen Verss., E_h u. p_H wurden erniedrigt; die reduzierende Kraft des Zellinhalts der Blattgewebe wurde erhöht. Analog, aber schwächer, wirkte die Einführung von Zucker in die Gewebe, bei deren Aufnahme aus Lsgg. durch die Blattstiele. Bei der Photosynth. ist für die Wrkg. auf das Redox-Syst. nicht nur der augenblickliche Geh. der Blätter an Zucker maßgebend, sondern die gesamte Produktion an Zuckerarten, die während der Photosynth. erfolgt. (Доклады Академии Наук СССР [Ber. Akad. Wiss. UdSSR] [N. S.] 58. 1521—24. 1/12. 1947. Gorki, Univ.) A. JACOB. 4460

P. B. Mathur, *Chemische Zusammensetzung der Pflanzenspeicherorgane — ein Faktor bei der Photoperiodizität*. Beta vulgaris (vorwiegend Zuckerspeicherung) blüht bei 50—55° F., während höhere Temp. nur vegetatives Wachstum bewirken. Secale cereale (Stärke) blüht auch bei 60—65° F., jedoch nur bei 10std. Belichtung. Temperaturerniedrigung begünstigt Zucker-, Temperaturerhöhung Stärkebldg. auf Kosten des Zuckergehaltes. (Current Sci. 16. 338—39. Nov. 1947. Benares, Hindu Univ., Coll. of Agric.) RANG. 4460

Mario Bolli, *Ein neues Gerät zur Messung der Atmung höherer Pflanzen. Das Makrorespirometer*. Beschreibung des Respirometers (3 Abb.), das mit konstantem Vol. arbeitet. Man kann ganze Pflanzen verwenden. Fehler, die durch Stoffwechseländerungen (mechan. Verletzungen der Pflanzen) entstehen, sind ausgeschaltet. (Ric. sci. Ricostruzione 17. 1637—40. Nov. 1947. Perugia, Univ., Ist. botanico.) BARZ. 4462

I. I. Kolossow, *Rolle der Elemente N, P und K bei der Bildung der Wurzel als eines Aufnahmeorgans*. Das Aufnahmevermögen der Wurzeln wurde durch Best. ihres Vol., ihrer Oberfläche, ihrer Gesamtlänge u. ihrer mittleren Durchmesser untersucht. Bei Mangel an N wurde Zahl, Länge u. Oberfläche der Wurzeln stark vermindert, das Fehlen von K wirkte in gleicher Richtung, aber in geringerem Maße. Das Fehlen von P hatte keinen merklichen Einfluß. Eine über das n. hinausgehende Verstärkung der N-Gabe verminderte die Zahl der Wurzeln u. hemmte ihr Wachstum. Eine Überdosierung von K war von wesentlich geringerem Einfl., P hatte auch bei Überdosierung keinen Einfluß. (Доклады Академии Наук СССР [Ber. Akad. Wiss. UdSSR.] [N. S.] 58. 1517—20. 1/12. 1947. Timirjasew-Inst. für Pflanzenphysiol. der Akad. der Wiss. der UdSSR.) A. JACOB. 4470

Feliks Terlikowski, *Späte Stickstoffgaben als Faktor zur Erhöhung der Proteinbildung in Pflanzen*. In 18 Feldvers. sowie 5 Topfkulturen erhielten nach dem Verf. von SELKE verschied. Gerste-, Hafer- u. Weizensorten eine späte (in der Blütezeit) Kopfdüngung, wobei es sich zeigte, daß tatsächlich eine gewisse Erhöhung im Proteingeh. der Getreidekörner erfolgt (trotz der Verschiedenheit der Böden u. des Klimas während der Versuche). Die Topfverss. bestätigten den von SELKE gefundenen negativen Einfl. des Ions SO₄²⁻ der Düngesalze auf den Proteingeh. der Getreidekörner. Die späte Kopfdüngung verzögert jedoch den Reifungsprozeß u. gefährdet damit den Ertrag (Schädlingsbefall). Es wird auch auf die positive Wrkg. solcher späten Düngung bei anderen Pflanzen (Kartoffeln, Mais) verwiesen, sowie auf die Leguminosen, bei denen, um die tatsächliche Wrkg. dieser Spätdüngung zu beob-

achten, die Knöllchenbildg. verhindert werden muß, was zu einer unnatürlichen gemehmten Entw. dieser Leguminosen führt. (Roczniki Nauk rolniczych Leśnych [Polish agric. Forest Annu.] 49. 382—402. 1947. Posen [Poznań], Univ., Zaki. Glebozn.)

V. WILPERT. 4470

W. W. Jakowlewa, *Die Einwirkung von Bor auf die biochemischen Verwandlungen in den Wurzeln und Blättern der Zuckerrübe*. Zuckerrüben wurden in Nähr-Lsgg. mit verschied. Zusätzen von H_3BO_3 (I) gezüchtet. Pflanzen ohne I gingen bald an Fäulnis ein. Etwas später folgten die Pflanzen, deren Nährfl. nur 0,02 mg/Liter I enthielt. Nach 3 $\frac{1}{2}$ Monaten waren die Pflanzen in den Lsgg. mit 0,1; 1,0 u. 10,0 mg/Liter I n. entwickelt. Pflanzen in Lsgg. mit 30 mg/Liter I blieben in ihrer Entw. zurück. Die beste Ernte ergaben die Lsgg. mit 0,1 u. 1,0 mg/Liter. Der Zuckergeh. betrug 8—12,5%, war also sehr niedrig. Der höchste Zuckergeh. wurde bei 1,0 bzw. 10,0 mg/Liter I erzielt. Die Aktivität der Katalase war am höchsten bei 1,0 mg/Liter. Der B-Geh. in den Blättern u. Wurzeln der Pflanze war dem in der Nährlsg. direkt proportional u. war bedeutend höher als in den Wurzeln. Der Ca-Geh. war in den Blättern (nicht dagegen in den Wurzeln) dem des B umgekehrt proportional. (Доклады Академии Наук СССР [Ber. Akad. Wiss. UdSSR] [N. S.] 58. 625—27. 1/11. 1947. Moskau, Allunions-Inst. für Düngemittel, Agrotechnik u. Agrobodenkunde.) DU MANS. 4470

W. I. Oblaszowa, *Die Einwirkung von Lithium auf die Entwicklung von Ocimum canum*. Vf. untersuchte den Einfl. von 0,001 u. 0,0001%ig. Li_2SO_4 (I)-Lsg. auf die Entw. der Samen von Ocimum canum. Die mit I vorbehandelten Pflanzen zeigten eine viel stärkere Entw. der Blätter als ohne I. Das Durchschnittsgewicht der von den Kontrollsamens stammenden Pflanzen betrug 76 g, das der mit stärkerer I-Konz. vorbehandelten 89,2 g, das der mit schwächerer Konz. vorbehandelten 114,6 g. Die Ausbeute an äther. Öl war bei 0,001%ig. I-Lsg. am höchsten. (Доклады Академии Наук СССР [Ber. Akad. Wiss. UdSSR] [N. S.] 58. 675—76. 1/11. 1947. Dnepropetrowsk, Univ.)

DU MANS. 4480

G. Hurel-Py, *Über den Einfluß der Saccharose auf das Wachstum der Gametophyten von Asplenium sp. in aseptischer Lösung*. Um den Einfl. von Zuckerarten, bes. der Saccharose, auf das Wachstum prothall. Kolonien zu prüfen, werden verschied. Dosen Saccharose der anorgan. Lsg. einer zur Hälfte verd. u. mit 1,2% Agar-Agar versetzten Knorschen Fl. zugesetzt. Jeder Vers. setzt sich aus 96 Kulturen von 8 verschied. Konz. zwischen 0 u. 6% zusammen. Das Wachstum der Kulturen wird aus dem mittleren Unterschied zwischen dem Anfangs- u. Endgewicht bestimmt. Es zeigt sich, daß die Kurve bei 2 u. 4% Saccharose Höchstwerte aufweist, die bei 3% Saccharose festgestellte Wachstumsverminderung dürfte auf Versuchsfehler zurückzuführen sein. Die gleiche Wachstumsgeschwindigkeit rufen Glucosekonz. von nur 1—2% hervor. Man darf also annehmen, daß die Wrkg. der verschied. Kohlenhydrate auf das Wachstum der Kulturen eine Funktion ihrer molar. Konz. ist. (C. R. Séances Soc. Biol. Filiales 141. 356—57. April 1947.)

WESLY. 4480

R. J. Gautheret, *Die Einwirkung des p_H -Wertes auf die Entwicklung von Kulturen von Karottengeweben*. (Vgl. C. 1948. I. 917 u. C. 1951. I. 1892.) Der p_H -Wert übt keine bedeutende Wrkg. auf die Entw. von Pflanzengeweben aus. Das Wachstum kann in der Regel innerhalb eines breiten Bereiches, der von unter p_H 6 bis über p_H 9 geht, erfolgen. Die Grenzen, jenseits welcher die Zellenvermehrungen nicht mehr möglich sind, liegen etwa bei den p_H -Werten 3,2 u. 11,2. Der letztere Wert ist jedoch zweifelhaft, weil diese Grenzen nicht gewöhnlichen Stillstands- sondern tödlichen p_H -Werten entsprechen. (C. R. Séances Soc. Biol. Filiales 141. 25—29. Jan. 1947. Labor. de Botanique S.P.C.N.)

WESLY. 4480

Agnete Mönckeberg, *Die Wirkung von Hormonen auf Keimung und Wachstum der Pflanzen*. Beizen von Samen der Winterendivie mit Preßsaft aus menschlicher Placenta in abgestuften Verdünnungen mit dest. Wasser. Die Samen wurden in den Lsgg. 24 Std. unter Lichtabschluß im Thermostaten bei 26,0 bis 27,5° gehalten. Es konnte so eine eindeutige Hemmung der Keimung nachgewiesen werden. Es scheint, daß gelegentlich durch eine Verdünnung 1:100 bei Placenten von männlichen Feten eine Keimbeschleunigung auslösbar ist. Auch der Preßsaft einer unreifen Placenta hatte Keimbeschleunigung zur Folge. Die Diskrepanz dieser Verss. mit solchen der Literatur, bei denen in Freilandverss. mit Placenta-gebeizten Samen erhebliche Wachstums- u. Fruchtbarkeitssteigerungen beobachtet wurden, wird diskutiert. (Zbl. Gynäkol. 69. 1295—99. 1947. Jena.)

JUNKMANN. 4485

Ss. N. Lutochin, *Durch Phytohormone mit Glycerin induzierte Parthenocarpie bei Cucurbita maxima L.* Die stärkste Induktion von Parthenocarpie bewirkte eine Behandlung der Fruchtknoten mit einem Gemisch von Wuchsstoffen (α -Naphthyllessig-

säure, Indolylbuttersäure, Indolylpropionsäure u. 2,4-Dichlorphenoxy- α -buttersäure), das in einer Glycerin-Lsg. in einer Konz. von 0,25—0,5% angewandt wurde. (Доклады Академии Наук СССР [Ber. Akad. Wiss. UdSSR] [N. S.] 58. 1525—26. 1/12. 1947. Bykov, Wiss. Forschungsinst. für Gemüsebau, Vers.-Stat. für Melonenbau.)

A. JACOB. 4485

E. Marchetti, *Untersuchungen über das Sitosterin und den unverseifbaren Anteil des Getreidekeimöls*. Zur Darst. von *Sitosterin* (I) aus Getreidekeimöl wird das Öl verseift, in Ba-Seife übergeführt, letztere mit Aceton extrahiert, der Extrakt mit siedendem A. behandelt u. die sich beim Abkühlen aus dem A. ausscheidenden I-Kristalle aus A. u. Methanol mehrfach umkristallisiert. Der nach Abtrennung von I verbleibende (an Vitamin E reiche) unverseifbare Ölanteil des Extraktes (= 52 g pro kg Keimöl) zeigt eine schwache östrogene Wrkg. (2 internationale Follikulin-Einheiten je 0,1 cm³) u. weist somit auf Zusammenhänge zwischen pflanzlichen u. tier. Hormonen hin. Verss. zur Umwandlung von I in Cholesterin in Ggw. verschied. tier. Gewebe u. Organe (Pankreas; Leber) waren ohne Erfolg. (Russ. Clin., Terap. Sci. affini 46. 43—46. April-Sept. 1947. Inst. Sero. Biol. Labor.)

REITZ. 4485

R. Bouillenne und M. Bouillenne-Walrand, *Bestimmung der Faktoren der Rhizogenese*. Übersicht über den Werdegang der Rhizogenesetheorien (1934—44), bei denen die Notwendigkeit eines spezif. Faktors (kein Auxin; I) bei der Wurzel differenzierung entwickelt wurde (Rhizokalin, II). — Verss. von WENT mit etiolierten Pisum-Epikotylen (Plant Physiol. 13. (1). [1938.] 55) u. der Vff. mit Impatiens balsamica-Hypokotylen führten zu antagonist. Ergebnissen: Nach ersteren ist II sensibel gegen I u. verhält sich wie ein beweglicher Faktor; nach letzteren ist II nicht I-empfindlich, verhält sich wie ein unbeweglicher Faktor u. erteilt den Zellen eine organogenet. spezif. Eigenart. (Bull. Cl. Sci., Acad. roy. Belgique [5] 33. 790—806. 1947. Liège, Univ. de Liège, Inst. de Bot.)

RANG. 4485

R. Bouillenne und M. Bouillenne-Walrand, *Vorschlag einer Rhizokalintheorie*. (Vgl. vorst. Ref.) Diskussion der im vorst. Ref. erwähnten Verss. von WENT u. den Vff., wobei der scheinbare Widerspruch zwischen beiden Ergebnissen aufgelöst wird. Bei höheren Pflanzen bestehen 2 aufeinanderfolgende Stadien des Rhizokalins (I): 1) Ein festes Stadium, integriert durch gewisse Zelltypen sowohl während der von Wurzel- u. Stengelmeristemen ausgehenden Gewebedifferenzierung als auch während der Phasen der Wurzelgenese; 2) ein bewegliches Stadium, bei dem I aus den Blättern, wo es im Licht entsteht, zirkuliert. I wird unter Beteiligung von Auxin (II) in Ggw. eines Enzyms (III) in bestimmten Zellen festgelegt. — An der Rhizogenese sind demnach mindestens 3 Faktoren beteiligt: bewegliches I + II + oxydas. III. — 56 Literaturangaben (zugleich für vorst. Ref.) (Bull. Cl. Sci., Acad. roy. Belgique [5] 33. 870—84. 1947.)

RANG. 4485

Richard Harder und Brigitte Springorum, *Über die Verteilung des blütenbildenden Stoffes bei Rudbeckia*. Läßt man in den Stengel von Rudbeckia bicolor Methylblau von einem Blatt aus eindringen, so steigt der Farbstoff nicht einseitig empör, sondern verteilt sich über den ganzen Stengel. Nimmt man an, daß auch das Blühhormon in gleicher Weise geleitet wird, so wird auch dieses am Vegetationspunkt nicht einseitig eintreffen, sondern allseitig verteilt sein. Dadurch wird verständlich, weshalb bei Rudbeckia bicolor bei photoperiod. Exposition nur eines einzigen Laubblattes die dann zu beobachtende Verlaubung der Hüllblätter des Blütenköpfchens nicht einseitig, sondern allseitig gleichmäßig erfolgt. (Nachr. Akad. Wiss. Göttingen, math.-physik. Kl., biol.-physiol.-chem. Abt. 1947. 6—8.)

WALCKER. 4485

Maximilian Steiner, *Über die Wuchsstoffwirkung einiger synthetischer Verbindungen*. Bei Verss. über die Wuchsstoffwrkg. einiger Verb. wurde Indol-3-essigsäure als Standardpräp. gewählt. Auch die Wuchsstoffwrkg. von Phenyllessigsäure wird bestätigt. Eine aktivierte Methylengruppe in der Seitenkette ist wahrscheinlich die notwendige, aber nicht ausreichende Bedingung für die Wuchsstoffwirkungen. Die Unwirksamkeit von Indol-3-essigsäurediäthylamid, Indol-3-aceton u. Phenylaceton beweist, daß eine freie Carboxylgruppe in der Seitenkette für die Wuchsstoffwrkg. unentbehrlich ist. Eine Ester- oder einfache Amidldg. derselben wird vermutlich in der Pflanze unter Bldg. der wirksamen freien Säure gespalten. 1-Acetylindol-3-acetonitril u. Benzylcyanid erwiesen sich ebenfalls als wirksam, wobei sowohl die Möglichkeit besteht, daß das Nitril durch Verseifung in den eigentlichen Wuchsstoff übergeht, als auch die Eigenwrkg. von Säurenitrilen in Betracht gezogen werden muß. (Nachr. Akad. Wiss. Göttingen, math.-physik. Kl., biol.-physiol.-chem. Abt. 1947. 11—13.)

WALCKER. 4485

Elvin C. Stakman, *Die Beschaffenheit und Bedeutung der physiologischen Spezialisierung bei phytopathogenen Pilzen*. Zusammenfassende Darst. u. neue Vorschläge für ihre Bekämpfung als Schädlinge der Kulturpflanzen. (Science [New York] 105. 627—32.

20/6. 1947. Chief, Univ. of Minnesota, Div. of Plant Pathol. and Botany and Agent, U.S. Dep. of Agric.) W. ENGEL. 4490

K. Gilliver, *Die Wirkung von Pflanzenextrakten auf die Keimung der Konidien von Venturia inaequalis*. Bei der Suche nach fungistat. Verbb. wurde die Wirksamkeit von frischen Preßsäften von 1925 verschied. Pflanzenarten gegen den Erreger des Apfelschorfes, *Venturia inaequalis*, im Sporenkeimungstest geprüft. 23% der Preßsäfte verhinderten die Sporenkeimung, einige waren sogar fungicid. Eine systemat. Beziehung zwischen den Pflanzen, deren Preßsäfte wirksam sind, besteht nicht. Preßsaft von *Efeu* (*Hedera helix*) war noch 1:128 verd. wirksam. Bei einigen Pflanzen war die Aktivität in best. Teilen lokalisiert, andere verloren die Aktivität bei Trocknung. (Ann. appl. Biol. 34. 136—43. Febr. 1947. Oxford, Univ., Sir William Dunn School of Pathol.) RADLER. 4490

Gino Florenzano, *Das phytostatische Verhalten von Actinomyces albus und Actinomyces griseus*. Die untersuchten Actinomycesstämme werden 25 Tage bei 24° in WAKSMAN-Lsg. gehalten, dann die Fl. durch Kerze filtriert u. im Vgl. mit Kontrollen ihr Verh. bei Keimungsverss. untersucht; Act. albus (AA) hemmt deutlich die Keimung von Korn u. Luzerne, Act. griseus (AG) noch stärker die von Korn, nicht aber die von Luzerne; bei Klee u. Flachs sind AA u. AG unwirksam. Die Fil. werden ferner in 5 u. 10% Zusatz auf ihre Wrkg. gegenüber in Knopscher Lsg. gewachsenen Pflanzen (Korn, Flachs) geprüft, wobei sie deutlich die Wurzelentw. hemmen, auch hier AG stärker als AA; in beiden Fällen ist der Zuwachs an Trockensubstanz kleiner als bei den Kontrollen. Analoge Wrkkg. wie in vitro sind auch im Boden anzunehmen. (Ric. sci. Ricostruzione 17. 2039—41. Dez. 1947. Firenze, Univ., Ist. di Microbiol. agr. e techn.) R. K. MÜLLER. 4495

W. N. Naugolnych, *Über die Widerstandsfähigkeit der Blätter der Dikotyledonen gegenüber giftigen Stoffen*. Die epidermalen Zellen der Blätter der weiblichen Pflanzen von *Melandrium album* u. *Rumex thyrsoiflorus* erwiesen sich gegenüber *Milchsäure* (1:100) widerstandsfähiger als die der männlichen Pflanzen, auch gegenüber 0,2%ig. *Sublimat* u. 1%ig. *Formalin*. Blätter verschied. Alters u. von verschied. Pflanzenteilen reagierten in gleicher Weise. Manchmal starben die Blätter an den unteren Teilen der Pflanze etwas schneller ab. Der Standort der Pflanzen war für den Ausfall der Verss. ohne Bedeutung. (Доклады Академии Наук СССР [Ber. Akad. Wiss. UdSSR] [N. S.] 57. 403—06. 1/8. 1947. Molotow, Gorki-Univ.) DU MANS. 4495

E₅. Tierchemie. Tierphysiologie. Tierpathologie.

P. F. Scholander, *Analysiergerät zur exakten Bestimmung von Atemgasen in 0,5 cm³-Proben*. Beschreibung eines Geräts zur Gasanalyse, das zur Best. von CO₂, O₂ u. N₂ in 0,5 cm³ oder weniger Gas mit ±0,015 Vol.-% geeignet ist. Es können in 6—8 Min. Proben mit 0—>99% absorbierbarer Gase untersucht werden. (J. biol. Chemistry 167. 235—50. 1947. Swarthmore, Coll., Edward Martin Biol. Labor.) K. MATER. 4500

Nello Pace, Leo Kline, Howard K. Schachman und Morton Harfenist, *Untersuchungen über die Körperzusammensetzung. 4. Mitt. Verwendung von radioaktivem Wasserstoff zur Messung des Gesamtkörperwassers in vivo*. (3. vgl. C. 1946. II. 1173.) Tritiumwasser (HTO), das nach einer näher beschriebenen Meth. aus Be durch Deuteronenbeschießung nach ⁹Be + ²D → ⁸Be + ³H gewonnen wird, wurde erwachsenen Ratten i. v. eingespritzt u. dann im Plasma die Tritium-Aktivität bestimmt (s. Original). Einem 19jährigen Patienten wurde ein verd. HTO eingespritzt u. in Blutproben (entnommen 1/2, 1, 2 u. 3 Std. post inj.) die Aktivität bestimmt. Zwischen den Resultaten, die mit der HTO-Meth. u. mit der Meth. der Best. des spezif. Gew. des Körpers erhalten wurden, besteht gute Übereinstimmung. Mit anderen Autoren, die D₂O verwendet haben, besteht ebenfalls Übereinstimmung. Die HTO-Meth. soll Resultate mit ebensolcher guten Genauigkeit geben wie die Meth. mit D₂O. (J. biol. Chemistry 168. 459—69. 1947. Bethesda, Md., Nav. Med. Res. Inst.) PATZSCH. 4510

W. Ss. Koslowski, *Über den humoralen Einfluß der Milz auf die Migration von Calcium und Natrium aus der Haut und dem Muskelgewebe*. Verss. mit weißen Ratten ergaben, daß bei der Splenektomie der Geh. des Muskelgewebes u. der Haut an Ca u. Na abnimmt: Haut 38,9 bzw. 47,3 mg% Ca; 169 bzw. 199,5 mg% Na, Muskelgewebe 12,5 bzw. 18 mg% Ca; 86,7 bzw. 90,4 mg% Na. Wird eine Parabiose zwischen splenektomierter u. n. Ratte hergestellt, so erreicht der Ca- u. Na-Geh. der Muskeln u. der Haut des splenektomierten Tieres bald wieder die Norm. (Бюллетень Экспериментальной Биологии и Медицины [Bull. exp. Biol. Med.] 23. 110—13. 1947. Kiev, Veterinärinst., Lehrstuhl für pathol. Physiol.) ЛЕВТАГ. 4510

H. J. Bartelstone, I. D. Mandel, E. Oshry und S. M. Seidlin, *Die Anwendung von radioaktivem Jod als Indicator bei der Untersuchung der Physiologie der Zähne.* ¹³¹I in Form von NaJ in physiol. NaCl-Lsg. wurde an 2 Ratten u. 4 Katzen etwa 0,5 mC/kg gegeben. Nach 12 Std. Entnahme von Blut u. Tötung durch Ae., Präparierung der Zähne, Schnitte der Zähne von 100—150 μ unter Öl, Best. der Radioaktivität mit GEIGER-Zählrohr, ferner Aufnahme auf Röntgen- u. Anasco Triple-S Panchromatic- u. Kodachrome-Film für Kunstlicht. Mit den photograph. Methoden wurde ¹³¹I im ganzen Schmelz, Dentin u. Zement gefunden. Im Dentin ist die Verteilung des radioakt. J ungleichmäßig, am meisten apikal u. koronar, im Zement ist die Dichte in den Außenregionen höher als nahe am Dentin. (Science [New York] 106. 132—33. 8/8. 1947.)

KANITZ. 4510

E. Brandenberger und H. R. Schinz, *Die Untersuchung der verschiedenen Hartsubstanzen der Zähne mit Röntgenstrahlen.* In Röntgendurchstrahlungsbildern von Zahndünnschliffen wird gezeigt, daß von den vier Aufbauelementen des Zahnes, Schmelz, Dentin, Zement u. Zahnstein, der Schmelz die höchste Absorption zeigt. Als einzige Kristallart im anorgan. Anteil des Zahnes wird *Hydroxylapatit* oder eine mit diesem sehr verwandte Apatitverb. ermittelt; die Kristalle sind verschied. groß; im Schmelz werden die größten beobachtet. Hinweis auf die besondere Bedeutung des Apatits als Träger der Hartsubstanzen beim Menschen u. den Wirbeltieren. (Schweiz. med. Wschr. 77. 1147—49. 1/11. 1947. Zürich, Univ., Labor. für techn. Röntgenographie u. Feinstrukturunters. an der EMPA u. ETH.)

H. P. FIEDLER. 4510

T. Thunberg, *Der Citronensäuregehalt von attem, besonders mittelalterlichem und prähistorischem Knochenmaterial.* Vf. berichtet über den Citronensäuregeh. von Knochen; der Geh. nimmt mit zunehmendem Alter ab, er kann zur Altersbestimmung verwendet werden. (Acta physiol. scand. 14. 245—47. 20/11. 1947. Lund, Univ., Dep. of Physiol.)

GOEBEL. 4520

Koh-Iti Turumi und Katuhiko Sasaki, *Biochemische Untersuchungen über Kohlenhydrate.* 77. Mitt. *Die aminofreien Zucker im Kohlenhydrat des Pseudomucins.* Vorläufige Mitteilung. Das *Pseudomucin* aus einer gekammerten Ovarialcyste wird nach HAMMARSTEN isoliert, mit H₂SO₄ hydrolysiert u. die Kohlenhydrate mit Hg-Acetat abgetrennt. Daraus werden 2 Methylphenylhydrazone hergestellt, von denen sich das eine als Galactosederiv. erweist. Das andere könnte nach den meisten Rkk. eine Methylpentose sein, erweist sich aber entsprechend der Anilin-Rk. u. dem Verb. der krist. Substanz als Rhodeosederivat. (Tohoku J. exp. Med. 49. 1—4. 17/10. 1947. Sendai, Tohoku Imp. Univ., Med.-Chem. Inst. u. Sapporo, Hokkaido Imp. Univ., Med.-Chem. Inst. [Orig.: engl.]

KLINGMÜLLER. 4520

Tadasi Yasuoka und Katuhiko Sasaki, *Biochemische Untersuchungen über Kohlenhydrate.* 78. Mitt. *Existiert Mucoitin im Tierkörper in Verbindung mit Schwefelsäure?* 1. Mitt. *Das im Schleimhautmucoid des Stiermagens enthaltene Kohlenhydrat.* (77. vgl. vorst. Ref.) Aus der Schleimhaut des 4. Magens von Stieren werden durch Extraktion mit W. u. Fällungen mit A., CH₃OH, Aceton u. Elektrodialyse Prodd. erhalten, die Glucosamin u. Galactosamin als Kohlenhydrate enthalten. (Tohoku J. exp. Med. 49. 5—10. 17/10. 1947. [Orig.: engl.]

KLINGMÜLLER. 4520

Shoh-Iti Osaki und Koh-Iti Turumi, *Biochemische Untersuchungen über Kohlenhydrate.* 79. Mitt. *Die Art des am Hexosamin gebundenen Acetyls im Glykoproteinmolekül.* 1. Mitt. (78. vgl. vorst. Ref.) *Glykoproteide* bzw. ihre *Polysaccharide* unterscheiden sich je nachdem, ob sie „direkt“ in der Kälte oder „indirekt“ in der Wärme mit Soda alkal. gelöst u. mit EHRLICHS Reagenz (Dimethylaminoazobenzol in HCl) nachgewiesen werden; wenn in der Kälte eine Rotfärbung mit einem Maximum bei 565 μ auftritt, sprechen sie von „direkter Rk.“; nach Erhitzen tritt die „indirekte Rk.“ mit purpurer Färbung mit einem Maximum bei 585 u. 540 μ auf. Die „direkte Rk.“ benötigt zur Färbung 10—15 Min., die „indirekte Rk.“ 30 Sekunden. Erhitzt man nach Zusatz des Reagenzes länger, so gehen infolge Hydrolyse auch die vorher indirekten Verbb. in direkte über. Die Kohlenhydrate mit offenen N-Acetylresten geben „indirekte Rk.“, die mit geschlossenen N-Acetylresten „direkte Reaktion“. — Daraus ergibt sich folgende Einteilung der Glykoproteine: 1) Offene Form: Mucoitin, Chondroitin- u. Limacoinin-H₂SO₄, Acetylglucosamin-Galactose- u. Mannose-Komplexe von Schnecken- u. Ovomucoid; 2) beide Formen: das 3. Kohlenhydrat des Speichelmucins, das des Serum-mucoids, des Tendomucoids, Acetylglucosamin-Galactose-H₂SO₄-Verb. in Chondromucoid u. Osseomucoid, Mucinogen von der Oberfläche von Kröteneiern, Harnmucoid, Blutgruppensubstanz A, des Magenschleims des Schweines u. das des Nucosamucoids des 4. Bullenmagens; 3) N-Acetyl in geschlossener Form: das Kohlenhydrat des Vitellomucoids. (Tohoku J. exp. Med. 49. 11—14. 17/10. 1947. [Orig.: engl.]

KLINGMÜLLER. 4520

Shoh-Iti Osaki, *Biochemische Untersuchungen über Kohlenhydrate*. 82. Mitt. *Eine neue Methode zur Bestimmung von Glucuronsäure in Glykoproteinen*. (79. vgl. vorst. Ref.) Zur Best. von *Glucuronsäure* (I) in Glykoproteinen oder Geweben müssen Hexosen (II) entfernt werden, da sie ebenfalls die TOLLENSsche Rk. geben. Wenn II nicht mehr als das 1,5fache von I beträgt, kann man mit Phosphorwolframsäure die II-Färbungen selektiv entfernen. — Eine etwa 40—60 mg I enthaltende Probe bzw. Gewebe werden in 5 ml lnH_2SO_4 im siedenden W.-Bad bis 1 Std. nach dem Lösen geschüttelt, dann abgekühlt, filtriert u. zu je 4 ml Filtrat 1 ml Phosphorwolframsäure-Lsg. (20 g/dl; $\text{H}_2[\text{P}(\text{W}_2\text{O}_7)_6] \cdot 22\text{H}_2\text{O}$; NAKARAI) zusetzen, 1 Std. stehen lassen, filtrieren, 1 ml des Filtrats wird der Indol-Rk. nach DISCHER unterworfen; der Rest 2fach mit W. verdünnt u. die Orcin-Rk. angestellt, abkühlen, schütteln u. mit 500 mg Phosphorwolframsäure durch Glaswolle filtrieren u. colorimetrieren. Stimmen beide Bestimmungen nicht überein, war noch II vorhanden. (Tohoku J. exp. Med. 49. 15—17. 17/10. 1947. [Orig.: engl.] KLINGMÜLLER. 4520)

Syoh-Iti Osaki, *Biochemische Untersuchungen über Kohlenhydrate*. 83. Mitt. *Sclera-Mucoide*. 2. Mitt. (82. vgl. vorst. Ref.) Aus den frei präparierten Scleren von Ochsenaugen wird das *Mucin* mit 0,85% NaCl-Lsg. (I) oder Kalkwasser (II) extrahiert u. jedes mit HCl-, A.- u. Ae.-Behandlung gereinigt. I u. II hatten gleiche Farb-Rkk.; für I war $[\alpha]_{\text{D}}^{11} = -57,9^\circ$; für II $[\alpha]_{\text{D}}^{10} = -70,1^\circ$. Beide Verb. enthalten außer Chondroitin-Schwefelsäure (III) einen Acetylhexosamin-Mannose-Komplex, der mit Schwefelsäure verestert ist u. ein einfaches Kohlenhydrat. In I sind außer III noch 2 andere Glykoproteine mit je einem verschied. Polysaccharid enthalten. (Tohoku J. exp. Med. 49. 19—25. 17/10. 1947. [Orig.: engl.] KLINGMÜLLER. 4520)

Minoru Takahasi und Tadasi Yasuoka, *Biochemische Untersuchungen über Kohlenhydrate*. 84. Mitt. *Gibt es im Tierkörper ein an Schwefelsäure gebundenes Mucocitin?* 2. Mitt. *Mucocitin aus der Magenschleimhaut des Schweines*. (83. vgl. vorst. Ref.) Aus der Schleimhaut des Schweinemagens isolierte *Mucocitin* enthält keine Schwefelsäure. (Tohoku J. exp. Med. 49. 65—66. 17/10. 1947. [Orig.: engl.] KLINGMÜLLER. 4520)

Tetu Kobayasi, *Biochemische Untersuchungen über Kohlenhydrate*. 85. Mitt. *Chondrosin*. 4. Mitt. *Die Chemische Natur des „Cinchonidinsalzes A“ in der zweiten Mitteilung*. (84. vgl. vorst. Ref.) Nach Abtrennung von *Glucuronsäure* aus dem „Cinchonidinsalz A“ (I) (vgl. MASAMUNE, HIYAMA, KOBAYASI, Tohoku J. exp. Med. 44. [1942.] 33) bleibt eine Substanz mit 2 Ursubstanzresten u. Furfurol-Rk. zurück; nach ihrem Verh. gegenüber Orcin wird *Glucuronidogalacturonsäure* vermutet. — Das Cinchonidinsalz wird mit Schwefelsäure hydrolysiert, als Brucinsalz umkristallisiert, wobei Glucuronidoloxose ausfällt. Aus den Mutterlauge lassen sich das Brucinsalz von Tagaturonsäure, Glucuronsäure u. Glucuronidogalacturonsäure auskristallisieren u. nachweisen. (Tohoku J. exp. Med. 49. 67—76. 17/10. 1947. [Orig.: engl.] KLINGMÜLLER. 4520)

Tetu Kobayasi, *Biochemische Untersuchungen über Kohlenhydrate*. 86. Mitt. *Chondrosin*. 5. Mitt. *Über das „Cinchonidinsalz B“ in der zweiten Mitteilung*. (85. vgl. vorst. Ref.) Das bei der Oxydation von *Chondrosin* anfallende Cinchonidin-Rk.-Gemisch besteht aus 4 Verb., die als Cinchonidinglucuronat, -formylglucuronat u. -saccharat identifiziert werden, während Cinchonidinglucuronidoloxonat nur wahrscheinlich gemacht werden konnte. (Tohoku J. exp. Med. 49. 77—81. 17/10. 1947. [Orig.: engl.] KLINGMÜLLER. 4520)

Tetu Kobayasi, *Biochemische Untersuchungen über Kohlenhydrate*. 87. Mitt. *Chondrosin*. 6. Mitt. *Primäre Oxydations- und Reduktionsprodukte von Chondrosin und N-Acetylchondrosin*. (86. vgl. vorst. Ref.) Durch Oxydation von *Chondrosin* mit Brom erhält man zwei Säuren, die sich als Ba-Salze trennen lassen u. die sich nach Überführung in die Cinchonidinsalze als Chondrosinsäure u. ihr N-Acetylderiv. erweisen. (Tohoku J. exp. Med. 49. 83—88. 17/10. 1947. [Orig.: engl.] KLINGMÜLLER. 4520)

Hajime Masamune, Tadasi Yasuoka, Minoru Takahasi und Yukio Asagi, *Biochemische Untersuchungen über Kohlenhydrate*. 88. Mitt. *Kommt Mucocitin im Tierkörper an Schwefelsäure gebunden vor?* 3. Mitt. *„Limacocitinschwefelsäure“ aus Schleimmucin der Schnecke und die Konstitution dieses Glycoproteins*. (87. vgl. vorst. Ref.) Aus dem Schleimmucin der Schnecke wird mit W./Amylalkohol/ CHCl_3 (9:1:2) extrahiert, mit Eisessig u. Na-Acetat eine Itinschwefelsäure isoliert u. elektrodialyt. gereinigt. Die Galacturonsäure enthaltende Verb. wird „*Limacocitinsäure*“ genannt; $[\alpha]_{\text{D}}^{19} + 98,5^\circ$. — Der Mucinrest verhält sich wie das Mucin des Schneckenfußes, so daß das Schleimmucin sich wahrscheinlich aus diesem Mucin u. der Limacocitinsäure zusammensetzt. (Tohoku J. exp. Med. 49. 177—80. 17/10. 1947. [Orig.: engl.] KLINGMÜLLER. 4520)

Hajime Masamune und Tadasi Yasuoka, *Biochemische Untersuchungen über Kohlenhydraten*. 89. Mitt. *Wie sind in natürlichen Glykoproteinen Itin und Itinschwefelsäure*

am Eiweiß gebunden? (88. vgl. vorst. Ref.) Wenn man aus menschlichem Nabelvenenblut bei verschied. p_H Ndd. ausfällt, nimmt der Geh. an *Mucoitin* in den Ndd. zu, je niedriger der p_H -Wert wird. Bei *Ovomucoid* liegen die Verhältnisse genau so, so daß eine Salzbindung angenommen wird. Dafür spricht auch, daß man mit $CHCl_3$ Polysaccharid u. Eiweiß trennen kann, während ein mit Nebenvalenzen gebundener Polysaccharid-Protein-Symplex als ganzes vom $CHCl_3$ gefällt wird. (Tohoku J. exp. Med. 49. 181—88. 17/10. 1947. [Orig.: engl.] KLINGMÜLLER. 4520)

Taroh Oh-Uti und Motoyuki Utusi, *Biochemische Untersuchungen über Kohlenhydrate*. 90. Mitt. *Quantitatives Verhältnis zwischen Mucoitin und Chondroitinschwefelsäure und freien basischen Gruppen der Eiweiße in Geweben*. (89. vgl. vorst. Ref.) In der menschlichen Nabelschnur, in der Sehne des Flexor digiti pedis profundus des Ochsen, im Nasen- u. Trachealknorpel des Ochsen werden Gesamt-N, Hexosamin, Glucuronsäure, Mucoitin, Chondroitinschwefelsäure, N der gesamten freien Basen (Gesamt-Arginin-, -Histidin- u. -Lysin-N) u. die Asche bestimmt. — Im Nasenknorpel des Wales ist die molare Konz. an Chondroitinschwefelsäure weit größer als die der bas. Gruppen; in der menschlichen Nabelschnur u. in der Ochsensehne sind die bas. Valenzen größer als der Mucoitingehalt. Im Trachealknorpel des Bullen ist der Geh. gleich. — Chondroitinschwefelsäure kommt im Gewebe also auch in freier Form vor. (Tohoku J. exp. Med. 49. 189—91. 17/10. 1947. [Orig.: engl.] KLINGMÜLLER. 4520)

Herbert E. Carter, William P. Norris, Francis J. Glick, George E. Phillips und Roberta Harris, *Biochemie der Sphingolipide*. 2. Mitt. *Isolierung von Dihydrosphingosin aus den Cerebrosid-Fractionen von Rinderhirn und Rückenmark*. (1. vgl. C. 1947. 1673.) Vff. beschreiben Verff. zur Darst. von *Sphingosin* (I) u. *Dihydrosphingosin* (II) aus nach der 1. Mitt. bereiteten *Sphingolipiden* (III), sowie deren *N-Acetyl-, N-Benzoyl-, Triacetyl- u. Tribenzoylderivaten*. — Gegenüber den bisher üblichen hydrolyt. Methoden werden mit Methanol- H_2SO_4 aus Rückenmark höhere Ausbeuten als aus Hirn erzielt. Es wurden 3 Hauptfraktionen erhalten. Acetylierung dieser in 2 Stufen ergab bei Fraktion 2 eine hohe Ausbeute an *Triacetylsphingosin* (IV), bei Fraktion 1 eine hohe u. bei 2 eine niedrigere an bisher nicht beobachtetem *N-Acetyldihydrosphingosin* (V), das schon früher von den Vff. synthet. dargestellt wurde. Die Identität wurde erwiesen durch Analyse, Misch-F., Fehlen der Br-Absorption, sowie durch Drehung u. Löslichkeit. Beide Verb. ergeben das gleiche *Triacetyldihydrosphingosin* (VI). Die Möglichkeit, daß II von *Sphingomyelinen* oder unbekanntem III herrührt, wird ausgeschlossen. — Das II bisher der Beobachtung entging, wird mit der Tatsache erklärt, daß andere Autoren meist Cerebroside aus Hirn untersuchten; zudem wurde I immer als IV charakterisiert, beide Verb. (IV u. VI) haben aber fast gleichen F. Die beste Meth. zur Unterscheidung von I u. II bietet die entgegengerichtete Drehung von IV u. VI. Die JZ-Best. ist nicht so geeignet, da die Doppelbindung in I nicht quantitativ reagiert. Zur weiteren Identifizierung ist *Tribenzoyldihydrosphingosin* (VII) geeignet, während reines *Tribenzoylsphingosin* (VIII), wahrscheinlich wegen cis-trans-Isomerie, nicht erhalten werden konnte.

Versuche: *Hydrolyse von III*. 100 g wurden mit konz. H_2SO_4 u. Methanol 5—6 Std. erhitzt, mit Eis gekühlt, filtriert. Filtrat mit PAe. extrahiert, mit 4nKOH neutralisiert, K_2SO_4 abfiltriert, angesäuert, konzentriert, stark alkal. gemacht u. die Basen mit Ae. extrahiert. Ausbeute 16—28 g. — Darst. u. Fraktionierung der *Basensulfate*. 20—28 g Rohbase in absol. A. gelöst u. in alkoh. H_2SO_4 zugefügt, bis Kongorot gerade umschlägt. Nach Kühlen in Eis wurden die Sulfate abfiltriert, gewaschen, im Vakuum über P_2O_5 getrocknet (17—25 g). Sie wurden in sd. Methanol gelöst. Beim Erkalten fällt Fraktion 1 aus, nach Einengen Fraktion 2, Rest Fraktion 3. — Darst. von IV, $C_{24}H_{43}O_5N$. Aus Fraktion 2 wird I mit Methanol ausgezogen, abgedampft (6,9 g), mit 0,5nNaOH u. Ae. vermischt u. mit Essigsäureanhydrid behandelt. Ausbeute 5,0 g *N-Acetylsphingosin* (IX), gummiartig. Dieses mit Essigsäureanhydrid in Pyridin weiter behandelt ergab 5,7 g IV, Kristalle aus Aceton, F. 101—102°, $[\alpha]_D^{25} -11,7^{\circ}$ (0,1 g in 10 cm³ Chlf.). — Darst. von VI, $C_{24}H_{45}O_5N$. a) Red. von IX (4,3 g Rohprod.) in 95%ig. A. durch Hydrierung mit PtO_2 ergab 3,8 g V, $C_{20}H_{41}O_3N$, F. 125—126° (aus Methanol, $[\alpha]_D^{25} +11,0^{\circ}$ (0,1 g in 10 cm³ Chlf.- CH_3OH , 14:1). Davon 5 g mit Pyridin-Essigsäureanhydrid lieferte 5,5 g VI, F. 102—103°, $[\alpha]_D^{30} +18,0^{\circ}$ (0,1 g in 10 cm³ Chlf.). — b) Acetylierung des Sulfats von Fraktion 1. Nach Reinigen u. Umkristallisieren 5 g, ergaben 2,3 g V, F. 122 bis 124° (aus Methanol). Daraus mit Pyridin-Essigsäureanhydrid VI, F. 100—102° (aus A.), $[\alpha]_D^{26} +17,4^{\circ}$ (0,1 g in 10 cm³ Chlf.). — Darst. von VIII, $C_{39}H_{49}O_5N$. 1 g IV hydrolysiert mit $CH_3OH-KOH$ u. benzoiliert in Pyridin, gaben 0,15 g VIII, F. 121,5—123,5° (aus A.), $[\alpha]_D^{27} -11,2^{\circ}$ (0,1 g in 10 cm³ Chlf.). — Darst. von VII, $C_{39}H_{51}O_5N$. Das aus rohem I-Sulfat u. Benzoylchlorid in NaOH dargestellte Benzoylderiv. (X) konnte nicht krist. erhalten werden, F. 70—90°. Daraus mit PtO_2 *N-Benzoyldihydrosphingosin* (XI),

amorph, F. 114—118°. Daraus mit Pyridin-Benzoylchlorid VII, F. 144—145° (aus A.), $[\alpha]_D^{27} -31^0$ (0,1 g in 10 cm³ Chlf.), -19^0 (0,1 g in 10 cm³ Pyridin). — Darst. von XI, C₂₅H₄₃O₃N, aus VII mit alkoh. KOH, F. 116—119° (amorph), weniger lösl. in A. u. Ae. als X. Red. von VIII. Verss., aus VIII direkt VII mit H₂-PtO₂ in warmem Eisessig zu erhalten, ergaben bei beträchtlich die Theorie überschreitender H₂-Aufnahme Prodd. mit FF. von 100—141°. (J. biol. Chemistry 170. 269—84. Sept. 1947. Urbana, Ill., Univ., Noyes Labor. of Chem., Div. of Biochem.) G. ANDERS. 4520

Herbert E. Carter, Francis J. Glick, William P. Norris und George E. Phillips, *Biochemie der Sphingolipide*. 3. Mitt. *Struktur des Sphingosins*. (2. vgl. vorst. Ref.) Nach einem Überblick über die bisherigen Verss. zur Konstitutionsermittlung des *Sphingosins* (I) kommen Vff. zu dem Schluß, daß Oxydation mit HJO₄ zwischen den 3 möglichen Strukturen, 2,3-Dioxy-1-amino-, 1,2-Dioxy-3-amino- oder 1,3-Dioxy-2-amino-Deriv., unterscheiden müßte. — Um Einfl. der Doppelbindung zu vermeiden, sollten Abkömmlinge des *Dihydrosphingosins* (II) untersucht werden. Bei der katalyt. Red. von *Triacetyl-I* wurde partielle Hydrogenolyse einer Acetoxygruppe beobachtet. Da diese Rk. charakterist. für ein *Allyl-Syst.* ist (vgl. BERGSTRÖM u. WINTERSTEINER, C. 1943. I. 1893), muß eine der zwei OH-Gruppen der Doppelbindung in I benachbart sein, was durch den Widerstand von *Triacetyl-II* gegenüber katalyt. Redd. erhärtet wird. — *N-Acetyl-* u. *N-Benzoyl-II* erlitten durch HJO₄ keine Oxydation, womit die Unmöglichkeit einer 1,2-Glykolgruppierung erwiesen ist (vgl. MALAFRADE [1928]). — Andererseits bildet *N-Benzoyl-II* eine krist. Benzylidenverb.; diese Rk. ist für 1,2- u. 1,3-Glykole charakteristisch. Zudem liefert die Oxydation von II mit NaJO₄ Ameisensäure, Formaldehyd, NH₃ u. Palmitaldehyd in äquivalenten Mengen. I wird somit die Struktur eines *1,3-Dioxy-2-aminooctadecens-(4)* zugeschrieben. Als biol. Vorstufe wird eine α -Amino- β -oxysäure angenommen.

Versuche: Red. von *Triacetyl-I*. 6,18 g in A. mit PtO₂ absorbieren. 150—170% der Theorie an H₂. O-Acetylbest. ergab 1,3 Mole an Stelle von 2,0; Titration mit NaOH ließ auf 65%ig. Hydrogenolyse einer Acetoxygruppe schließen. — Rk. von *N-Acetyl-II* mit *Perjodsäure*. N-Acetyl- u. N-Benzoyl-II mit Perjodsäure oder Na-Metaperjodat in Methanol oder Dioxan ließ nach 24 Std. bei Raumtemp. oder 50° die angewandte Menge unveränderten Ausgangsmaterials wiedergewinnen. — Benzalderiv. von *N-Benzoyl-II*, C₂₇H₄₇O₃N, aus 1,5 g von vorst. Verss. zurückgewonnenen Materials, 10 cm³ Benzaldehyd u. 3 g wasserfreiem ZnCl₂, 1,3 g Kristalle aus A., F. 142—148°, $[\alpha]_D +37,4^0$ (0,1 g in 10 cm³ Chlf.). — Oxydation von II. 868 mg in Ae. mit 10% Na-Perjodat 5 Std. bei Raumtemp. gerührt ergaben unter Verbrauch von 2,06—2,48 Molen Oxydationsmittel 488 mg unverändertes II (als Perjodsalz), *Palmitaldehyd* (bestimmt als Semicarbazon, C₁₇H₃₅ON₃, Kristalle aus verd. A., F. 106,5—107° u. als Thiosemicarbazon, C₁₇H₃₅N₃S, Kristalle aus verd. A., F. 106—107°), der 386 mg II äquivalenten Menge *Formaldehyd* (als Dimeponderiv., F. 189°), der 380 mg II äquivalenten Menge NH₃ (bestimmt in einer Mikro-KJELDAHL-App.) sowie *Ameisensäure* (bestimmt durch elektromet. Titration u. durch quantitative Permanganatoxydation). (J. biol. Chemistry 170. 285—94. Sept. 1947.) G. ANDERS. 4520

Herbert E. Carter, William P. Norris und Harriet E. Rockwell, *Biochemie der Sphingolipide*. 4. Mitt. *Synthese von verwandten Verbindungen des Sphingosins*. (3. vgl. vorst. Ref.) Um zu erforschen, ob sich Ester von α -Amino- β -oxysäuren katalyt. ohne Verlust der β -Oxygruppe zu Aminoalkoholen reduzieren lassen, wie dies von OVAKIMIAN, KUNA u. LEVENE (C. 1940. II. 3179; C. 1941. I. 1021) bei Estern von α -Aminosäuren festgestellt wurde, wurden *dl-Allothreoninmethylester* (I) u. *dl-Threoninmethylester* (II) der Red. mit großen Mengen RANEY-Ni unterworfen. Es ergaben sich viscosc Öle, die leicht kristallisierbare Derivv. lieferten. I gab nur ein Isomeres, II die beiden möglichen racem. Formen; die Epimerisation kann beim Verestern oder bei der Red. eingetreten sein. Diese Resultate eröffnen die Möglichkeit, die 4 Diastereomeren *1,3-Dioxy-2-aminooctadecane* („Dihydrosphingosine“) auf diesem Wege zu erhalten. — Weiterhin ließ sich auch α -Aminostearinsäuremethylester (III) zu *dl-Sphingin*, *1-Oxy-2-aminooctadecan* (IV) reduzieren.

Versuche: Darst. der Ester. *Oximinoacetessigester* (V) u. sein *O-Methyläther*, nach ADKINS u. REEVE (C. 1938. II. 3800); I u. II nach FISCHER u. SUZUKI [1905]; III nach FISCHER u. KROPP [1908]. — Red. von I. 10 g mit 75 cm³ wasserfreiem Methanol u. 25 g RANEY-Ni in einer Bombe unter hohem H₂-Druck (2300 lbs.) bei höchstens 80° hydriert. 2,5 g des resultierenden bas. Öls in Pyridin benzyliert ergaben 4,3 g *1,3-Dibenzoxy-2-benzamido-n-butan* (VI), C₂₅H₂₃O₅N, federförmige Kristalle aus 70%ig. A., F. 155—156°. — 4 g bas. Öl mit 1,75 g Oxalsäure bildeten 3,7 g *Oxalat* des *1,3-Dioxy-2-amino-n-butans*, C₁₀H₂₄O₄N₂, Kristalle aus A. u. W., F. 199—201°. — Red. von II. Das analog I mit 20% Ausbeute dargestellte *Tribenzylderiv.*, C₂₅H₂₃O₅N, Kristalle aus PAc., sinterte ab

127°, F. 133—135°. — Red. von III. 13 g, 100 cm³ wasserfreies Methanol u. 40 g RANEY-Ni. Temp. bis 115°. Ausbeute 7,5 g IV, C₁₈H₃₅ON, Kristalle aus PAe., F. 81—81,5°. — Sulfat. F. 205—206° (Zers.) aus A. — Diacetylderiv., 1 g IV mit 4 cm³ Pyridin u. 4 cm³ Essigsäureanhydrid ergab 1 g 1-Acetoxy-2-acetamidooctadecan, C₂₂H₄₃O₃N, F. 98,5—99°, Kristalle aus wss. A. — Red. von V. Verf. wie bei I, lieferte direkt mit 35—40% Ausbeute VI, F. 155—156°. (J. biol. Chemistry 170. 295—300. Sept. 1947.)

G. ANDERS. 4520

J. A. Bain und H. F. Deutsch, *Eine elektrophoretische Untersuchung über das Protein des „Eiweißes“ bei verschiedenen Vögeln*. Die elektrophoret. Diagramme der „Eiweiß“-Proteine wurden bei 13 verschied. Vogelarten nach Dialyse bei p_H 8,6 gemessen. Es trat eine Aufteilung in mehrere Maxima ein, deren Lagen innerhalb der Gruppeneinteilung der Vögel gewisse Ähnlichkeiten erkennen ließen; so bei den Vertretern der Gänsevögel Gans, Wildente u. Bisamente, bei den Taubenarten allg. Taube, geringelte Tureltaube u. Kreuzung zwischen beiden u. bei den Hühnervögeln, Huhn, Truthuhn, Perlhuhn u. Fasan. Weiter wurde das „Eiweiß“ des englischen Sperlings, des schwarzen Wasserhuhns u. der schwarzen Seeschwalbe untersucht. (J. biol. Chemistry 171. 531 bis 541. Dez. 1947. Madison, Univ. of Wisconsin, Dep. of Chem. and Physiol. Chem.)

E. BECKER. 4520

Vernon L. Frampton und A. L. Romanoff, *Einige physiko-chemische Eigenschaften der drei Albuminschichten des Hühner-, Gänse- und Emu-Eies*. Die physiko-chem. Eig. (Lichtdurchlässigkeit, D., Drehung u. a.) der drei Albuminschichten frisch gelegter Eier (Außen-, Zwischen- u. Innen-Schicht) werden untereinander verglichen, wobei darauf hingewiesen wird, daß eine quantitative Trennung der Schichten nicht durchführbar ist. Es werden ferner durch Istd. Elektrophorese in 0,1 mol. Acetatspufferlsg. bei p_H 4,45 Prüfbilder der verschied. Eiweißstoffe erhalten, deren Flächen beim Hühnerei das Verhältnis 83:45:39, beim Gänseei 63:70:76 u. beim Emuei 74:76:67 aufweisen. Es erscheint nicht möglich, aus der elektrophoret. Beweglichkeit auf das Vorhandensein eines anderen Schichtanteils zu schließen. (Arch. Biochemistry 13. 315—21. 1947. Austin, Tex., Cotton Res. Committee, Univ. and Ithaca, N. Y., Cornell Univ., Agric. Exp. Stat.)

ROHRLICH. 4520

Margit Beznák und István Hajdu, *Die Verteilung der verschiedenen Proteinfraktionen im normalen und hypertrophischen Katzenherzen*. (Arch. biol. hungarica [2] 17. 204—12. 1947. Budapest, Péter Pázmány Univ., Inst. of Physiol.; Tihany, Lake Balaton, Hungarian Biol. Res. Inst.)

LÜPNITZ. 4520

K. A. Kuiken, Carl M. Lyman und Fred Hale (unter techn. Mitarbeit von Shirley Dieterich, Marjory Bradford und Mary Trant), *Der Tryptophangehalt im Fleisch*. Eine große Anzahl Fleischproben wurden nach 16std. Hydrolyse mit 4nNaOH mit Streptococcus faecalis R u. Cystein als Stabilisator (vgl. J. biol. Chemistry 171. [1947.] 551) untersucht. Der Tryptophangeh. differierte bei verschied. Tieren in den entsprechenden Organen u. Geweben nur wenig. In den Muskeln wurde ein geringerer Anteil als in der Leber u. in der Niere gefunden; den geringsten Geh. wies das Thymusprotein mit 0,83% auf die Eiweißsubstanz bezogen auf. Vgl. mit einer chem. Untersuchungsmeth. ergaben gute Übereinstimmung. (J. biol. Chemistry 171. 561—64. Dez. 1947. Agricult. and Mech. Coll. of Texas, Coll. Station, Dep. of Biochem. and Nutrit. and Dep. of Animal Husbandry.)

E. BECKER. 4520

René Agid, *Darstellung von Adenosintriphosphorsäure aus Kaninchenmuskulatur*. Die gegebene Vorschrift zur Isolierung der Adenosintriphosphorsäure weicht nicht grundsätzlich von früher beschriebenen Verf. ab. Die bei 0° zerkleinerte Kaninchenmuskulatur wird zweimal mit Trichloressigsäure extrahiert; die Fällung als Ba-Salz soll mit der eben ausreichenden Menge Ba-Acetat erfolgen, die Zers. des Hg-Salzes mit H₂S muß sehr sorgfältig erfolgen. Die Ausbeute aus 1 kg Muskulatur beträgt 2,3 g eines zu 75% reinen Ba-Salzes. (Bull. Soc. Chim. biol. 29. 572—73. Juli/Sept. 1947. Inst. de Biol. physico-chim., Labor. de physiol.)

LOHMANN. 4520

M. A. Jakus und C. E. Hall, *Untersuchungen an Actin und Myosin*. Elektronenmikroskop. Aufnahmen von Actin u. Myosin aus Kaninchenmuskulatur unter verschied. Bedingungen. Die Dicke des fadenförmigen Actins war 80—140 Å bei sehr wechselnder Länge. Das Myosin bildet Stäbchen von 200—400 Å Dicke u. Längen von 0,5—1,0 µ. (J. biol. Chemistry 167. 705—14. 1947. Cambridge, Massachusetts Inst. of Technol., Dep. of Biol.)

LOHMANN. 4520

Marisa Cigada, Paolo Citterio, Luisa Tosi und S. C. Silvio Ranzi, *Über die zoologische Spezifität von Myosin und Actin*. Durch Kombinieren des Myosins u. Actins verschied. Spezies der Wirbeltiere haben Vff. fadenförmige Actomyosine erhalten, die durch ATP kontrahiert werden. Das Myosin der Spinnen verbindet sich nicht mit dem Actin

der Wirbeltiere, wohl aber das Myosin dieser mit dem Actin der Spinnen. (Rend. Ist. lombard. Sci. Lettere, Cl. Sci. mat. natur. 80 ([3] 11). 236—38. 1947. Mailand, Univ., Inst. f. Zool. u. vergl. Anatom.) DEHN. 4520

M. Plumier, *Das Plasma-Eisen bei einem durch Unterbindung des Gallenganges erzeugten Ikterus und die Injektion von Phenylhydrazin beim Hund*. Im Falle eines hämolyt. Ikterus, sowie im experimentellen Falle eines durch Unterbindung des Gallenganges erzeugten Ikterus, der die Injektion von Phenylhydrazin erforderlich machte, stellte Vf. ein nicht durch Säuren umwandelbares Fe, das verschied. von Hämoglobin-Fe u. seinen bekannten Derivv. ist, fest. Vf. nannte dieses Fe das „organische“ Fe. Vf. versucht die Konz. dieses organ. Fe durch Unterbindung des Gallenganges in Verb. mit intravenöser Injektion von Phenylhydrazin bei Hunden zu erhöhen. Es werden 1 cm³/kg in die *Vena saphena* injiziert. Es konnte tatsächlich eine Erhöhung der Fe-Mengen erzielt werden, die nur bei der Kombination auftraten. (C. R. Séances Soc. Biol. Filiales 141. 954—55. Sept. 1947. Liège, Univ., Inst. de Clin.)

BAERTICH. 4520

J. A. Serra, *Natürliche Melanine, Konstitution und Bildungsweise*. Nach einem Überblick über Eigg., Isolierung u. Reinigung der *Melanine* berichtet Vf. über Arbeiten der letzten 10 Jahre über diese Naturstoffe (21 Literaturangaben). Eigene Unterss. beziehen sich auf N- u. S-Best. von schwarzem u. gelbem Melanin (I) der Kaninchenhaare u. auf die Aminosäure-Zus. des Proteinanteils (I besteht als „Melanoprotein“ aus Protein u. „Melanoid“). Daraus ergibt sich für den Proteinanteil des schwarzen I ein minimales Mol.-Gew. von 19983 u. für das gelbe I 29448. Aus Farbvgl. zwischen dem isolierten Melanoid u. dem intakten I sowie durch Auswiegen der Spaltprod. ergibt sich ein Melanoid-Geh. von 50% (schwarzes I) bzw. 30% (gelbes I). — Die Bldg. des I aus Tyrosin nach EVANS u. RAPER (vgl. C. 1938. I. 1992) u. möglicherweise auf die Entstehung einwirkende Faktoren werden eingehend besprochen. (Chem. Products chem. News 10. 31—37. März/April 1947. Coimbra, Portugal, Univ., Fac. de Ciências, Seccão Zool.-Antr.)

G. ANDERS. 4520

Georges N. Cohen und Bention Nisman, *Untersuchungen zur Melanin-Bildung*. 4. Mitt. *Struktur der Melanin-Vorstufen. Regel und Ausnahme*. (3. vgl. Bull. Soc. Chim. biol. 28. [1946.] 354.) Die Melanin (I)-Bldg. ist an die Ggw. von Vorstufen mit der Struktur 3.4—(HO)₂C₆H₄—C—C—N gebunden, wobei eine sek. Aminogruppe (z. B. Adrenalin, Epinin, Dioxyphehdrin, Dioxyphehyläthyl-N-äthyl- u. -N-isopropylamin) zu rascher, eine prim. (im Arterenol, Oxytyramin, Corbasil, β-Äthylnoradrenalin) zu langsamer Melanogenese befähigen; Verb. mit tert. Aminogruppen (Oxyhordenin) bilden dagegen kein I. (Bull. Soc. Chim. biol. 29. 265—69. Jan./März 1947. Inst. Pasteur, Labor. de Chim. biol.)

F. J. MEYER. 4520

J. Moura Goncalves und Alfred Polson, *Die elektrophoretische Analyse von Schlangengiften*. (Vgl. C. 1951. I. 1611.) Mit den Giften von *Crotalus terrificus* u. *Bothrops jararacussu* wurde eine elektrophoret. Analyse in Puffer-Lsgg. von verschied. pH u. unterschiedlicher Ionen-Konz. vorgenommen. Es konnte im biol. Test festgestellt werden, daß die tox. u. gewebsschädigenden Wrkgg. mit best. Komponenten des elektrophoret. Diagramms vergesellschaftet sind. (Arch. Biochemistry 13. 253—59. 1947. Madison, Wisc., Univ., Labor. of Physic. Chem.)

OELSSNER. 4520

Ernst H. Bárány, *Die Art des Eintritts von Natrium in wäßrige Körperflüssigkeit*. Vf. untersuchte den Eintritt von radioakt. Na in wss. Körperfl. u. eine der beiden bestehenden Theorien (Ultrafiltration oder Abhängigkeit vom arteriellen Blutdruck) auszuschließen. Es wurde weder eine Abhängigkeit vom Blutdruck, noch Übertritt durch Ultrafiltration gefunden; der Eintritt erfolgt hauptsächlich durch Sekretion. (Acta physiol. scand. 13. 55—61. 1947. Uppsala, Univ., Physiol. Inst.)

GOEBEL. 4550

W. S. S. Ladell, *Kreatininverluste im Schweiß während der Tätigkeit in feucht-warmer Umgebung*. Im Blut (III), Speichel (IV) u. Schweiß (I) von Männern (22 u. 34 Jahre alt), die in einer Klimakammer bei 93° F u. 77% relativer Feuchtigkeit auf einen Stuhl auf- u. abstiegen, wird nach Einnahme einer 5%ig. Lsg. von Kreatinin (II) in W. II nach der Meth. von PETERS u. VAN SLYKE [1932] bestimmt. Zwischen der I-Menge u. dem II-Geh. des I besteht eine reziproke Beziehung. Einem Wachsen des II-Geh. im III entspricht eine Steigerung im IV. Mit dem I bestehen keine so engen Beziehungen. (J. Physiology 106. 237—44. 31/7. 1947. London, Nat. Hosp. Queen Square, Med. Res. Council, Neurolog. Res. Unit.)

PATZSCH. 4550

T. I. Priwolnew, *Kritische Sauerstoffspannung des Wassers für verschiedene Altersstufen des jungen Lachses (Salmo salar)*. 36—107 Tage alte Lachse wurden in W. von 15° eingesetzt, das 12,0—8,1, 9,2—5,8 u. 7,3—4,9 mg O₂/Liter enthielt. Die Über-

lebensdauer verringerte sich mit zunehmendem Alter der Tiere (gesteigerter O₂-Bedarf infolge Gewichtszunahme) u. war in Flußw. stets höher als in W. mit niedrigerem O₂-Gehalt. Die für verschied. Altersstufen erforderliche O₂-Minimalkonz. war bei jüngeren Tieren beträchtlich größer als bei älteren (36 Tage: 3,1—3,7 mg/Liter [30 bis 35% Sättigung], 107 Tage: 1,2—1,3 [11—13%]). In der Entw. des Lachses lassen sich nach dem O₂-Bedarf 3 Stadien unterscheiden: 1. Zeit von der Befruchtung bis zur Ausbildg. des Blutkreislaufs; Erhöhung oder Erniedrigung des O₂-Partialdrucks beeinflussen die Atmungsintensität nicht, da die krit. O₂-Konz. überaus klein ist; 2. Zeit bis zur Beendigung des 1. Lebensjahrs; Veränderungen des O₂-Partialdrucks beeinflussen die Atmungsintensität; 3. Zeit der Reife; die krit. O₂-Konz. ist wie in 1. niedrig. (Доклады Академии Наук СССР [Ber. Akad. Wiss. UdSSR] [N. S.] 58. 1179—81. 21/11. 1947. Leningrad, Allunions Wiss. Forschungsinst. für Teich- u. Flußfischwirtschaft, Labor. für Fischphysiol.) K. MAIER. 4550

W. W. Kowalski und I. A. Pletenewa, Tagesrhythmen in der Kohlenhydratfunktion der Leber. Bei schwangeren u. nichtschwangeren Frauen ändert sich der *Blutzucker* (I)-Geh. während 24 Std. gesetzmäßig. Es lassen sich 3 Typen unterscheiden: in 50% der Fälle liegt die I-Kurve am Tage höher als bei Nacht, in 40% in der Nacht höher als am Tage u. in 10% verläuft sie Tag u. Nacht gleichartig. Der Verlauf wird durch 24 Std.-Rhythmen der nervösen-humoralen Regulation bestimmt u. deutet auf einen 24 Std.-Rhythmus in der Kohlenhydrat (II)-Steuerung seitens der Leber hin. Die I-Unters. wurden nach 2maliger Belastung in 24 Std. mit je 80 g Glucose (III) vorgenommen. Bei nichtschwangeren Frauen lag die I-Kurve am Tage höher als in der Nacht. Nach 2 Std. blieb I immer noch um ca. 25 mg-% über der Norm, während die Nachtkurve diese bereits wieder erreicht hatte. Die Verschiedenheit der beiden glykäm. Kurven sowie einige Unterschiede in ihrer Form bei den gleichen Personen sprechen für das Vorliegen verschied. Mechanismen zur Regulierung von I nach 1maliger Belastung zu verschied. Tageszeiten. Bei Schwangeren fanden Vff. 2 Grundtypen: a) Tageskurve nach Belastung höher als nachts, b) umgekehrter Verlauf. Im ersten Fall ist die Depotfunktion der Leber nachts wesentlich stärker ausgeprägt, da I in dieser Zeit um ca. 20 mg tiefer als am Tag liegt, u. es dauert länger, bis I wieder zur Norm zurückkehrt. In dem unterschiedlichen Verlauf des I-Spiegels von Schwangeren kommen 2 Formen der II-regulierenden Wrkg. der Leber zum Ausdruck: im Falle a) wird der kompensator. Mechanismus langsam in Gang gesetzt, so daß eine Hyperglykämie von längerer Dauer beobachtet wird. Bei b) tritt die II-steuernde Funktion rasch in Erscheinung, was zu einer Hypoglykämie führt. Als weitere Möglichkeit wurde bei einigen Schwangeren ein gleichartiger Verlauf der Tag- u. Nacht-I-Kurven beobachtet. Nach Ansicht der Vff. herrscht beim 1. Typ am Tage das „*sympathicoton*“ (IV), beim 2. das „*parasympathicoton*“ (V) Prinzip vor, während im 3. Fall Tag u. Nacht zwischen beiden ein gewisses Gleichgewicht besteht, oder das IV-Prinzip ständig bestimmend wirkt. Möglicherweise herrscht während der Schwangerschaft allgemein das V-Element stärker vor, wodurch auch die höheren I-Werte der Nichtschwangeren nach III-Belastung verständlich würden. (Доклады Академии Наук СССР [Ber. Akad. Wiss. UdSSR] [N. S.] 57. 165—68. 11/7. 1947. Akad. der Med. Wiss. der UdSSR, Inst. für Geburtshilfe.) K. MAIER. 4550

Dudley F. Chesman und Tore Hultin, Die Wirkung von Hejenucleinsäure auf Hämoglobin-Monoschichten. Monomol. Schichten von Hämoglobin (I) an W.-Luft- bzw. W.-Cyclohexan-Grenzflächen werden durch die Zugabe von Hejenucleinsäure (II) in die wss. Phase beeinflusst. Die Veränderung der Kraft/Flächen-Kurven läßt auf ein Eindringen der II-Moll. in die I-Schicht schließen. Der Effekt ist bes. stark an der W.-Cyclohexanol-Grenzfläche. (Ark. Kemi 24 B. Nr. 4. 1—7. 1947. Stockholm, Univ., Wenner-Gren's Inst. f. Exp. Biol.) SCHELER. 4550

Ch. Wunderly und F. Wuhmann, Beitrag zur Frage des kolloid-osmotischen Druckes des menschlichen Blutplasmas. Auf Grund der osmot. Eigg. der einzelnen Fraktionen der Plasmaproteine wird dargelegt, wie sich krankheitsbedingte Verschiebungen in ihrem gegenseitigen Verhältnis für die Oedembereitschaft u. -bildung auswirken. Dazu wird die von KEYS aufgestellte Formel zur Berechnung des kolloidosmot. Druckes (KOD.) aus der Bluteiweißzus. verglichen mit früher aufgestellten Formeln. An Hand von klin. Beispielen wird gezeigt, wie der KOD. gleich gut aus der Löslichkeitskurve der Plasmaproteine oder aus ihrem Elektrophorese-Diagramm berechnet werden kann. 14 Fällen von Hyperproteinämie u. erhöhtem KOD. werden 37 Fälle mit Hypoproteinämie u. erniedrigtem KOD. gegenübergestellt. In 11 Fällen wurden klin. Oedeme festgestellt, obwohl Gesamteiweißgeh. des Blutes u. KOD. n. waren; ferner zeigten 11 Fälle von n. Bluteiweißgeh. u. erniedrigtem KOD. u. schließlich 6 Fälle mit er-

höhtem Bluteiweißgeh. einen erniedrigten KOD. (Schweiz. med. Wschr. 77. 63—67. 11/1. 1947. Zürich, Univ., Med. Klin.) GERDA SCHULZE. 4550

Paul Blanquet und Francis Tayeau, *Untersuchungen über Gemische von Serum — gallensauren Salzen*. 2. Mitt. *Einfluß der Serumlipide auf die Oberflächenspannung*. (1. vgl. Bull. Soc. Chim. biol. 29. [1947.] 683.) Vff. untersuchen den Einfl. der Serumlipide auf die Oberflächenspannung des Blutserums. Sie können zeigen, daß die Oberflächenspannung nach Entfernung der Lipide absinkt. Nach Zusatz von N-Cholat wird dies noch deutlicher, so daß den Serumlipiden ein gewisses Pufferungsvermögen bei Auftreten von Veränderungen der Oberflächenspannung zugeschrieben werden kann. (Bull. Soc. Chim. biol. 29. 1031—35. Okt./Dez. 1947. Bordeaux, Fac. de Méd. et de Pharm., Labor. de Chim. biol. et méd.) GRALHEER. 4550

J. Raymond Klein und Norman S. Olsen, *Verteilung von intravenös injiziertem Glutamat, Lactat, Pyruvat und Succinat zwischen Blut und Gehirn*. 0,5 g Substanzen pro kg Körpergew. werden mit Amytal anästhetisierten Katzen intravenös eingespritzt. Die Säuren wurden vor der Injektion auf p_H 7 gebracht. Im Gehirn u. Blut werden Glucose (I), Lactat (II) u. Pyruvat (III) colorimet., Glutamat (IV) manometr. als Aminosäure-N, Succinat (V) nach Fällung als Ag-Salz im Trichloressigsäure-Filtrat manometr. bestimmt. Die Konz. von II, IV u. V im Blutplasma u. Gehirn sind niedriger als die von I. Bezüglich der hypoglykäm. Symptome können diese Substanzen nicht I ersetzen. Nach Injektion von III wächst die II-Konz. im Gehirn. (J. biol. Chemistry 167. 1—5. 1947. Chicago, Univ. of Illinois, Coll. of Med., Dep. of Psych. and Biol. Chem.) PATZSCH. 4550

B. von Berde, *Über Nichtvorhandensein auf Hormonorganeisweiß eingestellter Abwehrproteinasen im Harn übererwärmter Tiere und Menschen*. (Ein Beitrag zur Frage der hormonalen Wärmeregulation.) (Vgl. C. 1947. E. 1777.) Versuchspersonen oder Kaninchen wurden der Einw. von Temp. zwischen 35 u. 41° ausgesetzt. Die Dauer betrug 10 Min. bis 11 Stunden. Dabei wurde die Körpertemp. um 0,2—4° (Kaninchen) bzw. 0,2—1,5° erhöht. Darauf wurde die Abwehrfermentrk. mit Hormonorganprotein (Hypophyse, Schilddrüse, Nebennierenrinde u. Nebennierenmark) durchgeführt. Die vergleichsweise sehr geringe Zahl positiver Ausfälle liegt innerhalb der Fehlergrenzen. (Z. Vitamin-, Hormon- u. Fermentforsch. [Wien] 1. 76—80. 1/8. 1947. Halle/Saale, Univ., Physiol.-chem. Inst.) LOCH. 4551

G. Harrer und K. Rotter, *Hämolyse durch Abwehrfermente, eine neue Methode des biologischen Nachweises von Abwehrfermenten*. Im Harn von Kaninchen, die mit Hammelblutkörperchen immunisiert wurden, lassen sich nach 24 Std. Abwehrfermente nachweisen, die Hammelblutkörperchen in vitro zu hämolysieren imstande sind. Hämolysine im Blut treten erst später auf. (Z. Vitamin-, Hormon u. Fermentforsch. [Wien] 1. 153—62. 1/8. 1947.) LOCH. 4551

M. Guy Bruynoghe, *Beitrag zur Untersuchung des Bence-Jones-Albumins*. Das aus Urin eines Myelomatpatienten isolierte Protein war reines Bence-Jones-Albumin (I). Es reagierte nicht mit sehr akt. Antihumanpräcipitin, im Gegensatz zu menschlichem Serum u. n. Urinalbumin. I wirkt nicht als Antigen. Sensibilisierungsvers. verliefen negativ. Bei Kaninchen war selbst nach mehrfachen Injektionen größerer I-Dosen nur eine sehr schwache Bldg. von Anti-I im Serum nachzuweisen. (Bull. Acad. roy. Méd. Belgique [6] 12. 140—47. 1947.) V. PECHMANN. 4551

Charles Chéchan, *Über die Pseudokoagulation durch Wärme von wärmelösl. Eiweißkörpern nach Bence-Jones*. Vf. konnte in Fortführung früherer Arbeiten über thermolösl. Proteine zwei Fälle von thermolösl. Proteinurie bei chron. Rheumatismus u. bei einem Fall von Beckenmyelom feststellen. In beiden Fällen zeigte das durch Temp.-Erhöhung koagulierte Protein dasselbe Bild. Unter dem Mikroskop zeigte sich eine Anhäufung zahlreicher mit Weintraubenbeeren vergleichbarer kugelförmiger Gebilde. Diese Gebilde sind durchsichtig mit geringer Lichtbrechung; ihr Durchmesser liegt bei 3 bis 40 μ . Auf Grund dieser Beobachtungen kommt Vf. zu dem Schluß, daß man nicht von einem einzigen Eiweißkörper nach BENCE-JONES, sondern von einer Gruppe verschiedenartig zusammengesetzter Proteine, die als gemeinsamen Faktor die Thermolöslichkeit haben, sprechen muß. (C. R. Séances Soc. Biol. Filiales 141. 890—91. Sept. 1947. Alger, Centre anticancéreux, Labor. de physico.-chim.) BAERTICH. 4552

Thomas B. Coolidge, *Eine Methode zur chemischen Messung der Caries-Aktivität des Zahnschmelzes*. Vf. mißt den Gesamtphosphatgeh. (mikrochem. Best. als P-Molybdat im lichtelekt. Colorimeter, Meth. s. Original) der Zahnschleimschicht (engl. „debris“) von cariöserkrankten u. gesunden Zähnen vor u. nach Gaben von Glucose (I). Nach 4 $\frac{1}{2}$ bis 13 Min. I-Einw. zeigt sich an cariösen Zähnen eine starke Erhöhung des Phosphatgeh., der aus dem Zahnschmelz stammen muß, während an gesunden Zähnen der

Phosphatgeh. der Zahnschleimschicht durch gelöste I um 10—30% vermindert wird. (Tab. der Analysendaten im Original.) Fehlergebnisse erklären sich durch Erfassung von Speichelspuren bei der Probenahme (Mikromethode!). (J. Dental Res. 26, 43—46. Febr. 1947. Chicago, Ill., Univ., Dep. of Biochem. u. Zoller Mem. Clin.)

PEUCKERT. 4552

C. P. Anantkrishnan, V. R. Bhalerao und T. M. Paul, *Zusammensetzung von Büffel-Milchfett.* Zwecks Aufklärung der Beeinflussung des Milchfettes durch die Fütterung werden 7 Gruppen zu je 3 Stück von ind. Murrah-Büffeln mit einer definierten Ration gefüttert; die Kontrollgruppe erhält eine Grunddiät, den anderen Tieren werden Zulagen an bestimmten Fetten verabfolgt. Das aus der Milch abgeschiedene Fett wird einmal analyt. durch die üblichen Kennzahlen charakterisiert, zum andern auf die konstituierenden Fettsäuren untersucht (TWITCHELL-Bleisalz-Meth., Vakuumdest. der Methylester). Aus den Ergebnissen (s. Original) werden folgende Schlüsse abgeleitet: Die Darreichung von Cocosfett bzw. seinem hydrierten Prod. erhöht den Geh. der Milch an den entsprechenden Glyceriden unter gleichzeitig leichtem Abfall der Palmitoglyceride. Aufnahme von Erdnuß- bzw. Sesamöl vermehrt den Anteil an Oleoglyceriden, während die Palmitoglyceride sich beträchtlich verringern. Baumwollsaatöl verringert die Menge der niedrigeren gesätt. Glyceride, erhöht aber den Anteil an Stereo- u. Oleoglyceriden. Ein hoher Anteil an Linolsäure führt in der Milch nicht zu einer Vermehrung dieser Komponente, während ölsäurereiche Futterfette zu einer an Oleoglyceriden reichen Milch führen. Büffelmilchfett ist gegenüber Kuhmilchfett durch hohen Geh. an Palmitin- u. niedrigem Geh. an Ölsäure charakterisiert. Die Beeinflussung des Milchfettes durch das Futterfett ist beim Büffel ganz ähnlich wie bei der Kuh. (Arch. Biochemistry 13, 389—93. 1947. Bangalore, India, Indian Dairy Res. Inst.)

TÄUFEL. 4555

R. G. Hansen und Paul H. Phillips, *Untersuchungen an Proteinen aus Rindercolostrum.* 1. Mitt. *Elektrophoretische Untersuchungen an Blutserum-Proteinen von colostrumfrei und mit Colostrum gefütterten Kälbern in verschiedenem Alter.* Werden Kälber in den ersten 24 Lebensstd. mit Colostrum (I) oder einem Colostrum-Pseudoglobulin-Präp. (II) gefüttert, so erfolgt ein sofortiger Anstieg des γ -Globulin-Geh. im Blut. Werden Kälber in höherem Alter als 24 Std. mit I oder II gefüttert, so erfolgt keine meßbare Zunahme an diesen Serumproteinen. Wenn Kälber ohne Colostrum aufgezogen werden, so erreichen die verschied. Serumprotein-Fractionen ihre Normalwerte erst in einem Alter von etwa 8 Wochen. Während der Zeit erfolgt bei diesen Kälbern eine allmähliche Zunahme an γ -Globulinen u. gleichlaufend eine Abnahme an α -Globulinen im Blutserum. (J. biol. Chemistry 171, 223—27. Nov. 1947. Madison, Wis., Univ., Coll. of Agric., Dep. of Biochem.)

HEYNS. 4555

R. G. Hansen, R. L. Potter und Paul H. Phillips, *Untersuchungen an Proteinen aus Rindercolostrum.* 2. Mitt. *Einige Aminosäure-Analysen eines gereinigten Colostrum-Pseudoglobulins.* (1. vgl. vorst. Ref.; 3. vgl. C. 1949. E. 5050.) Aus Rindercolostrum wurde ein wasserlös. Globulin durch Ammonsulfat-Fällung isoliert. Nach den Analysen auf Aminosäuren ist dieses Protein in mancher Hinsicht dem menschlichen γ -Globulin ähnlich. Die Isoleucin- u. Prolinwerte des Colostrum-Globulins liegen aber merklich höher, während der Lysinwert niedriger ist als beim menschlichen γ -Globulin. Das Protein erwies sich nach der Sedimentation als homogen u. unter den gewählten Bedingungen als elektrophoret. einheitlich. Sedimentationskonstante: 7 SVEDBERG-Einheiten bei p_H 7,0. Beweglichkeit: 2,5 cm²/Volt/sec bei p_H 8,6. (J. biol. Chemistry 171, 229—32. Nov. 1947.)

HEYNS. 4555

Maurice Lamy, M. Lamotte und S. Lamotte-Barrillon, *Endokrine Drüsen und Unterernährung.* Bei 40 deportierten Franzosen wird die Aktivität der Hormondrüsen teils klin., teils patholog.-anatom. untersucht. Man stellte dabei stets eine Unterfunktion von Schilddrüse, Hoden u. Hypophyse fest, aber eine Überfunktion der Nebennierenrinde. Diese Befunde konnten histolog. bestätigt werden. (Ann. d'Endocrinol. 8, 437—47. 1947.)

KIMMERLE. 4558

André Soulairac, *Die neuroendokrine Regulierung der Darmabsorption von Zuckern.* Es wird bei Ratten festgestellt, daß die Zuckerresorption im Darm durch eine hormonale Regulierung gesteuert wird. Es sind bes. die LANGERHANSschen Inseln im Pankreas, die Schilddrüse, die Nebenniere u. die Hypophyse daran beteiligt, denn sie spielen auch sonst im Kohlenhydratstoffwechsel eine große Rolle. Der Angriff dieser endokrinen Drüsen erfolgt auf humoralem Wege u. nicht über das vegetative Nervensystem. Die Unterss. ergaben weiter, daß eine Schädigung der Hypophyse die Zuckerresorption im Darm senkt, während eine solche des Hypothalamus diese erhöht. (Ann. d'Endocrinol. 8, 377—93. 1947. Paris, Faculté des Sci., Labor. d'Évolution des Êtres organisés.)

KIMMERLE. 4558

André Soulairac, *Änderungen in der Geschmacksschwelle bei Traubenzucker als Folge endokriner Störungen*. Die Unters. des Vf. zeigen, daß verschied. endokrine Faktoren die Geschmacksempfindung bei Traubenzucker (I) beeinflussen, wobei eine direkte Beziehung zwischen der Merkfähigkeit des Geschmacks u. dem Appetit des Tieres nicht festzustellen war. Die Hormone *Desoxycorticosteron* u. *Insulin* vermehren die Menge an I. (C. R. Séances Soc. Biol. Filiales 141. 745—47. Juli 1947.) BAERTICH. 4558

Etienne Wolff und **E. Wolff**, *Die sexuelle Differentiation des Genitalapparates und sein Determinismus bei der Ente*. Die Sexualhormone können die n. Differentiation des Genitalapp. bei der Ente umwandeln; so hindert das weibliche Hormon die Differentiation des Penis bei dem männlichen Tier u. das männliche Hormon läßt einen Penis bei dem weiblichen Embryo entwickeln. (C. R. Séances Soc. Biol. Filiales 141. 916—17. Sept. 1947. Strasbourg, Fac. de sci., Labor. de Zoolog.) BAERTICH. 4559

Albert Raynaud, *Anwesenheit von Prostataanlagen bei den weiblichen Feten der Waldmaus (*Apodemus sylvaticus* L), herrührend von Müttern, die im Verlauf der Schwangerschaft kastriert und mit Progesteroninjektionen behandelt wurden*. (Vgl. Bull. Soc. Zool. France 70. [1945.] 162.) 4 gravidе Waldmäuse wurden ovariectomiert u. erhielten subcutan 2,5—13,25 mg Progesteron, 1 Injektion nach der Kastration, die folgenden jeden 2. oder 3. Tag. Zwischen Kastration u. Tötung der Tiere lagen 3—10 Tage. Bei 4 weiblichen Feten dieser Tiere ergab nahe dem Ende der Schwangerschaft die histolog. Unters. das Bestehen von 2 Prostataanlagen von den Dimensionen, wie sie bei der n. neugeborenen weiblichen Waldmaus bestehen oder selbst von etwa erhöhten Massen. Es bestehen 2 Erklärungsmöglichkeiten. Die ovarielle Sekretion der Mutter während der Schwangerschaft ist für die Entwicklung dieser Anlage nicht erforderlich oder das injizierte Progesteron ist befähigt, die Entw. auszulösen. (C. R. heb. Séances Acad. Sci. 22. 1187—89. 21/4. 1947.) LANGECKER. 4559

J. Comsa, *Neue Untersuchungen über die Wirkung der Sexualhormone auf das Harnkreatin beim Meerschweinchen*. (Vgl. C. 1948. II. 866.) Es wird auf Grund von Experimenten über die Beziehung von Schilddrüse u. Thymus sowie der Sexualhormone auf den Kreatinstoffwechsel berichtet. (Bull. Soc. Chim. biol. 29. 780—83. Juli/Sept. 1947. Straßburg, Fac. de Méd., Clin. Infant.) KIMMERLE. 4559

J. Comsa, *Hormonelle Beeinflussung der Urinkreatinausscheidung*. (Vgl. vorst. Ref.) Thymektomie oder Kastration bewirken bei jungen Meerschweinchen eine Erhöhung der Kreatinurie. Diese Steigerung ist aber nur bei intakter Schilddrüse möglich. (Bull. Soc. Chim. biol. 29. 784—88. Juli/Sept. 1947.) KIMMERLE. 4559

Thérèse Feyel-Cabanes, *Die Wirkung des Cholesterins auf die tubuläre Drüse des Unterkiefers der männlichen, kastrierten Maus*. Die beträchtlichen histolog. Veränderungen, die die tubuläre Drüse des Unterkiefers der Maus infolge von Kastrierung oder durch Verabreichung von Sexualhormonen erleidet, sind bekannt. Man unterscheidet in der tubulären Drüse der Maus ein granulöses Segment, ein Stäbchensegment u. einen Exkretkanal. Das hypertroph. granulöse Segment der n. männlichen Maus nimmt fast die ganze Länge der Drüse ein. 2 Monate nach der Kastrierung ist das granulöse Segment verschwunden. Die tägliche, 10 Tage fortgesetzte Verabreichung von 100 γ Propionsäuretestosteronester bewirkt eine in dem am 11. Tag getöteten Tier deutlich erkennbare Regenerierung der tubulären Drüse. Die corticale Region der Unterkieferdrüse ist wieder von granulösen Tuben erfüllt, u. die medullare Region zeigt erweiterte Tuben. Diese Regenerierung erfolgt in schwächerem Maße auch durch eine sich über 10 Tage erstreckende tägliche Verabreichung von 500 γ Cholesterin (I). An kastrierten u. nicht kastrierten weiblichen Mäusen macht man die gleiche Beobachtung; jedoch reagiert die kastrierte, weibliche Maus besser auf eine Dosis von 5000 γ I als die n. weibliche Maus. Man beobachtet auch granulöse Bldgg. in den intralobulären Exkretkanälen. Die männlichen kastrierten, mit I behandelten Mäuse zeigen die gleichen atroph. Genitalanhänge wie die nicht mit I behandelten Vergleichstiere. Es scheint also, obgleich die Unterkieferdrüse infolge der Kastrierung beträchtliche Umwandlungen erleidet u. die Verabreichung männlicher Hormone in kurzer Zeit eine partielle Regenerierung der Drüse auslöst, daß das Testosteron nicht als Androgen, sondern als Sterin wirkt, weil das nicht als männliches Hormon wirkende I die gleichen Ergebnisse verursacht. Außerdem hat sich gezeigt, daß eine 10tägige Verabreichung von täglich 200 E. gonadotropem Hormon des Serums gravidier Stuten auf männliche, kastrierte Mäuse die gleiche Wrkg. wie 5000 γ I ausübt. (C. R. Séances Soc. Biol. Filiales 141. 331—33. April 1947. Serv. scient. Roussel.) WESLY. 4559

Thérèse Feyel-Cabanes, *Über die Degranulierung eines Segmentes der tubulären Drüse des Unterkiefers der Maus*. (Vgl. vorst. Ref.) Es ist bekannt, daß infolge von Kastrierung u. durch weibliche Hormone die Granulierungen des granulösen Segmentes der tubulären Drüse des Unterkiefers der männlichen Maus nach u. nach verschwinden u.

daß sich 2 Monate nach der Kastrierung eine nur durch ein Stäbchensegment u. einen Exkret-Kanal gekennzeichnete tubuläre Drüse gebildet hat. Zur Feststellung, ob diese Degranulierung spezif. für das weibliche Hormon ist, hat Vf. die Einw. nachst. Stoffe auf die Unterkieferdrüse der männlichen Maus geprüft: Androstadienolon, Androstendion, Propionsäuretestosteronester, Methyltestosteron, Benzoesäureöstradiolester, 7-Methyl-bisdehydrodisynolsäure, Progesteron, Desoxycorticosteronacetat, Olivenöl, Erdnußöl, Vitamin K, Gonadotropes Hormon. Die Ergebnisse beweisen, daß es schwer ist, eine Hormonwrkg. in diesen Modifikationen der Drüse zu zeigen. Wahrscheinlich handelt es sich um einen enzymat. Vorgang. Da bekannt ist, daß die Phosphatasen eine bedeutende Rolle beim Metabolismus der Phospholipide spielen, kann man annehmen, daß die beobachteten Modifikationen des granulösen Segmentes der Wrkg. des Metabolismus der Lipide zuschreiben sind, wobei diese Wrkg. ihrerseits der Ggw. von Phosphatasen u. gewissen chem. Stoffen, wozu wahrscheinlich die Sterine gerechnet werden können, zu verdanken ist. (C. R. Séances Soc. Biol. Filiales 141. 333—35. April 1947.)

WESLY. 4559

Paule Aschkenasy-Lelu und A. Aschkenasy, *Der Einfluß der Eiweißmenge der Nahrung auf den östrischen Cyclus bei der jungen Ratte. Änderung des Cyclus mit Verlängerung der Brunstzeit unter dem Einfluß einer Überfütterung von Eiweiß*. Es handelt sich bei den mit Casein überfütterten Tieren um Symptome, die sehr an eine Behandlung mit großen Mengen Follikelhormon erinnern. Eine Avitaminose (Vitamin A) ist ausgeschlossen. Bei Verfütterung von 50% Casein wird die Brunstzeit um 2 bis 3 Tage verlängert, bei 80—90% tritt eine vollkommene Störung aller cycl. Erscheinungen auf. (C. R. Séances Soc. Biol. Filiales 141. 687—89. Juli 1947. École normale sup., Labor. de Zoolog.)

BAERTICH. 4559

H. Tuchmann-Duplessis und P. Aschkenasy-Lelu, *Histologische Veränderungen am Ovarium und dem Genitaltrakt der jungen Ratte bei einer Überfütterung an Eiweiß*. (Vgl. vorst. Ref.) Bei einer Verfütterung einer Nahrung mit 80—90% Casein zeigen sich im östr. Cyclus ausgeprägte Störungen; die Phasen der vaginalen Keratinisierung dauern mitunter bis zu 12 Tagen. Es zeigen sich Zerstörungen im Zellgewebe, die bei manchen Tieren zu einer vollkommenen Formänderung der Zelle führen. Die auftretende Verlängerung der Brunstzeit dauert bis zum Ende des Vers. an. (C. R. Séances Soc. Biol. Filiales 141. 689—90. Juli 1947.)

BAERTICH. 4559

A. Chamorro, *Die entgegengesetzte Wirkung der Steroidhormone auf die Brustdrüse. Östrogene und Progesteron*. Bei Anwendung von Progesteron in einer 1000mal höheren Dosis wie die von Östradiolbenzoat, zeigen sich bei der Brustdrüse von Kaninchen keine entgegengesetzten Wirkungen. (C. R. Séances Soc. Biol. Filiales 141. 976—77. Okt. 1947. Paris, Inst. Pasteur, Labor. de Inst. de Radium.)

BAERTICH. 4559

W. Hohlweg, *Über die hormonale Auslösung der Lactation*. (Vgl. C. 1949. E. 4170.) Behandlung von trocken stehenden oder in ihrer Milchleistung schwachen Kühen oder von Färsen mit Emulsionen von Östradiolbenzoat- oder -dipropionatkristallen in W. in einer Dosierung von 250—1000 mg führte zu Milchproduktion. Es wurden dabei Tagesleistungen von 14 Litern erreicht, die bis zu einem Jahr vorhielten. Färsen ergaben Jahresleistungen von 2000—3000 Litern, Kühe von 2000—3600 Litern. Die Milchleistung trat bei Färsen 3 Wochen nach der Injektion ein, bei Kühen mit geringer Milchleistung erfolgte zunächst Versiegen u. dann neuerliches Einsetzen der Milchproduktion nach 2 bis 4 Wochen. Die Injektionen lösten nach 3 Tagen starke Brunsterscheinungen ohne gleichzeitige Follikelreifung u. ohne Ausbldg. von Corpora lutea aus, im Gegenteil, es wurde durch sie das Ovar für 10—16 Wochen ruhig gestellt. Danach konnten die Tiere wieder belegt werden. Bei Tieren mit mittlerer Milchleistung mußte zunächst die vorhandene Prod. durch eine kleine Dosis (100 mg) zum Versiegen gebracht werden u. 6 Wochen später durch 1 g eine neuerliche Lactation ausgelöst werden. Gleichzeitige Injektion von 1 g Progesteronkristallen scheint günstig zu sein. Bei trächtigen Tieren bewirken die Follikelhormoninjektionen Verkälben mit anschließender Lactation, jedoch nur vor dem 5. Monat. Die hormonal erzeugte Milch war vollwertig. Ziegen u. Schafe reagieren auf $\frac{1}{10}$ der Dosen analog. Durch Einführung eines leicht herstellbaren Östrogens (4,4'-Diacetoxydiphenylhexadien) soll eine ökonom. tragbare Verbreiterung der Hormonanwendung ermöglicht werden. (Zbl. Gynäkol. 69. 1299—1302. 1947. Berlin.)

JUNKMANN. 4559

R. Courrier, A. Horeau und J. Jacques, *Über die Wirkung der Dimethyläthylallenol-säure beim weiblichen Meerschweinchen während der Lactation*. Die synthet. hergestellte Verb. zeigt dieselben physiol. Eigg. wie Follikelhormon. Gegenüber dem natürlichen Hormon wird die untersuchte Verb. durch Leberextrakte nicht zerstört. (C. R. Séances Soc. Biol. Filiales 141. 747—48. Juli 1947. Paris, Coll. de France.)

BAERTICH. 4559

R. Moricard und F. de Senarclens, *Biometrische Untersuchungen über die relative Entwicklung der Oberflächen des Uterusschleims, der -schleimhäute und des -muskels beim Kaninchen nach Östrogenen und Progesteron*. Die Injektion von Progesteron verhindert nicht die muskuläre Entw. im Uterus, die durch Östradiol hervorgerufen wird. Es scheinen wesentliche Unterschiede zu bestehen zwischen dem Ansprechen des Uterus junger kastrierter Kaninchen u. n. Tiere. (C. R. Séances Soc. Biol. Filiales **141**. 59—61. Jan. 1947. Sorbonne, Clin. gynécol., Labor. hormon.) BAERTICH. 4559

Lennart Claesson und Nils-Åke Hillarp, *Der Bildungsmechanismus von östrogenen Hormonen*. 1. Mitt. *Das Vorkommen eines Östrogenvorläufers im Kaninchenovar*. Durch Polarisations- u. histochem. Untersuchungsmethoden wurde die Anwesenheit eines Sterins vom Cholesterintyp im Ratteneierstock festgestellt. Während der Menstruation u. Schwangerschaft wurde diese Substanz in großen Mengen in den Zellen gespeichert. Der Hauptteil des Sterins wurde in veresterter Form vorgefunden u. war biolog. inaktiv. Bei gesteigerter Sekretion der östrogenen Hormone (Coitus, Injektion von gonadotropem Hormon) wird das Sterin aus den Ovarien mobilisiert. Somit wird angenommen, daß dieses zur Bldg. der östrogenen Hormone dient. (Acta physiol. scand. **13**. 115—29. 15/2. 1947. Stockholm, Karolinska Sjukhuset, Gynecol. Clinic and Lund, Histol. Inst.) KIMMERLE. 4559

Lennart Claesson und Nils-Åke Hillarp, *Der Bildungsmechanismus von östrogenen Hormonen*. 2. Mitt. *Das Vorkommen eines Östrogenvorläufers in den Eierstöcken von Ratten und Meerschweinchen*. (1. vgl. vorst. Ref.) Bei Ratten u. Meerschweinchen werden Unterss. über das Vork., Auftreten u. die Wrkg. eines Östrogenvorläufers in den Eierstöcken gemacht. (Acta physiol. scand. **14**. 102—19. 30/9. 1947.) KIMMERLE. 4559

J. Morel, P.-J. Gineste und J. Coupain, *Über die histophysiologische Wirkung eines synthetischen Östrogens, des Stilböstrols*. Die von den Vff. mit einem synthet. Östron, dem Stilböstrol, bei einer Verabreichung von 45 mg des Hormons an Ratten durchgeführten Verss. ergaben eine mäßige Hyperplasie der Leber, der äußeren Tuben der Niere u. der Nebennierenrinde. Die Milz, die Thymus- u. die Schilddrüse zeigten Schrumpfungen bzw. Verlangsamung ihrer sekretor. Tätigkeit. Pankreas ist unverändert. Durch die massiven Dosen werden keine patholog.-anatom. Änderungen im Genitalapp. erkennbar. (C. R. Séances Soc. Biol. Filiales **141**. 882—83. Sept. 1947. Lille, Fac. de méd., Labor. histolog.) BAERTICH. 4559

M. J. Dallemagne, J. Govaerts und P. Sue, *Der Ursprung des folliculinisierten Knochens, mit Hilfe von Radiophosphor als Indicator untersucht*. Östradioldipropionat (I) zieht eine sehr bedeutende neue medulläre Knochenbldg. nach sich. 3 hauptsächlich mit Mais ernährte Tauben haben im Mittel 88,15 mg P täglich absorbiert. Jedes Tier erhielt außerdem subcutan 0,5 cm³ einer Lsg. von markiertem Na₃(PO₄), enthaltend 0,31 mg/cm³ stabiles P. Außerdem erhielten die Tiere täglich intramuskulär 0,25 mg I. Ein Kontrolltier (dieselbe Ernährung, jedoch kein I), weniger gefräßig als die Versuchstiere, absorbierte per os 61 mg P, es erhielt ebenfalls die Injektionen mit markiertem P. Nach Tötung der Tiere (nach 20 Tagen) wurden die Knochen (Femur u. Tibia) gespalten u. die Radioaktivität gemessen. Das neue Knochengewebe enthält 10—15mal mehr markiertes P als das des Versuchstieres. Die Femuren der mit I behandelten Tauben enthalten mehr Tricalciumphosphat als die Kontrolle. Die Erhöhung der spezif. Aktivität wird einer erhöhten Aktivität des Mineralstoffwechsels der Knochen zugeschrieben. Die Stoffwechselaktivität des Femurs ist n. 2mal größer als die der Tibia. (C. R. Séances Soc. Biol. Filiales **141**. 541—43. Mai 1947. Lüttich, Univ., Labor. de Chirurg. exp. et Labor. des Phys. nucléaire; Paris, Coll. de France, Labor. de Chim. nucl.) PATZSCH. 4559

J. Lederer, *Heilung eines Basedow nach Kastration durch Implantation von Diäthylstilböstroldipropionat-Tabletten*. Es wird über einen Fall berichtet, bei dem es bei einer Frau nach beidseitiger Kastration zur Ausbildung eines Basedow gekommen war. Nach Implantation einer Tablette (100 mg) von Diäthylstilböstroldipropionat gingen die Zeichen der Hyperthyreose zurück u. der Stoffwechsel normalisierte sich. (Ann. d'Endocrinol. **8**. 420—22. 1947. Louvain.) KIMMERLE. 4559

L. Justin-Besançon, H.-P. Klotz und M. Tubiana, *Schwere Hyperfollikulinämie nach hormonaler Implantation*. Bei einer Frau mit totaler Ovarektomie kam es 9 Mon. nach subcutaner Implantation von 75 mg Östradiolbenzoat zu klin. Zeichen einer Hyperfollikulinämie mit spasmophilen Erscheinungen. (Ann. d'Endocrinol. **8**. 452—55. 1947.) KIMMERLE. 4559

R. van den Driessche, *Unterschiedsreaktion des ovarioopriven Syndroms zwischen sofortiger und späterer Implantation von 100 bzw. 25 mg Distilbenpropionat*. An einem größeren Unters.-Material wird festgestellt, daß die Störungen nach Kastration von

Frauen hauptsächlich als Hitzewallungen angegeben werden. Diese sind durch sofortige Implantation von *Distilbenpropionat* (100 mg) sehr schnell u. vollständig zu beheben. (Ann. d'Endocrinol. 8. 425—37. 1947. Brüssel, Univ., Clin. de gynéc. et d'obstétrique de l'Hôp. Brugmann.)
KIMMERLE. 4559

Ernst Tschopp, *Die Bedeutung des intermediären Leber-Galle-Darm-Kreislaufes für die Inaktivierung der Sexualwirkstoffe*. Am *Fenocyclin* (rac.7-Methyl-bis-dehydrodoydinolsäure) (I) u. *Stilböstrol* wird gezeigt, daß die biol. hochwirksamen Sexualstoffe in den intermediären Leber-Galle-Darm-Kreislauf eingeschaltet werden. Bei stomachaler u. intraperitonealer Gabe wird der Schwellenwert bei *Östron*, *Östradiol*, *Stilböstrol* u. *Athinylostadiol* erheblich heraufgesetzt u. die Dauer des Östrus stark verkürzt. Bei I dagegen sind die Werte etwa gleich. Die Steigerung der Dosis ist aber nicht für alle Stoffe von gleicher Wrkg., was dafür spricht, daß die Leberpassage nur bei einem Teil der Substanzen die Ursache für diese Dosenerhöhung ist. Offenbar kommt noch eine zusätzliche Beteiligung eines Darmfaktors hinzu. Auffällig ist die hohe Wirkstoffkonz. in der Darmwand, in der Galle u. in der Leber, nicht nur bei stomachaler, sondern auch bei subcutaner Gabe. Durch operativen Verschuß des Gallenganges wird der Schwellenwert subcutaner, stomachaler u. intraperitonealer Gabe herabgesetzt u. die Dauer des Östrus verlängert. Bei I bleiben die Werte etwa gleich. Auch bei der erwachsenen weiblichen Ratte geht der Östrus nach Unterdrückung der n. Gallensekretion interessanterweise in eine Dauerbrunst über. Der hohe in der Darmwand sich findende I-Geh. kommt durch Rückresorption aus dem Darm zustande; denn nach Unterbindung der Gallensekretion sinkt der Wirkstoffgeh. im Darm sehr stark ab. (Helv. physiol. pharmacol. Acta 5. 406—11. 1947. Basel, Ciba A.G.)
HELLMANN. 4559

Marcel Lelong, Max-F. Jayle und P. Borniche, *Untersuchung des hormonalen Vorganges bei der genitalen Krise des Neugeborenen*. Die Unterss. wurden an 24 Std.-Urinationen eines einzelnen (männlichen) Neugeborenen oder aus dem Gemisch der Urine des 1. Tages von 20 Knaben ausgeführt. Es wurden erhebliche Mengen von Östrogenen (I) (durchschnittlich gesamt 593 γ) u. von Pregnandiol (II) gefunden. Die Ausschüttung, die zuerst gehäuft erfolgt u. dann schnell absinkt, ist im Durchschnitt nach 4 Tagen beendet u. zwar die von II vor der von I. Gonadotropes Hormon konnte nicht festgestellt werden. Beim Neugeborenen tritt wie bei der Mutter die Milchsekretion erst nach vorhergehender Mammaryhypertrophie (die von der Ggw. von Follikelhormon abzuhängen scheint) auf u. ihre Entw. fällt mit dem rapiden Abfall der I im Urin zusammen. Der Geh. an I sowie das Verhältnis der einzelnen Anteile zueinander sind bei Mutter u. Kind nicht gleich. Bei letzterem tritt eine Substanz mit den colorimetr. Merkmalen von Östron (III) auf, die aber kein III ist. Die Ggw. von I im Urin ist also nicht nur als passive Ausscheidung zu betrachten, sondern als akt. Gegenwrkg. des Neugeborenen gegen die „hormonale Überflutung“. (Arch. franç. Pédiatrie 4. 546—57. 1947. Paris, Fac. de Méd., École de Puériculture, Clin. de Puériculture et Labor. de rech. biol.)
FRÜHWALD. 4559

G. Giolitti, *Wirkung des Follikelhormons auf die Fermentaktivität von Bakterien*. Vff. referiert Arbeiten, in denen Follikelhormone in Mengen von 10—40000 I. E. pro Liter das Wachstum von diversen Hefen u. Colibact. fördern. Er selbst kann bei *Aerogenes aerobacter* diese Wrkg. nicht feststellen bei Verwendung von Uden-BAYER. Vielmehr sind Keimzahl, Gasbildg. u. verbrauchter Zucker ungünstiger u. sprechen eher für eine Hemmung durch Uden. (Atti Accad. naz. Lincei, Rend., Cl. Sci. fisiche, mat. natur. [8] 2. 94—98. Jan. 1947.)
MÜLHENS. 4559

P. Mandel, J. Clavert und L. Mandel, *Die Wirkung von Follikulin auf die verschiedenen Eiweißfraktionen des Plasmas bei der Taube*. (Vgl. C. 1948. II. 982.) Eine Injektion von Follikulin führt zu einer Erhöhung des Wertes der Gesamteiweißkörper des Plasmas, wobei im wesentlichen die *Albumine* vermehrt werden, die *Globuline* dagegen weniger, u. das *Fibrinogen* konstant bleibt. (C. R. Séances Soc. Biol. Filiales 141. 678 bis 680. Juni 1947. Strasbourg, Fac. de méd., Inst. de chim. biol.)
BAERTICH. 4559

P. Mandel, J. Clavert und R. Bieth, *Wirkung des Follikulins auf die verschiedenen Protein-Phosphor-Fractionen des Entenserums*. Nach Östradioldipropionat-Gaben von 1 mg in Abständen von 6—10 Tagen an Enten wird eine beträchtliche Erhöhung des Protein-P auf 30—277 mg^{0/100} im Vgl. zu 5 mg^{0/100} bei den unbehandelten Kontrolltieren beobachtet. Ebenso erscheint der Ribonuclein-P vermehrt u. erreicht im Mittel 3,3 bis 22 mg^{0/100}, wie schon von früheren Autoren auch bei anderen Vögeln nachgewiesen werden konnte. (C. R. Séances Soc. Biol. Filiales 141. 1262—63. Dez. 1947. Strasbourg, Inst. de Chim. biol. et Inst. d'embryol. et de morphol.)
SIEVERS. 4559

P. Mandel, J. Clavert und Mandel, *Änderungen der Eiweißkörper des Serums nach Unterbindung der Lebergefäße bei der Taube unter Einwirkung von Follikelhormon*. Vff. konnten früher zeigen, daß unter der Einw. des Follikelhormons bei der Taube ein be-

trächtliches Ansteigen der Serumeiweißkörper, bes. der Albuminfraktion, eintrat. Bei Unterbindung der Lebergefäße zeigt sich eine leichte Vermehrung der Globuline, während die Albumine fallen; bei Tauben dagegen, die Follikelhormon erhalten, sind beide Werte sehr erhöht, woraus man die Leber als den Umwandlungsort der Globuline in Albumine betrachten könnte. (C. R. Séances Soc. Biol. Filiales **141**. 913—14. Sept. 1947. Strasbourg, Fac. de sci., Labor. de Zoolog.) BAERTICH. 4559

Je. Kakuschkina und T. Tatarko, *Der Einfluß des weiblichen Geschlechtshormons (Follikulin) auf die Mediatoren im zentralen Nervensystem.* (Vgl. C. 1947. E. 1777.) Die geschlechtliche Erregung bei Hündinnen ist mit der Abschwächung der Tätigkeit der Hirnrinde verbunden. Damit wird ihr Einfl. auf phylogenet. ältere Zentren, so auch Geschlechtszentren behoben. Verss. an mit Follikulin (I) behandelten Ratten zeigten, daß die acetylcholinähnlichen Stoffe in den Hirnhemisphären sich unter seinem Einfl. nicht ändern. Die Einführung des I in den Körper setzt die Aktivität der Esterase stark herab. Infolge davon steigt der Acetylcholin-Koeff., was zur Verstärkung der Wrkg. von acetylcholinähnlichen Stoffen im Großhirn führt. (Доклады Академии Наук СССР [Ber. Akad. Wiss. UdSSR] [N. S.] **55**. 271—73. 21/1. 1947. Staatl. Timirjasew-Museum.) DU MANS. 4559

G. Gros, *Über die vaginale Wirkung eines Aufgusses von Safran in Olivenöl.* Vff. prüften die östrogene Wirksamkeit von Safran, welcher in Algier von Frauen als Emmenagogum in Gebrauch ist. Es konnte eine östrogene Wrkg. des öligen Extraktes nachgewiesen werden. Sie übertraf die des Lösungsm. beträchtlich. (C. R. Séances Soc. Biol. Filiales **141**. 1052—53. Okt. 1947.) HAUSCHILD. 4559

M. Sendrail, M. Cahuzac, F. Dupraz und J. Lasserre, *Über Wirkungsunterschiede der Androgene bei Kastraten.* Bei einem kastrierten Mann blieb eine Hodentransplantation ohne Erfolg. Erst durch Implantation von 500 mg Testosteronpropionat normalisierte sich der Befund mehr u. mehr. (Ann. d'Endocrinol. **8**. 457—61. 1947. Toulouse, Univ., Labor. de pathol. gén.) KIMMERLE. 4559

P. Mandel, R. Stoll und R. Bieth, *Über die biochemische Entwicklung des Hirns eines Hühnchenembryos. Die Einwirkung von Testosteronpropionat.* (Vgl. C. 1948. II. 1095.) Bei den von den Vff. angewandten Dosen an Testosteronpropionat in Höhe von 0,1—0,2—2,5 mg scheint sich eine gewisse Hemmung in der biol. Entw. gewisser Hirnteile des Hühnchenembryos bemerkbar zu machen, während andere Teile von dieser Einw. nicht berührt werden. (C. R. Séances Soc. Biol. Filiales **141**. 676—78. Juni 1947. Strasbourg, Fac. de méd., Inst. de chim. biol.) BAERTICH. 4559

G. Mestwerdt, *Klinische Erfahrungen mit der Frischdrüsen schmierkur.* Frische Drüsen (Ovarien von Schwein u. Rind, später meist menschliche Placenta) wurden im Fleischwolf fein zerkleinert, mit einem indifferenten Quellstoff (Adulsion) versetzt, u. nach Zugabe eines Geruchskorrigens im Eisschrank bis zu 8 Tage zur Verwendung aufbewahrt. Die Einreibungen erfolgten durch Klopfmassage in Rücken- oder Unterbauchhaut. Von 115 sek. Amenorrhöen wurden 70,4% mit mindestens 6monatigem Dauererfolg, 21,7% bei meist unvollständiger Kur mit unsicherem Erfolg u. 7,9% mit Mißerfolg behandelt. 12 von den erfolgreich Behandelten waren vorher erfolglos einer Hormonbehandlung mit Cyren B oder Östradiol unterworfen worden. Durch Einreiben der Brüste mit Placentabrei konnte bei 44 Fällen Lactationshemmung bewirkt werden. Auch bei einzelnen anderen innersekretor. Störungen bewährte sich die Frischdrüsen schmierkur. Der Grund ihrer Wirksamkeit wird vorwiegend auf den Hormongeh. der verwendeten Organe u. auf die bes. Art der Applikation zurückgeführt. (Zbl. Gynäkol. **69**. 1278—83. 1947. Jena-Greifswald.) JUNKMANN. 4559

J. Comsa, *Neue Untersuchungen über die Wirkung von Testosteron auf die Kreatinurie des Meerschweinchens.* Die Einw. von Testosteron (I) auf kastrierte Meerschweinchen verläuft nach einer Kurve, die der Gleichung $x = 9 + t^2/25$, worin t die Zeit der Kastration in Tagen, x die angewandte Menge an I in γ des Propionates pro 100 g bedeutet, gehorcht. Die Zahl 9 ist die Menge an I in der Zeit 0 u. wird durch Extrapolation erhalten. Die Menge des angewandten Hormons ist eine Funktion des Quadrates der Zeit. Nach Entfernung der Schild- bzw. der Thymusdrüse ist die Gleichung hinfällig. Die durch Entfernung der Thymusdrüse auftretende gesteigerte Kreatinurie wird nach Zugabe des Hormons ausgeglichen. (C. R. Séances Soc. Biol. Filiales **141**. 917—21. Sept. 1947. Straßburg.) BAERTICH. 4559

Fernando Ubatuba und Jorge Costa de Moraes, *Der Einfluß von Testosteronpropionat und „diffusing factor“ auf die Hautvernarbung experimenteller Verletzungen.* Bei mechan. experimentellen Hautverletzungen wird in Verss. mit σ Ratten kein Einfl. von Testosteronpropionat oder von „diffusing factor“ aus homologem Testis auf den Heilprozeß festgestellt. Beide Faktoren spielen also, mindestens im untersuchten Fall, für den

Regenerationsprozeß keine Rolle. (Mem. Inst. Oswaldo Cruz 45. 335—43. 1947. Rio de Janeiro, D. F., Inst. O. Cruz, Sec. de Endocrinol.) R. K. MÜLLER. 4559

Thales Martins und J. R. Valle, *Über das Harnlassen des Hundes in Verbindung mit den Sexualhormonen. Erfahrungen mit männlichen Tieren.* Die Stellung des Hundes beim Harnlassen ist für den Geschlechtstyp charakteristisch. Bei dem Jungtier wird durch Kastration im allg. die Art u. Weise der Körperstellung nicht beeinflusst. Bei Injektion von Testosteron nimmt das ältere kastrierte Tier die Gewohnheiten des Jungtieres an. Gleiche Ergebnisse erzielt man bei Behandlung männlicher Tiere mit Östrodilbenzoat. (C. R. Séances Soc. Biol. Filiales 141. 620—23. Juni 1947. São Paulo, Brasilien, Inst. Butantan, Rio de Janeiro, Sect. Endocrinol.) BAERTICH. 4559

Thales Martins und J. R. Valle, *Über das Harnlassen des Hundes in Verbindung mit den Sexualhormonen. Erfahrungen bei weiblichen Tieren.* (Vgl. vorst. Ref.) Testosteron kann bei beiden Geschlechtstypen die funktionellen Charakteranlagen vollkommen ändern. Es treten in der Ökologie der Tiere Besonderheiten auf, die nicht willensmäßig bedingt, sondern als Folge der Hormonwrkg. aufzufassen sind. (C. R. Séances Soc. Biol. Filiales 141. 623—26. Juni 1947.) BAERTICH. 4559

Sidney Gottlieb, *Chemische Bestimmung synthetischer Östrogene.* 1. Mitt. *Grunddaten über die Nitrosophenolreaktion.* Es wird ein neues chem. Verf. zum Nachw. u. zur Best. der synthet. Östrogene *Diäthylstilböstrol*, *Hexöstrol*, *Dienöstrol*, *Benzöstrol* u. des Hydrolyseprod. *3,4-Bis-[m-methyl-p-oxycyphenyl]-hexan* aus *Mepran* angegeben, das auf der Bldg. ihrer Nitrosophenole u. deren Überführung in die gefärbte alkal. chinoide Form mittels alkoh. NH_3 beruht. Die Lichtabsorption dieser Nitrosoderivv. stellt eine lineare Funktion der Konz. dar, so daß es leicht gelingt, auf Grund von Eichkurven auch quantitative Bestimmungen durchzuführen. *Arbeitsweise:* 10 mg Substanz werden (als Stammlsg.) in 100 cm³ 95%ig. A. gelöst, aliquote, abgestufte Mengen dieser Lsg. eingedunstet, die Rückstände jeweils in 5 cm³ Pufferlsg. (800 cm³ Eisessig + 150 cm³ 10%ig. KOH-Lsg. + 50 cm³ W.), notfalls unter leichtem Erwärmen, aufgenommen u. mit 5 Tropfen konz. H_2SO_4 u. 2 Tropfen gesätt. NaNO_2 -Lsg. versetzt. Die Lsg. wird unter gelegentlichem Schütteln 30 Min. lang bei Zimmertemp. stehengelassen, darauf quantitativ in ein 50 cm³-Meßkölbchen übergespült u. mit alkoh. NH_3 -Lsg. bis nahe zur Marke aufgefüllt, wobei in Eisw. gekühlt wird. Nach 30 Min. wird mit alkoh. NH_3 -Lsg. genau zur Marke verdünnt, durch ein trocknes Papierfilter gegeben u. das Filtrat photometriert. Der Farbton ist mehrere Std. lang haltbar; die natürlichen Östrogene *Östrol* u. *α -Östradiol* stören die Best. nicht. Absorptionskurven der genannten Verbb., Eichdiagramm u. weitere techn. Einzelheiten im Original. (J. Amer. pharmac. Assoc., sci. Edit. 36. 379—82. Dez. 1947. Washington, D. C., Chem. Sect., Med. Div., Food and Drug Administr., Federal Security Agency.) KLOCKMANN. 4559

A. E. Bender und A. Wilson, *Untersuchung über die chemische Bestimmung von Östrogenen in Harn.* Unter Heranziehung der von TALBOT u. Mitarbeitern (C. 1940. II. 2322) entwickelten Vorschrift zur Best. von Östrogenen (I), die auf der Isolierung der schwachphenol. Ketone, deren Kupplung mit diazotiertem Dianisidin u. Messung der hierbei entstehenden Färbung beruht, wird die Brauchbarkeit der chem. Bestimmungsmethoden für I im Vgl. zum biolog. Test überprüft. Es werden nach der chem. Meth. weitaus höhere I-Werte erhalten, was, wie durch ausgedehnte Verss. an Menschen u. Ratten eindeutig bewiesen werden kann, an der Erfassung von Nicht-I-Stoffen von ebenfalls phenol. Natur liegt. Vff. kommen zu dem Ergebnis, daß bisher keine chem. Meth. zur I-Best. brauchbar ist. (Biochem. J. 41. 423—25. 1947. Sheffield, Univ., Sheffield Nat. Centre for Radiotherapy and Dep. of Pathol. and Pharmacol.)

H. P. FEDLER. 4559

Margaret F. Stevenson und G. F. Marrian, *Die Bestimmung von Östrogenen in menschlichem Schwangerenharn. Neue Methode zur Berücksichtigung der braunen Färbung, die sich bei der Koberreaktion in Gegenwart von nichtöstrogenen Stoffen entwickelt.* Der 24 Std.-Harn wird mit W. auf 2500 ml verdünnt. 100 ml verd. Harn am Rückfluß erhitzen, mit 15 ml konz. HCl versetzen, 30—40 Min. weitererhitzen, Lsg. schnell abkühlen, 1mal mit 100 ml u. 2mal mit je 50 ml Ae. extrahieren, Ae.-Lsg. mehrmals mit 25 ml 5%ig. NaHCO_3 -Lsg. waschen, Washwasser mit 20 ml Ae. extrahieren, gesamte Ae.-Lsg. zur Trockne eindampfen, Rückstand mit 3 ml A. u. 100 ml Bzl. aufnehmen, Lsg. mit 50 ml u. 2mal mit 25 ml nNaOH extrahieren, NaOH-Extrakt mit 15 ml konz. HCl ansäuern, 1mal mit 100 ml u. 2mal mit je 50 ml Ae. extrahieren, Ae.-Extrakte 2mal mit je 20 ml 5%ig. NaHCO_3 -Lsg. waschen, Washfl. mit 20 ml Ae. extrahieren, vereinigte Ae.-Extrakte 3mal mit je 20 ml W. waschen u. zur Trockne eindampfen: Gesamt-Ae.-lösl. Phenolfraktion des hydrolysierten Harnes, die in A. aufgelöst u. gemessen wird. Das Phenolsulfonsäurereagens wird nach COHEN u. MARRIAN (C. 1935. II. 69) hergestellt, die Mes-

sung nach VENNING u. Mitarbeitern (C. 1938. I. 1806) ausgeführt: Genau abgemessene Mengen der Lsg., die ca. 10—80 μg Östrogen (I) enthalten soll, werden im Luftstrom in Reagenzgläsern (Durchmesser = 2 cm) mit Marken bei 8 u. 15 ml zur Trockne eingedampft. Zum Rückstand 3 ml KOBER-Reagens geben, 20 Min. im sd. W.-Bad erhitzen, in Eisssalzmischung abkühlen, 3 ml W. zugeben, 3 Min. im sd. W.-Bad erhitzen, auf Zimmertemp. abkühlen u. mit 10%ig. H_2SO_4 auf 15 ml auffüllen u. 7 ml der Lsg. bei 520 $\text{m}\mu$ unter Verwendung eines 604 ILFORD-Grünfilters im Colorimeter messen. Die verbliebenen 8 ml der Lsg. 1,5 Std. im sd. W.-Bad erhitzen, um die durch I hervorgerufene Rosafärbung zu entfernen, abkühlen, Verdampfungsverlust durch W. ersetzen u. Lsg. wie oben messen. Die I-Menge wird aus der Differenz beider Messungen im Vgl. mit einer Östrolstandardkurve erhalten. (Biochem. J. 41. 507—11. 1947. Edinburgh, Univ., Dep. of Biochem.) H. P. FIEDLER. 4559

Maurice Pesez, *Neue Farbreaktionen in der Steroidreihe. Δ^4 -Androsten-3-on-17 β -ol (Ia, cis-Testosteron, F. 220,5 $^\circ$, $[\alpha]_D + 72^\circ$ [1%ig. in A.] u. dessen Acetat u. Propionat geben in alkoh. H_2SO_4 in der Kälte mit Glyoxylsäure (II) eine empfindliche rotviolette Färbung, die rot fluoresciert u. beim Verdünnen mit W. verschwindet. — Ausführung: Die Probe wird in 2 ml A.- H_2SO_4 [1:2] gelöst u. mit 0,5 ml II-Reagens (100 ml einer 5%ig. wss. Chlorallsg. wird mit 5 g CaCO_3 5 Min. gekocht u. filtriert) versetzt. Empfindlichkeitsgrenze: 1—2 γ . Δ^4 -Androsten-3-on-17 α -ol (Ib, trans-Testosteron, F. 154 $^\circ$, $[\alpha]_D + 111^\circ$ [1%ig. in A.] u. Δ^4 -Androstendion-(3.17) (III, F. 171 $^\circ$, $[\alpha]_D + 190^\circ$ [1%ig. in A.] geben die Rk. in der Kälte nicht. Erhitzt man die Lsg. dieser Verbb. in alkoh. H_2SO_4 zunächst einige Min. auf dem W.-Bad u. gibt nach dem Abkühlen das II-Reagens hinzu, so erhält man eine intensive Rotfärbung, durch die 2 γ Ib u. 5 γ III nachweisbar sind. Androstendion-(3.17) gibt die Rk. nicht. — Ia gibt mit CuSO_4 - H_2SO_4 -Reagens ($\text{H}_2\text{SO}_4 + 5\%$ ig. wss. CuSO_4 -Lsg. [1:1]) beim Erhitzen auf dem W.-Bad eine Blaufärbung, die 5 γ Ia erfährt. Mit einem $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ - H_2SO_4 -Reagens ($\text{H}_2\text{SO}_4 + 5\%$ ig. wss. $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ -Lsg. [3:2]) gibt Ia eine empfindliche Grünfärbung bei 40 $^\circ$, die bei 70 $^\circ$ in blau u. bei 100 $^\circ$ in gelb übergeht. Nachweisgrenze: 10 γ . Die bei 40—50 $^\circ$ erhaltene Färbung wird zur colorimetr. Best. von Ia empfohlen. Ib gibt unter diesen Bedingungen die beiden Rkk. nicht. Nach Erhitzen mit 2 ml alkoh. H_2SO_4 u. anschließendem Zusatz von 0,5 ml 10%ig. CuSO_4 -Lsg. oder 5%ig. $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ -Lsg. zur abgekühlten Lsg. erhält man jedoch bei 50—70 $^\circ$ eine blaugrüne Färbung, welche die colorimetr. Best. von Ib u. seinen Estern (nach deren alkal. Verseifung u. Ausäthern) ermöglicht. — Δ^5 -Androsten-3 α -ol-17-on (IV, trans-Dehydroandrosteron, F. 151 $^\circ$, $[\alpha]_D + 11,5^\circ$ [1%ig. in A.] gibt beim Erwärmen mit 2 ml 10%ig. Eisenalaun + H_2SO_4 [1:1] auf 38—40 $^\circ$ eine intensive Rotviolett-färbung, durch die 5 γ IV nachgewiesen werden können; die Rk. kann zur colorimetr. Best. von IV verwendet werden. Ia u. seine Ester, Methyltesteron u. Δ^5 -Androsten-3 α 17 α -diol (V) geben eine blaugrüne, bzw. lachsrote u. braunrote Färbung. Die schwache Färbung von V wird positiv, wenn die in Bzl. gelöste Probe mit 2 ml des Reagens heftig bei 38—40 $^\circ$ geschüttelt wird; die Ester von V geben die Rk. nicht. Andere untersuchte Steroide geben mit dem Eisenalaun- H_2SO_4 -Reagens keine Färbung. — 17-Ketosteroide u. 3-Ketosteroide geben mit o-Nitrobenzaldehyd (VI) eine Gelbgrünfärbung. — Ausführung: 5 ml der alkoh. Probelsg. werden mit einer 0,5%ig. absol. alkoh. VI-Lsg. u. 0,5 ml einer 10%ig. wss. NaOH-Lsg. 1 Min. auf dem W.-Bad erhitzt u. dann mit 5 ml W. versetzt. V u. Follikulin können durch diese Rk. colorimetr. bestimmt werden. 20-Ketosteroide u. Nichtketosteroide geben die Rk. nicht. — 17-Ketosteroide geben mit m-Dinitrobenzol (VII) in Pyridin eine intensive, beständige Rotviolett-färbung. Ausführung: Die in 2 ml einer 0,5%ig. Lsg. von VII in Pyridin gelöste Probe wird mit 2 ml W. versetzt; nach dem Durchmischen gibt man 0,4 ml 10%ig. NaOH hinzu. Ungesättigte 3-Ketosteroide geben eine schwach positive Rk., gesätt. 3-Ketosteroide eine stark positive Reaktion. 20- u. 24-Ketosteroide sowie Nichtketosteroide reagieren negativ. (Bull. Soc. chim. France, Mém. [5] 14. 911—14. Sept./Okt. 1947. Paris, Services scientifiques Roussel.) K. F. MÜLLER. 4559*

Norbert Aresin, *Prostigmin-Test.* (Vgl. C. 1949. I. 218.) Bei Menstruationsverzögerungen von 2 bis 12 Tagen wurde bei 20 Frauen 28mal Prostigmin (I) (Injektion von 1 mg intramuskulär, 13mal einmal, 5mal 2mal u. 5mal 3mal in Abständen von 24 Std.) mit dem Erfolg angewendet, daß entweder bald nach der Injektion oder nach einigen Tagen eine menstruelle Blutung auftrat. Die rasch auftretende Blutung wird auf eine direkte vasomotor. Einw. auf das Endometrium, die spät einsetzende auf eine vasomotor. Beeinflussung des Ovars mit sek. Beeinflussung der Uterusschleimhaut zurückgeführt. 4 weitere Fälle, die auf die Behandlung nicht ansprachen, erwiesen sich nachträglich als Graviditäten. Die Verss. bestätigen die Brauchbarkeit des I-Testes zur Schwangerschaftsdiagnose, ohne daß Vff. trotz des Fehlens von Versagern in seiner Versuchsserie ihm unbedingte Beweiskraft zuschreiben möchte. Durch vorzeitige I-In-

jektion konnten anteponierende Blutungen ausgelöst werden. (Zbl. Gynäkol. 69. 1288—90. 1947. Leipzig.) JUNKMANN. 4559

Hans Groh, *Eine vergleichende Untersuchung über den Ausfall der von P. E. Simola beschriebenen Reaktion mit Jod im Harn von Schwangeren und Nichtschwangeren und dem der Abwehrproteinasereaktion*. Die Jodrk. zur Prüfung der Schwangerschaft nach SIMOLA (Hoppe-Seyler's, Z. physiol. Chem. 278. [1943.] 92) wird mit 3,5 ml Harn ausgeführt, dem soviel 5% alkoh. Jodlsg. zugefügt wird, bis die Farbe deutlich gelber bleibt. Nach Aufkochen läßt sich mit Amyl- oder Butylalkohol ein rot bis rotvioletter Farbstoff ausschütteln, der nicht durch Histidin zustande kommt. In den vorliegenden Unters. wurde bei Schwangeren zu 75% positiver Ausfall, bei Nichtschwangeren zu 76% negativer Ausfall beobachtet. Die zum Vgl. herangezogene Abwehrproteinase-Rk. fiel bei Nichtschwangeren stets negativ aus. (Z. Vitamin-, Hormon- u. Fermentforsch. [Wien] 1. 143—52. 1/8. 1947. Halle/Saale, Univ., Physiol.-chem. Inst.) LOCH. 4559

Emil Aberhalden, *Studien über den Ausfall der A. R. mit Substrat aus Placenta, Hormorganen und bestimmten Anteilen des Nervengewebes in verschiedenen Monaten und Zuständen der Schwangerschaft*. Am Ende der Gravidität kommen negative Rkk. mit Placentasubstrat oder positive mit Substraten aus Hormorganen u. Nervengewebe vor. Die Deutung derartiger Befunde ist schwer u. erfordert engste Zusammenarbeit des Labors mit der Klinik. Beziehungen klin. Symptome zu ungewöhnlichen Substratrkk. scheinen zu bestehen. (Z. Vitamin-, Hormon- u. Fermentforsch. [Wien] 1. 318—36. 20/12. 1947. Halle a. d. S., Univ., Physiol. u. Physiol.-chem. Inst.) FISCHODER. 4559

Burton L. Baker und Newton B. Everett, *Die Wirkung von Diäthylstilböstrol auf den Hypophysenvorderlappen der thyreoidektomierten Ratten*. Aus neugeborenen u. jugendlichen Ratten (Long Evans-Stamm) wurden 4 Versuchsgruppen gebildet: 1) nur mit Öl behandelt, 2) mit Stilböstrol (I) behandelt, 3) thyreoidektomiert mit Öl behandelt u. 4) thyreoidektomiert mit I behandelt. 12 Tage alte thyreoidektomierte Ratten erhielten am 25. Lebenstag 0,002 g I in 0,05 cm³ Sesamöl injiziert. Am 30. Tag wurden sie getötet. Sorgfältig wurde bei der Sektion auf etwa übersehenes Schilddrüsengewebe geachtet. 153—376 Tage alte Ratten wurden in folgende Gruppen eingeteilt: 1) ovariectomiert mit Öl behandelt, 2) ovariectomiert mit I behandelt, 3) ovariectomiert, thyreoidektomiert u. mit Öl behandelt u. 4) ovariectomiert, thyreoidektomiert mit I behandelt. — 6 Wochen nach den an einem Tag gemachten beiden Operationen erhielten sie 0,002 g I 10 Tage lang täglich injiziert. Hypophysen- u. Uterusgewicht wurden bestimmt. Das Körpergewicht bei den neugeborenen thyreoidektomierten Tieren war gegenüber den Kontrollen sehr vermindert; bei I-Injektion nahm es sehr zu, erreichte jedoch nicht das der Kontrolltiere. Das Gewicht der Hypophyse nahm bei den mit I injizierten Tieren auch zu. Bei den thyreoidektomierten Tieren nahm auch das Hypophysengewicht zu (2,45 mg), nach I-Injektion stieg es auf 3,26 mg. Die Mitosen bei nicht operierten Tieren nahmen nach Injektion mit I zu. Nach Thyreoidektomie nimmt die Zahl der Mitosen in den acidophilen Zellen sehr ab. Nach Injektion von I steigt sie auf das 14fache, während beim nicht operierten Tier durch I nur die 4fache Erhöhung erreicht wird. Die Mitosen der Basophilen werden weder durch Thyreoidektomie noch durch I gesteigert. Diese zeigen auch sonst keine Proliferation. Die Zahl der chromophoben Zellen nahm bei Gruppe 1 u. 3 nach Injektion von I zu. I bewirkt auch eine Zunahme der acidophilen Zellen bei Gruppe 2, 3 u. 4. 20 mg I 10 Tage lang injiziert verursachten einen Gewichtsverlust bei jugendlichen Ratten (auch bei Gruppe 4). Das Hypophysengewicht stieg auch bei Gruppe 4 an, die acidophilen Zellen vermehrten sich stark. I bewirkte bei Gruppe 4 eine Hypertrophie der Hypophysenzellen. Die chromophoben Zellen nahmen bei ovariectomierten Ratten zu, nicht aber bei Gruppe 4. Die Zahl der acidophilen Zellen war durch I bei dieser Gruppe höher als bei den ovariectomierten Ratten. Thyreoidektomie verbunden mit Ovariectomie vermehrte die Zahl der vascularisierten Zellen. I beeinflusste dies nicht. Umwandlung der chromophoben Zellen in acidophile soll nach Vff. eintreten. Die Vermehrung der acidophilen Zellen durch I erfolgt von der Thyreoidea unabhängig. Das Verschwinden der Granulierung bei den Basophilen wird durch Behinderung des Zellwachstums erklärt. (Endocrinology 41. 144—57. Aug. 1947. Michigan u. Washington, Univ., Dep. of Anatomy.) MEYER-DÖRING. 4560

Jens Vilhelm Thorborg, *Wirkung von großen Dosen Testosteronpropionat auf die Rattenhypophyse*. Testosteronpropionat (I)-Gaben verhindern bei kastrierten Rattenmännchen nur zum Teil die Zunahme des Hypophysengewichtes. Auch ist der Gonadotrophingeh. der Hypophysen (II) bei unbehandelten Kastraten höher als bei den mit I behandelten. Somit hat I eine Hemmung der Gonadotrophinsekretion in II ver-

ursacht. (Acta pathol. microbiol. scand. 24. 595—601. 1947. Kopenhagen, State Serum Inst., Hormonal Dep.) KIMMERLE. 4560

A. A. Woitkewitsch, *Die Hemmung der endokrinen Regulation des Körperwachstums durch Sulfonamide*. 15 Tage bekamen weiße Ratten 0,1—1% Sulfonamid (I; weißes u. rotes Streptocid, Sulfathiazol, Sulfidin, Sulfazol, Sulfadiazin, Disulfan, Thioharnstoff, Thiouracil, Methylthiouracil) vom Trockengewicht ihres Futters. Bereits nach kurzer Zeit trat eine Hyperplasie der Schilddrüse bei gleichzeitiger Verlust ihres Vorrats an Wirkstoff ein. Die Aktivität der Hypophyse ging gleichzeitig zurück. In ihrer mkr. Struktur trat eine starke Verschiebung zur Basophilie ein. Diese Störungen gingen nach der Unterbrechung der Darreichung von I nicht immer zurück. Dieser ungünstigen Wrkg. von I konnte durch gleichzeitige Darreichung von Trockensubstanz der Schilddrüse wenigstens teilweise vorgebeugt werden. Die Hypophyse der so behandelten Tiere zeigte eine Verschiebung zur Oxyphilie. Die unter I-Einfl. stehenden Tiere (auch Ratten u. Hunde) blieben in ihrem Wachstum stark zurück. Die Hoden waren in ihrer Entw. gehemmt, die Leber hypertrophiert u. fettig infiltrierte. Die sek. Geschlechtsmerkmale blieben unterentwickelt. Die Zahl der Nachkommenschaft war vermindert, das Eingehen derselben infolge der Unterentw. der Milchdrüse bei der Mutter häufig. Bei Hunden wurde Kretinismus beobachtet. (Вестник Академии Медицинских Наук СССР [Mitt. Akad. med. Wiss. UdSSR] 1947. Nr. 5. 5—17.)

DU MANS. 4560

A. A. Woitkewitsch, *Änderungen der Thiouracil-Reaktion in Abhängigkeit von Altersänderungen der Hypophyse und der Schilddrüse*. Die Rk. der Versuchstiere auf Thiouracil (I) ist je nach Alter, Geschlecht u. Tierart verschieden. Eine Abhängigkeit dieser Wrkg. von der Entw. der Hypophyse u. von der Schilddrüse kann festgestellt werden. 6 Altersstufen von weißen Ratten im Gewicht von 20—320 g werden der Einw. von I ausgesetzt. Anschließend werden die Tiere getötet u. das Verhältnis des Gew. der Schilddrüse zum Gew. der Hypophyse festgestellt. Die biolog. Aktivität der Schilddrüse wird an Kaulquappen getestet. Die Hypertrophie der Schilddrüse unter dem Einfl. von I ist bei den jungen Tieren bedeutend stärker (545% gegenüber 81% bei erwachsenen Tieren), entsprechend auch der Rückgang ihrer biolog. Aktivität. Das Verhältnis des Gew. der Schilddrüse zum Gew. der Hypophyse steigt mit dem Alter. (Доклады Академии Наук СССР [Ber. Akad. Wiss. UdSSR] [N. S.] 57. 737—40. 1/9. 1947. Alma-Ata, Kasach. Med. Inst.)

DU MANS. 4560

H. H. Ussing, C. Barker Jørgensen und Hilda Levi, *Über den Einfluß von neurohypophysären Wirkstoffen auf den Umsatz von Natrium beim Axolotl*. (Bull. Soc. Chim. biol. 29. 280—85. Jan./März 1947. Kopenhagen, Univ., Labor. für Tierphysiol.)

LÜPNITZ. 4560

Yvonne Moron, *Reaktionen des weiblichen Xenopus tropicalis (Gray) (Amphibia, Aglossa) auf gonadotrope Hormone*. Der Frosch *Xenopus tropicalis* ist nach Ansicht des Vf. zur Frühdiagnose der menschlichen Schwangerschaft ebenso geeignet wie *X. laevis*, überdies ist er gegen tox. Wrkgg. des Harnes widerstandsfähiger. (Ann. d'Endocrinol. 8. 394—99. 1947.)

LÜPNITZ. 4560

André Soulaïrac, *Die Rolle des Komplexes Hypothalamus-Hypophyse in der zentralen Regulierung des Zuckerbedürfnisses*. Pankreas, Nebennierenrinde u. Schilddrüse haben bei dem Verbrauch verschiedenartiger Zucker einen ausgeprägten Anteil; die Mitwrkg. des Hypophysenvorderlappens ist charakterist. aber verwickelter Natur. Bei Exstirpation der Hypophyse nimmt das Verlangen nach Zucker ab. Wenn man, wie Vf. bei Ratten als Vers.-Tieren fand, diesen in n. Zustand relativ große Mengen Hypophysenvorderlappenhinhaltsstoffe injiziert, so findet man ebenso eine starke Abnahme im Zuckerverbrauch. Es kann somit der Hypophysenvorderlappen allein nicht als zentrales Regulierungsorgan betrachtet werden. Vf. bespricht Verss. an Ratten, die zeigen, daß Verletzungen am Hypothalamus einen Hinweis geben können, daß dieses Organ eine gewisse Steuerung im Zuckerverbrauch vornehmen kann. Es hat sich weiter gezeigt, daß ein funktioneller Synergismus zwischen Hypothalamus u. Hypophyse vorhanden ist, der wohl für die Steuerung verantwortlich gemacht werden könnte. (C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 224. 757—60. 10/3. 1947.)

BAERTICH. 4560

G. Damm, *Über Ödeme als Ausdruck diencephal-hypophysärer Regulationsstörung und ihre Beeinflussbarkeit durch Hypophysentransplantation*. Vf. berichtet über ein Krankheitsbild, das bei 14 weiblichen Patienten beobachtet wird. Es ist gekennzeichnet durch Ödeme, Störung des Wasserhaushaltes, Amenorrhoe, Gewichtszunahme, Durchblutungsstörungen u. Herabsetzung der Leistungsfähigkeit. Durch Transplantation von Hypophysenvorderlappen wird in den meisten Fällen eine Heilung erzielt. (Z. ges. inn. Med. Grenzgebiete 2. 729—33. Dez. 1947. Halle-Wittenberg, Univ., Med. Poliklinik.)

FAHRNLAENDER. 4560

Sven Elov Brolin, *Die Wichtigkeit der Hypophysenstielverbindung für die Kraft des Vorderlappens der Ratte, um strukturmäßig auf die erlöschende Schilddrüsenfunktion zu reagieren.* Eine vollständige Durchschneidung des Rattenhypophysenstiels verhindert eine Hypertrophie u. Vacuolisierung der basophilen Zellen nach Thyreoidektomie. Bleibt aber die Verbindung der Pars tuberalis intakt, so treten diese Zeichen auf, ebenso wenn Mittel- u. Hinterlappen extirpiert werden. Die Veränderungen der basophilen Zellstruktur werden als Zeichen einer gesteigerten thyreotropen Hormonproduktion gedeutet. Diese thyreotrop wirkenden basophilen Zellen erhalten aber ihre Impulse vom Hypothalamus durch Nervenbahnen, die durch den Hypophysenstiel verlaufen. (*Acta physiol. scand.* **14**. 233—44. 1947. Lund, Univ., Histolog. Inst.)

KIMMERLE. 4560

F. Stutinsky, *Die Wirkung wiederholter Injektionen von hypophysären Extrakten auf die Pigmenterzeugung beim Frosch.* Wiederholte Injektionen hypophysärer Extrakte führen zu einer gleichbleibenden Dunkelfärbung der Haut. Bei Wiederholung mit dem gleichen Tier tritt allmählich eine Aufhellung ein, die sich bei der dritten Wiederholung deutlich bemerkbar macht. Bei Anwendung reinen Hormons treten die entsprechenden Erscheinungen nicht auf. (*C. R. Séances Soc. Biol. Filiales* **141**. 1034—36. Okt. 1947. Paris, Sorbonne, Labor. Anatom. et Histolog.)

BAERTICH. 4560

A. Giroud und M. Martinet, *Untersuchungen über den Sitz des chromophoren Hormons.* Auf der Suche nach dem Sitz des chromophoren Hormons (I) bei Rind u. Schwein wurde nach Fehlschlägen des Melanophorentestes an Karpfenschuppen mittels des sehr spez. Erythrophorentestes nach VAIRON unter Anwendung der Technik nach ZONDECK (*Klin. Wschr.* [1932.] 849) gefunden, daß die Zellen des Mittellappens die Hauptmenge des I enthalten, u. zwar sind die basophilen Zellen viel reicher an I als die acidophilen. (*C. R. Séances Soc. Biol. Filiales* **141**. 1184—85. Dez. 1947.)

SIEVERS. 4560

F. R. Dunajewski, *Über das melanotrope Hypophysenhormon.* Übersicht über die Rolle der Mimikrie bei der Pigment-Rk., die Rolle des melanotropen Hormons, die innerzellulären Umwandlungen in den Chromatophoren, die chem. Eigg. der chromatotropen Pigmente, die Thyrosinoide u. Auxine sowie über die Beziehungen zwischen den chromatotropen Pigmenten in der Phylogenese. — 98 Literaturangaben. (*Успехи Современной Биологии* [Advances mod. Biol.] **23**. 355—74. Mai/Juni 1947. Leningrad.)

DU MANS. 4560

G. F. Moretti, *Wirkungen der Implantation von Ultrafiltern mit Melanophoren-hormon unter die Haut bei Säugetieren.* Um die Wrkg. des Melanophoren-hormons auf die Pigmentation bei Säugetieren zu untersuchen, brachte Vf. kleine Kollodiumtaschen unter die Haut bei Kaninchen, wobei jede Tasche 4 cm³ Hormonlsg., entsprechend 40 I. E., enthielt. Am dritten Tag wurden die Taschen entfernt u. beobachtet, daß das Hormon verschwunden war. Gefrierschnitte hatten keinen Unterschied nach der Dopa-Rk. hinsichtlich des Aussehens mit den LANGERHANSschen Zellen ergeben. (*C. R. Séances Soc. Biol. Filiales* **141**. 1060. Okt. 1947. Bordeaux, Fac. de méd., Labor. de méd. coloniale.)

BAERTICH. 4560

R. Babin, G. F. Moretti und M. Rives, *Die Anhäufung der Melanophorenhormone im Harn.* Vff. arbeiten einen Test zur Best. der Melanophorenhormone im Harn aus. Es wird die Absorptionstechnik an Kaolin bzw. Alaun beschrieben, die Eluierung mit absol. A. u. die Verdampfung des Lsg.-Mittels. Die klin. Erprobung steht noch aus. (*C. R. Séances Soc. Biol. Filiales* **141**. 894—96. Sept. 1947. Bordeaux.)

BAERTICH. 4560

L. Servantie, R. Cambar, G. F. Moretti und R. Bonnal, *Über eine neue Technik der Hypophysektomie beim Frosch. Anwendung bei Testung der Melanophoren.* Vff. berichten über neue Technik der Hypophysektomie. Für die Festlegung des Testes wird einem hypophysektomierten Frosch von 15 g nach 12 Std. 1,5 cm³ Harn einer schwangeren Frau im 7. Monat injiziert. Der Index, berechnet auf 100 Elemente, ist 2,07. Die damit angestellten Verss. zeigen folgende Ergebnisse: Harn n. Männer u. Frauen negativ, Harn von Kranken verschied. Art: negativ, Harn von Basedow-Kranken, Addison-Krankheit, Akromegalie u. a.: negativ. Harn von schwangeren Frauen: positiv, im konstanten Verhältnis entsprechend der Rk. nach BROUHA u. den klin. Befunden. (*C. R. Séances Soc. Biol. Filiales* **141**. 81—83. Jan. 1947.)

BAERTICH. 4560

F. Stutinsky, *Die Wirkung von Hypophysenextrakten mit „Subtosan“ auf die Brunnsche Reaktion bei der Kröte.* Aus neueren Unterrs., insbesondere von CLAISE, ist die prothirale Wrkg. von Hypophysenhinterlappen-(HHL)-Subtosan-Gemischen bekannt geworden („Subtosan“ (I) = Polivinylpyrrolidon). I ist ein hochviscoses Polymeri-

sationsprod. (vgl. BOVET u. a.) u. wird den HHL-Extrakten als Depotmittel zugesetzt. — Vf. beschreibt Verss. mit *Bufo vulgaris*: Die BRUNNSche Rk. erlaubt die quantitative Best. der antidiuret. Wrkg. von HHL-Extrakten. Mit ihr zeigte sich eine beträchtliche Verlängerung u. Potenzierung von HHL-Extrakten durch Kombination mit I bei relativ schwachen Hormonkonzentrationen. Die Wirkstoffabgabe scheint überaus gleichmäßig. (C. R. Séances Soc. Biol. Filiales 141. 477—79. Mai 1947. Choay-Labor., Untersuchungslabor.)

BASFELD. 4560

R. E. Hemphill und M. Reiss, *Steuerung der endogenen Cortinproduktion*. Für das Studium der Zusammenhänge zwischen der Cortin(I)-Produktion u. der Tätigkeit der gesunden u. kranken Nebennierenrinde wurde eine chem. Meth. zur Best. des I-Geh. in Blut, Nebennieren u. anderen Organen ausgearbeitet, die das Red.-Vermögen der Seitenketten benutzt u., bei genügender Kongruenz mit dem biolog. Testen, einfacher u. zuverlässiger arbeitet als diese. TALBOT u. Mitarbeiter (J. biol. Chemistry 160. [1945.] 535) sowie HEARD u. Mitarbeiter (J. biol. Chemistry 165. [1946.] 699) haben so die I-Ausscheidung im Urin untersucht. Hierzu wurde das jeweils einer Gruppe von 20—50 Ratten oder bei Patienten der Antekubitalvene entnommene Blut (30—50 cm³) mit Oxalat versetzt, auf p_H 5,5 eingestellt u. mit der 4fachen Menge frisch dest. absol. A. gefällt. Die Lsgg. wurden abfiltriert, die Fällungen 2mal extrahiert u. die Auszüge wie auch später stets bei 50° im Vakuum eingedampft. Der Rückstand wurde mit A.-Ae. (3:1) extrahiert u. die Trockensubstanz des Extrakts 4mal erschöpfend mit Chlf. behandelt. Die vereinigten Auszüge wurden von hier ab nach TALBOT weiterverarbeitet. Das Red.-Vermögen des endgültigen Extrakts wurde nach der Blutzucker-meth. von HAGEDORN-JENSEN bestimmt, die genauer arbeitet als das colorimet. Verfahren. Danach entsprach 1 mg *Desoxycorticosteronacetat* dem Red.-Wert von 0,4 mg Glucose. Die Menge der reduzierenden Stoffe im Extrakt wurde daher in mg DOCA ausgedrückt. Ergebnisse: Aus den tabellar. zusammengefaßten Angaben über den Einfl. corticotroper Hormone auf den I-Geh. von Blut u. Nebennieren bei Gruppen von je 50 männlichen u. weiblichen Ratten, die 3mal täglich mit 8 bzw. 4 Hormoneinheiten I bzw. 2 Tage lang im Vgl. zu Kontrolltieren behandelt wurden, geht hervor, daß der I-Geh. im Blut nach 24 Std. bei beiden Geschlechtern gleichmäßig schwach ansteigt. Eine weitere Zunahme war nach 48 Std. festzustellen. Der I-Geh. der Nebennieren hatte nach 24 Std. zu-, nach 48 Std. über 70% abgenommen. Bei 2 Männern trat 24 bzw. 48 Std. nach Verabreichung corticotroper Hormons (120 bzw. 60 E. intramuskulär) eine Steigerung des Blut-I auf 800% auf. Verschied. lange Kälteeinw. (5—6°) auf Gruppen von 24 männlichen u. weiblichen Ratten führte nach 19 Std. zu einem Anstieg des Blut-I, der nach 70 Std. >300% ausmachte. In den Nebennieren wurde bei beiden Geschlechtern nach 42 Std. zunächst eine geringe, nach 70 Std. eine starke Zunahme des I-Geh. festgestellt. Der I-Spiegel in den Nebennieren reagierte auf Zufuhr corticotroper Hormons wie der Jodgeh. der Schilddrüse auf thyreotropes Hormon. In beiden Fällen erscheint der Anteil an mobilisiertem Hormon höher als der an neu gebildetem. Es bleibt zu prüfen, ob es mehr als ein corticotropes Hormon gibt. Begründete Annahmen für die Bldg. solcher Hormone liegen vor. Interessant ist die Feststellung, daß der I-Geh. des Blutes weiblicher Tiere trotz höheren Durchschnittsgewichts u. I-Geh. der Nebennieren niedriger liegt als bei den männlichen. (Endocrinology 41. 17—20. Juli 1947. Biochem. and Endocrinolog. Res. Dep. of Bristol Mental Hosp.)

SCHULENBURG. 4560

J. Maxwell Little, Stanley L. Wallace, Edwards C. Whatley und George A. Anderson, *Wirkung des Pitressins auf die Wasser- und Chlorid-Ausscheidung im menschlichen Harn*. An 28 Personen wurde der Einfl. von intramuskulären Injektionen von 10 E. *Pitressins* (I) auf die Cl-Konz. im Harn u. die W.-Menge untersucht. Die Cl-Ausscheidung nach I stand weder zum Cl-Spiegel im Serum vor der I-Injektion noch zu der zugeführten W.-Menge in Beziehung. Die W.-Ausscheidung in der ersten Std. nach der Injektion stand in direkter Beziehung zur Hydratation. Die Cl-Ausscheidung war umgekehrt proportional der Ausscheidung vor der I-Injektion u. der Cl-Konzentration. Die krit. Vergleichswerte waren ca. 275 mg NaCl/h u. 13 Milliäquivalent Cl/Liter. In 15 Fällen bewirkte I eine vermehrte Cl-Konz. in der ersten Std., trotz vermehrter W.-Ausscheidung. Dies wird durch Hemmung der Cl-Resorption in den Tubularen u. durch Inhaltsstoffe der Hirnanhangdrüse erklärt. In 47 Fällen bewirkte I ein Sinken der W.-Ausscheidung, begleitet von steigender oder sinkender Cl-Ausscheidung. Es wird ein Hemmungseffekt des Hinterlappensekretes auf die Cl-Resorption in den Tubularen u. eine spezif. Kontrolle der Ausscheidung anorgan. Ionen, die der Wrkg. der Nebennierenrinde antagonist. ist, angenommen. (Amer. J. Physiol. 151. 174—85. 1/11. 1947. Winston-Salem, North Carol., Wake Forest Coll. and North Carol. Bapt. Hosp., Dep. of Physiol. and Pharmacol. and Dep. of Int. Med.)

KUNZMANN. 4560

H. L. White, Peter Heinbecker und Doris Rolf, *Endokrine Einflüsse auf die Herzarbeit und den Sauerstoffverbrauch bei Hunden*. Verabreichung von Präloban (I) (HVL) verbessert bei n. Hunden die Herzarbeit (II) u. den Sauerstoffverbrauch (III). Entfernung der Schilddrüse hat eine umgekehrte Wirkung. Verabreichung von I an thyreoidektomierte Tiere verbessert II u. III etwas. Vff. schließen daraus, daß die Wrkg. von I nicht allein auf den Geh. an thyreotropem Hormon beruht. Es wird angenommen, daß durch den HVL eine Substanz gebildet wird, die diese Stoffwechselfvorgänge beeinflusst. Hypophysektomie erzeugt sofort einen starken u. bleibenden Abfall der II u. des III. Dieser Vorgang wird durch Verabreichung von I voll kompensiert. Bei Schädigung des HHL wurden keine der obigen Veränderungen beobachtet. (Amer. J. Physiol. 151. 239—44. 1/12. 1947. Saint Louis, Mo., Washington Univ., School of Med., Dep. of Physiol. and Surgery.) H. SCHMITZ. 4560

Doreen Berman, Marjorie Sylvester, Eleanor C. Hay und Hans Selye, *Die Nebenniere und die frühzeitige Leberregeneration*. Nach Entfernung beider Nebennieren nehmen die Fettdepots ab, es wird die Ablagerung des Eiweißes gehemmt u. es wird ein Ansteigen der Größe u. Anzahl von Leberzellen verhindert, was man gewöhnlich 24 Std. nach einer partiellen Hepatektomie bei Ratten beobachten kann. Nebennierenrindextrakte ebenso wie Desoxycorticosteronacetat ersetzen in diesem Fall die Funktionen der Nebenniere. (Endocrinology 41. 258—64. Sept. 1947. Montreal, Univ., Inst. de Méd. et de Chirurgie exp.) KIMMERLE. 4561

J. Driessens, *Adrenale Milzkontraktion im Verlauf des experimentellen traumatischen Schockes beim curaresierten Hunde*. Beim curaresierten Hunde (6 Tiere) zeigten sich im Verlaufe des experimentellen traumat. Schockes zahlreiche Milzkontraktionen, die von hypertensiven Stößen begleitet oder unmittelbar gefolgt waren u. die mit einer dauernden Milzkontraktion endeten. (C. R. Séances Soc. Biol. Filiales 141. 1224—25. Dez. 1947. Lille, Fac. de méd., Labor. d'anatomie pathol.) KUNZMANN. 4561

F. A. Hartman, K. A. Browneil und R. A. Knouff, *Erhöhung der Fettproduktion nach Nebennierenenucleation*. An n. u. nebennierenlosen, sowie an nebennierenenucleierten, hungernden Mäusen wurde der Betrag an Leberfett chem. u. histolog. bestimmt. Das Leberfett wird durch die Nebennierenrinde beeinflusst. Eine Woche nach Enukleation beider Nebennieren ist der Betrag des Fettfaktors maximal. Er ist höher als bei n. Tieren. Es kommt zu einem großen Ansteigen im Leberfettgehalt. Dieser erhöhte Fettfaktor senkt sich sehr langsam, ist aber bis zu 3 Monaten größer als normal. Eine relativ kleine Anzahl von Nebennierenrindenzellen kann einen großen Fettfaktor produzieren u. kann diese Hyperaktivität wochenlang unterhalten. (Endocrinology 41. 213—19. Sept. 1947. Columbus, O, Univ., Dep. of Physiol. and Anatomy.) KIMMERLE. 4561

P. Florentin, R. Martin und P. Sadoul, *Wirkung des Thioharnstoffs auf die Nebennierenrinde*. Nach Injektionen von 1 g Thioharnstoff/kg Körpergew. bei Meerschweinchen wurden die Nebennierenringewebe histolog. untersucht, Veränderungen festgestellt u. mit der Wrkg. von Thyroxin verglichen. Die Ergebnisse sprechen für die Anschauung von KENNEDY u. RICHTER, nach der antithyreoid. wirkende Substanzen die Thyroxinsynth. im Epithel hemmen. Zusammenhang mit Hypophyse wird diskutiert. (C. R. Séances Soc. Biol. Filiales 141. 177—79. Febr. 1947.) KUNZMANN. 4561

F. Verzár und V. Wenner, *Die Wirkung von Desoxycorticosteron und Insulin auf Abbau und Synthese von Glykogen*. Zwerchfelle von n. u. adrenaletomierten Ratten wurden 90 Min. bei 37° incubiert, wobei der Geh. an Glykogen (I) von n. 270 mg% auf 180 mg% sank. In Ggw. von Glucose u. 5 bzw. 10 E. Insulin (II) erhöhte sich I um ca. 180 mg%; Desoxycorticosteron hob diese II-Wrkg. sowohl bei adrenaletomierten wie n. Tieren auf, während es in vivo bei adrenaletomierten Tieren den I-Spiegel normalisiert. (Bull. Soc. Chim. biol. 29. 304—06. Jan./März 1947. Basel, Univ., Physiol. Inst.) KLINGMÜLLER. 4561

A. M. Utewski und M. L. Butom, *Über den Gehalt tierischer Gewebe an einer reversibel oxydierten Form des Adrenalin (Dehydroadrenalin)*. In verschied. tier. Geweben wird nach der Adsorptionsmethode von SHOW (Biochem. J. 32. [1938.] 19) das präformierte Adrenalin (I) u. in einer Parallelprobe nach Red. mit Ascorbinsäure (II) die Summe von I u. Dehydroadrenalin (III), bestimmt. Um Störungen durch Adsorption von II zu vermeiden, wird auf 1 g Gewebe nur 0,1 mg II verwendet. Die Testung der Meth. erfolgt mit einem aus I durch NaNO₂ gebildeten II. — Die Werte für I u. III sowie für den III-Koeff. III:(I + III) schwanken von Tier zu Tier erheblich. Als Mittelwerte für I, III u. III-Koeff. werden erhalten: Froschleber: 0,97, 0,61, 0,38; Froschmuskel: 0,70, 0,30, 0,30; Meerschweinchen: 1,0, 0,44, 0,28; Meerschweinchenhirn: 1,8, 0,6, 0,29; Meerschweinchennebeniere: 45,8, 4,8, 0,17. Beim Kaninchen, an dessen Geweben nur je-

weils 3—4 Verss. ausgeführt wurden, liegt der III-Koeff. für Muskel höher als für Leber. (Биохимия [Biochimia] 12. 383—88. Sept./Okt. 1947. Charkow, Inst. für exp. Endokrinol.)

FRANKE. 4561

U. S. v. Euler und C. G. Schmitterlöw, *Sympathicomimetische Aktivität in Extrakten aus normalem menschlichem und Rinderblut*. In Rinderblut konnte eine sympathicomimet. Substanz entsprechend 2—4 γ Noradrenalin(I)/100 ml nachgewiesen werden; in menschlichem Blut ergaben sich ähnliche Werte. Auf Grund des Ergebnisses verschied. pharmakol. Teste handelt es sich zum größten Teil um I. (Acta physiol. scand. 13. 1—8. 1947. Stockholm, Karolinska Inst., Physiol. Dep.)

JUNG. 4561

C. Barker Jørgensen, *Die Wirkung von Adrenalin und verwandten Verbindungen auf die Ionenpermeabilität von isolierter Froschhaut*. Adrenalin bewirkt an der isolierten Froschhaut, die von der einen Seite von RINGER-Lsg. u. auf der anderen mit W. umgeben ist, daß das n. Wandern der Salze in Richtung W. sogar noch durch Konz. von ca. 10^{-8} verstärkt wird. Adrenochrom ist weniger wirksam u. Adrenoxyl hat bei einer Konz. von 10^{-5} in der RINGER-Lsg. keine Wrkg. auf die osmot. Erscheinungen. (Acta physiol. scand. 14. 213—19. 1947. Kopenhagen, Univ., Labor. Zoophysiol.)

KIMMERLE. 4561

G. Barac, *Adrenalin und Verminderung der Harnabsonderung bei Verbrennungserscheinungen am Hund*. Verss. des Vf. ergaben, daß kein Zusammenhang zwischen Adrenalininjektion u. Diurese bei Verbrennungserscheinungen vorliegt. Es wäre eine sympathicomimet. intrarenale Wrkg., die für die Verminderung der Harnabsonderung verantwortlich wäre, denkbar. (C. R. Séances Soc. Biol. Filiales 141. 952—53. Sept. 1947. Liège, Univ., Inst. de Clin.)

BAERTICH. 4561

H. Selye, *Die Rolle des Adrenalins beim allgemeinen Adaptationssyndrom und die Anpassungskrankheiten*. Unspezif. Agentien, die den Organismus beanspruchen, führen zu Abwehrkrk., unter denen eine Vergrößerung der Nebennieren, Veränderung der Thymusdrüse u. der Lymphknoten, gastro-intestinale Ulcera u. Blutveränderungen charakterist. sind. Bei Fortdauer der Beanspruchung klingen die Syndrome ab u. der Organismus widersteht der Einwirkung. Die nephrosclerot. u. hypertensiven Charakteristica dieser Widerstandsperiode wurden durch Extrakte des Vorderlappens der Hypophyse reproduziert. Weitere Verss. wurden mit reinem synth. Corticoid-Präpp., besonders mit Desoxycorticosteronacetat (I) durchgeführt u. dabei ähnliche Symptome erzeugt. Na-Salze u. Protein verstärken die nephrosclerot. Wirkung. Verss. an Tauben, Ratten, Kaninchen, Meerschweinchen, Katzen u. Hunden zeigten, daß keine artspezif. Wrkg. vorhanden ist. Klin. Verss. ergaben, daß Überdosierung von I Hypertension, Nierenschädigung u. Schädigungen ähnlich dem ASCHOFF-Knoten bei rheumat. Fieber verursacht. Na-arme Diät u. große Gaben von Ammonchlorid (II) sind zur tox. Wrkg. von I antagonist. bei Ratten. Vorläufige Verss. ergaben günstigen Einfl. von II bei maligner Hypertension. (Acta brevia neerl. Physiol., Pharmacol., Microbiol. E. A. 15. 46—48. 1947.)

KUNZMANN. 4561

L. Keszytüs, T. Szilágyi und E. Varga, *Beeinflussung der Wirkungen des Adrenalins durch Ferro-Eisen*. Fe^{++} -Ionen unterdrücken in Dosen von 0,1 γ die Wrkg. von 0,01 γ Adrenalin (I) am isolierten Froschherzen. Die Wrkg. von 0,1 γ Ephedrin wird durch 2 γ Fe^{++} gehemmt. Am TRENDELENBURG-Frosch wird durch 300 γ Fe^{++} /ml Durchströmungs-Fl. die gefäßverengende Wrkg. von 10 γ I ausgelöscht. Eine Beeinflussung dieser Hemmung durch Atropin (II) kann nicht festgestellt werden. Dauerinfusion von 0,12 mg Fe^{++} /kg/Min. unterdrückt beim Hund die blutdrucksteigernde Wrkg. von I. Die Milzkontraktionen auf I sind dabei bedeutend kleiner. Durch II erfolgt ebenfalls keine Beeinflussung dieser Rk.-Änderung. 8 Min. nach Schluß der Infusion herrscht wieder n. Rk.-Fähigkeit auf I. Längere Fe^{++} -Infusion von 0,2 mg/kg/Min. löscht auch die paradoxe I-Wrkg. auf vorherige Gabe von 2 mg Yohimbin/kg aus, ebenso wie diejenige nach 0,5 mg Ergotamin/kg durch 1 mg Fe^{++} /kg/Min. unterdrückt wird. Unangetastet durch Fe^{++} bleibt die hyperglykäm. Wrkg. von I. Nach Ansicht der Vff. übt Fe^{++} seine Wrkg. auf die glatte Muskulatur in der Weise aus, daß es die Erregbarkeit der Gefäße sowohl in dilatator. wie constriktor. Hinsicht stark hemmt. (Z. Vitamin-, Hormon- u. Fermentforsch. [Wien] 1. 228—40. 20/12. 1947. Debrecen, Ungarn, Univ., Physiol. u. Allg. Pathol. Inst.)

TAUSENDREUND. 4561

H. Kumpas, *Über die quantitative Wirkung des Puffernervenmechanismus auf die Blutdruckauswirkungen des Adrenalins*. Nur bei 3 von 16 Fällen (Kaninchen) blieb die Blutdruckerhöhung durch Adrenalin (I) nach Durchschneidung der Vagi aufrecht erhalten. Es entstehen dabei vasculäre Gegenregulationen. Die vasodepressor. Reflexfolge begann von einer best. größeren Dosis an schwächer zu werden, um zuletzt zu verschwinden. In großen Dosen greift I zerstörend in die Verrichtung der Pufferreflexmechanismen ein u. es wird eine Frage der Dosierung sein, in welchem Ausmaße

diese Reflexe wirksam bleiben. (Acta physiol. scand. 13. 196—210. 1947. Stockholm, Univ., Pharmakol. Abtlg.) KIMMERLE. 4561

Léon Binet und M. Burstein, *Über die periphere vom Adrenalin herrührende Gefäß-erweiterung*. Meth.: die circulator. isolierte Hinterpfote des Hundes A wird bei intakter Innervation mit dem Blut des Hundes B durchströmt u. der Druck in den Gefäßen der Hinterpfote sowie in beiden Carotiden registriert. Adrenalin, dem Spenderhand injiziert, bewirkt an der Pfote Gefäßkontraktion, hingegen beim Hund A verabreicht, führt es zu beträchtlicher Vasodilatation in der Hinterpfote u. zum Druckanstieg in der Carotis. Diese reflektor. Gefäßweiterung nach Adrenalin ist gebunden an eine Hemmung des Vasoconstrictorentonus u. eine Steigerung des Vasodilatatorentonus. Die intervenierenden Vasodilatoren sind nicht cholinergisch (Eserinvers.). Die reflektor. ausgelöste Vasodilatation nimmt mit steigendem Vasoconstrictorentonus zu (CO₂-Atmung). Sie wird durch 883 F, einem synthet. Sympathicolyticum, unterdrückt u. nach Vagotomie mit Enervierung des Sinus herabgesetzt. (C. R. Séances Soc. Biol. Filiales 141. 630—33. Juni 1947.) LANGECKER. 4561

A. Surtshin, S. Rodbard und L. N. Katz, *Verhinderung der Pressorreaktion auf Epinephrininjektion bei vollständiger Anoxie*. Bei extremer Anoxie des Hundes bewirkt Epinephrin keine Änderung des Blutdruckes, da das cardiovasculäre Syst. nicht mehr in der Lage ist, auf dieses Pressoragens anzusprechen. (J. Lab. clin. Med. 32. 1414. Nov. 1947. Chicago, Ill.) KUNZMANN. 4561

M. Goffart, *Wirkungsumkehr des Adrenalins auf den gestreiften Muskel und Kaliumgehalt des Muskels*. Die Umkehrung der Wrkg. des Adrenalins auf den gestreiften Muskel der Ratte ist mit einer Senkung des K-Geh. im Muskel verbunden. (C. R. Séances Soc. Biol. Filiales 141. 1278—79. Dez. 1947. London, Hampstead, Nat. Inst. for Med. Res.) KUNZMANN. 4561

M. Goffart und G. L. Brown, *Die Beziehung zwischen Kalium im extracellulären Milieu und der Wirkung von Adrenalin auf den gestreiften nicht ermüdeten Muskel der Ratte*. Vff. konnten den inotropen positiven Effekt von Adrenalin (I) auf den gestreiften isolierten nicht ermüdeten Muskel von Säugetieren zeigen, was durch den Geh. an K bedingt ist. Diese potentielle Wirkung von I kann in einem Milieu ohne K durch längere Stimulierung des Muskels verhindert werden, wobei nach Hinzufügen von K der Vorgang reversibel ist. (C. R. Séances Soc. Biol. Filiales 141. 958—59. Sept. 1947. London, Hampstead, Nat. Inst. for med. Res.) BAERTICH. 4561

M. Brunaud und C. Labouche, *Adrenalin, ein die longitudinalen Fasern des Duodenum beim Pferde zusammenziehendes Mittel*. Die longitudinale Muskulatur des Pferde-duodenum in vitro (in Tyrode-Lsg. mit Glykose u. O₂) zieht sich unter dem Einfl. von Acetylcholin u. Adrenalin (II) zusammen. Die Wrkg. des I wird verhindert oder umgekehrt durch ähnliche Dosen von Ergotamin tartrat oder von 933 Fourneau. (C. R. Séances Soc. Biol. Filiales 141. 167—68. Febr. 1947. École nation. vétérin. d'Alfort M. H. Simonnet, Labor. de physiol. et de thérap.) KUNZMANN. 4561

R. Jequier und C. Plotka, *Der Einfluß von Östradiol auf die Wirkung von Adrenalin auf den Uterus und den isolierten Darm*. (Vgl. C. 1948. E. 2130.) Es ist erkannt worden, daß Östrolbenzoat nach Injektion die Wrkg. von Adrenalin auf Uterus u. isoliertem Darm verstärkt. Dieser verstärkende Effekt zeigt sich auch bei dem isolierten Darm in vitro. Die hierbei erforderliche Latenzzeit bei den Verss. an Kaninchen in vitro läßt erkennen, daß es sich hier nicht um eine potenzierte Rk. handelt, sondern um eine grundlegende Modifikation unter dem Einfl. des Hormons. (C. R. Séances Soc. Biol. Filiales 141. 1024—26. Okt. 1947. Paris, Serv. sci. Roussel.) BAERTICH. 4561

Leopold Ther und Siegfried Mehmke, *Beiträge zum Problem des Wirkungswandels*. 2. Mitt. *Untersuchung über die Abhängigkeit der Adrenalinwirkung von Bewegungsform und Tonuslage der Uterusmuskulatur*. (1. vgl. C. 1948. I. 358.) Der isolierte Schafuterus zeigt einen individuellen, durch einfache chem. oder therm. Reize nicht abwandelbaren Bewegungstypus. An einem Uterus, der vorwiegend Pendelbewegungen ausführt, wirkt Adrenalin (I) rein hemmend, bestand die Bewegung des Uterus jedoch vorwiegend in Tonusschwankungen, so bewirkte I Erregung, der dann eine Hemmung nachfolgte. Änderung des Bewegungstypus durch Ba konnte auch den Erfolg des I verändern. Am Kaninchenuterus wirkte I stets erregend u. Ba bewirkte hier keinen Wirkungswandel. Bei nicht schwangeren oder brünstigen Meerschweinchen wirkte I stets hemmend. Am durch Follikelhormon oder Prolan brünstig gemachten Tier reagierte der Uterus auf I mit Erregung. Diese konnte hier durch Ba-Vorbehandlung in Hemmung umgekehrt werden. Prolan hatte nicht an allen Tieren einen solchen Erfolg. Am n. Meerschweinchenuterus wird die hemmende I-Wrkg. durch Ggw. von 1:1500 Na-Cholat in eine zweiphasige (nach Hemmung Erregung) verwandelt. Es wird aber keine echte Umkehr, wie nach Ba unter Prolaneinw., erzielt. Ggw. von Cholat, nicht je-

doch von *Caprylalkohol*, bewirkte am Froschmagenring I Umkehr. (Naunyn-Schmiedeberg Arch. exp. Pathol. Pharmacol. 204. 414—25. 4/7. 1947. Jena, Friedrich-Schiller-Univ., Pharmakol. Inst.) JUNKMANN. 4561

Ivan Bertrand und D. Quivy, Über die biologische Bestimmung von *Adrenalin*. Statistische Auswertung der Ergebnisse. Vff. prüften die bekannten biol. Rkk. von *Adrenalin* — das Maß der erzeugten Hypertension —, die als Best.-Meth. in vielfach abgeänderter Form benutzt wird, auf Grund einer statist. Zusammenstellung hinsichtlich der entstehenden Fehlerquellen. Es wird die Meth., die KNUDSEN u. Mitarbeiter (C. 1946. II. 2281) angeben, als bes. geeignet empfohlen. (Bull. Soc. Chim. biol. 29. 799 bis 803. Juli/Sept. 1947.) BAERTICH. 4561

B. A. Gurwitsch, Die *Adrenalinprobe nach Knapp* bei der Frühdiagnose des *Glaukomes*. Die KNAPPSche Probe (Pupillenerweiterung $\frac{1}{2}$ Std. nach 5maliger Instillation von *Adrenalin* 1:1000 in den Conjunctivalsack) erwies sich bei *Glaukom* in 84% positiv, in 16% negativ. Obwohl dadurch der diagnost. Wert der Probe etwas eingeschränkt wird, gibt doch die in den meisten Fällen eintretende *Mydriasis* die Möglichkeit einer detaillierten Unters. des Augenhintergrundes. (Вестник Офтальмологии [Nachr. Ophthalmol.] 26. Nr. 3. 31—33. 1947.) RENTZ. 4561

C. Plotka und R. Jequier, Untersuchungen über das *Adrenochrom*. Reines umkristallisiertes u. im Vakuum aufbewahrtes *Adrenochrom* (I) ist wenig tox. für die Maus; erst 0,1 g/kg töten durch Atemlähmung. Die Bldg. einer oder mehrerer Substanzen mit *Cholin*-Wrkg. ist an eine Oxydation von I gebunden. Sie erfolgt schneller beim Einleiten von reinem O₂ in die 0,1%ig. Lsg. als an der Luft. Eine der stärksten Wrkgg. von oxydiertem I ist eine starke Senkung der Schlagamplitude des isolierten Froschherzens nach 0,05 γ ; sie wird durch *Atropin* gehindert. Das Licht scheint bei der Oxydation von I keinen merklichen Einfl. auszuüben, wohl aber das pH; die Oxydationsgeschwindigkeit ist am größten bei pH 9. Verss. mit oxydiertem I aus *d-Adrenalin* (statt *l-*) am Kaninchendarm führten zu den gleichen Schyden. (C. R. Séances Soc. Biol. Filiales 141. 1190—91. Dez. 1947.) DEGNER. 4561

C. Plotka und R. Jequier, *Adrenochrom und Cystein*. (Vgl. vorst. Ref.) Verss.: Froschherz nach STRAUB; Kaninchen- u. Meerschweinchendarm in Ringerlsg.; Blutdruckbeobachtung beim Kaninchen. *Adrenochrom* (I) allein u. mit *Cystein* (II). Ergebnisse: II macht die I-Lsg. adrenalinwirksam u. vermindert die *Cholin*-Wrkg. einer oxydierten I-Lösung. Überoxydiertes, cholinwirksam gewordenes I erhält durch II seine *Cholin*-Wrkg. zurück. II wirkt hier ähnlich wie NaHSO₃ als Red.-Mittel. *Ascorbinsäure* u. *Thiamin* (B₁) sind in diesem Sinne unwirksam. Die Beobachtungen bestätigen die Auffassung von ROSKAM u. DEROUAUX (Acta biol. belg. 1943. 183) von der Rolle des I oder einer verwandten Verb. als Vorstufe der *Adrenalin*wrkg. im Gebiet der Nervenendigungen. (C. R. Séances Soc. Biol. Filiales 141. 1191—93. Dez. 1947.) DEGNER. 4561

Z. M. Bacq, Das *Semicarbazon des Adrenochroms*. (Vgl. C. 1951. II. 1453.) Das *Monosemicarbazon* des *Adrenochroms* wird Katzen in starken Dosen in wss. Lsg. intravenös injiziert. Es zeigt keine *sympathicomimet.* Wrkg. auf das Herz u. die glatten Muskeln. Die sehr schwachen, unregelmäßigen, inhibierenden Wrkgg. auf den nicht graviden Uterus zeigen sich nicht, wenn die *superrenalen* Kapseln abgedungen sind. (C. R. Séances Soc. Biol. Filiales 141. 536—37. Mai 1947. Liège, Univ., Labor. de pathol. gén.) WESLY. 4561

Henri Prévost, Hubert Cotereau und Jean-Louis Parrot, Das Ansteigen der *Capillarresistenz* unter dem Einfluß des *Leuko-Jodadrenochroms* und des *Monosemicarbazons* von *Adrenochrom*. Durch die beiden Verbb. wird die Resistenz der Capillaren gefördert. Es konnte bestätigt werden, daß die zweite Verb. die Zeit des Nasenblutens beim Menschen verkürzt. Bei einer Dosis von 2—6 mg, eine Dosis, die höher als die bisher verabreichten liegt, durchlaufen die Wrkgg. innerhalb 6 Std. ein Maximum u. bei einer Dosis von 6 mg dauert die Wrkg. länger als 24 Std. an. (C. R. Séances Soc. Biol. Filiales 141. 1043—45. Okt. 1947. Tenon, Hosp., Labor. de physiol.) BAERTICH. 4561

J. Wajzer, *Glykogensynthese in Gegenwart von Adrenochrom*. Dialysierter Leberbrei von Meerschweinchen kann in $1\frac{1}{2}$ — $3\frac{1}{2}$ std. Incubation bei 38° *Glucose-6-phosphat* nicht zu *Glykogen* (II) aufbauen. Fügt man 10^{-6} mol. *Adrenochrom* (I) hinzu, wird II aufgebaut. Diese Rk. verläuft nicht über *Glucose-1-phosphat*, denn durch Hydrolyse von 5 Min. mit 0,1nH₂SO₄ steigt PO₄³⁻ nicht an. H₃PO₄ wird transphosphoryliert. I schafft somit aerobe Bedingungen, bei denen die Bldg. von *Hexosediphosphat* gehemmt wird. (Bull. Soc. Chim. biol. 29. 237—39. Jan./März 1947. Serv. de Biochimie, Inst. de Biol. phys.-chim.) KLINGMÜLLER. 4561

Z. M. Bacq, Der *sympathicomimetische Stoff* der *Milzextrakte*. *Milzextrakte* von Kühen, Ochsen oder Kälbern werden Katzen intravenös verabreicht; sie rufen eine deutliche Reizwrkg. auf die Membran u. eine schwache inhibierende Wrkg. auf den

Uterus hervor. Diese Wrkg. kann vollständig durch geeignete Dosen von Arterenol (I) nachgeahmt werden. In I ausgedrückt, enthalten die Milzextrakte zwischen 10 u. 0,1 γ je g Gewebe an sympathicomimet. Stoff. (C. R. Séances Soc. Biol. Filiales 141. 537 bis 538. Mai 1947. Liège, Univ., Labor. de pathol. gén.) WESLY. 4561

Dora Huber, *Bestimmung von Pregnanndiol im Urin für diagnostische Zwecke*. Eine quantitative Isolierung sehr geringer Mengen Pregnanndiol (0,5 mg%) (I) mittels einer chromatograph. Adsorptionsmeth. wird beschrieben, wobei I in reinem Krist. Zustand gewonnen wird. Die Genauigkeit der Meth. wird an verschied. Urinen geprüft, ferner aus Urin in der Menopause nach Progesteron(II)-Injektionen, wobei I, als entstandenes. Prod. aus II, nach einer Zeit von 5—6 Tagen wieder ausgeschieden wird. (Biochem. J. 41. 609—11. 1947. Zürich, Switzerland, Univ., Gynaecol. and Obstetrical Clinic, Labor.) JÄGER. 4561

N. G. Bisset, B. W. L. Brooksbank und G. A. D. Haslewood, *Bestimmung von „pregnanndiolähnlichem“ Glucuronid im menschlichen Urin*. Inhaltlich ident. mit der C. 1949. I. 631 referierten Arbeit. (Biochem. J. 41. XXXVIII—XXXIX. 1947. Guy's Hosp. Med. School.) K. MAIER. 4561

E. Weisschedel, *Die Abhängigkeit des Skelettwachstums von Schilddrüse und Hypophyse*. Es wird über Verss. an schilddrüsen- bzw. hypophysenlosen Ratten berichtet. Aus Gewichts- u. Wachstumsdiagrammen n. bes. eindrucksvollen histolog. Studien der Knorpelzonen an den Epiphysenpalten ergibt sich stark bzw. völlig unterdrücktes Wachstum der exstirpierten Tiere gegenüber n. Kontrollen, vorzugsweise schlagartig nach Entfernung der Hypophyse, während nach Fortnahme der Schilddrüsen ein etwa dreiwöchiges allmähliches Abklingen einsetzt. Die Epithelkörperchen scheinen von nur geringer Bedeutung für das n. Wachstum der Ratte zu sein. Zufuhr von Thyroxin setzt bei der schilddrüsenlosen Ratte das Wachstum mit allen makroskop. u. histolog. Kennzeichen auch dann wieder in Gang, wenn die n. Wachstumsperiode des in jugendlichem Alter operierten Versuchstieres abgeschlossen ist. — Diagramme, histolog. Bilder, Diskussion. (Zbl. Chirurg. 72. 1438—44. 1947. Berlin.) DANNENBAUM. 4562

B. v. Berde, *Über die Bedeutung der hormonalen Wärmeregulation*. (Vgl. C. 1947. E. 1760.) Experimentelle Prüfung der „2. chem. Wärmeregulation“ (PLAUT u. WILBRAND), der vor allem 2 Wirkstoffe der Schilddrüse, die *Thermothyryne A* u. *B* im Sinne einer Einschränkung der Verbrennung, dienen sollen. Schilddrüsenlose Meerschweinchen u. Kaninchen zeigen bei hohen Außentemp. eine wesentlich schlechtere Wärmeregulation als andere Tiere. Die herabgesetzte Regulierfähigkeit wird durch Thyroxinzufuhr noch vermindert. (Schweiz. med. Wschr. 77. 1367—69. 27/12. 1947.) J. E. MEYER. 4562

Je. Kakuschkina und T. Tatarko, *Einfluß des Schilddrüsenhormons auf die Bildung von Mediatoren im zentralen Nervensystem*. (Vgl. C. 1947. E. 1766.) Schilddrüsenhormon (I) erhöht bereits in kleinen Dosen die Erregbarkeit des zentralen Nervensyst. (ZNS). Große Dosen setzen sie herab. Vff. untersuchten das Gehirn von mit I behandelten Hunden auf den Geh. an acetylcholinartigen Stoffen (II) u. Cholinesterase (III). Unter dem Einfl. von I trat eine relative Vermehrung der II-Aktivität u. eine Abnahme der III-Aktivität ein. Die Empfindlichkeit der Gewebe gegenüber Acetylcholin wird dabei nicht höher. Bei thyreoidektomierten Hunden mit herabgesetzter Erregbarkeit des ZNS sind die II auch vermehrt; jedoch ist die Empfindlichkeit der Gewebe gegenüber Acetylcholin stark herabgesetzt. (Доклады Академии Наук СССР [Ber. Akad. Wiss. UdSSR] [N. S.] 55. 363—65. 1/2. 1947. Biolog. Timirjasew-Museum.) DU MANS. 4562

Herbert Frederikson und Håkan Rydin, *Die Schilddrüsen-Eierstock-Beziehung beim Kaninchen*. Bei pseudoschwangeren Kaninchen (steriler Coitus) wird die Bedeutung der Schilddrüse auf die Wrkg. der weiblichen Sexualhormone auf die Uterusschleimhaut untersucht. Durch Entfernung der Schilddrüse, sowie durch Gaben eines Schilddrüsenpräp. (*Thyranon*, PHARMACIA) kam es zu keinen Veränderungen der Hormonwirkung. (Acta physiol. scand. 14. 136—43. 30/9. 1947. Stockholm, Women's Clin. of the Sundsvall Lasarett and State Pharmac. Labor.) KIMMERLE. 4562

Eduardo Cruz-Coke und Mario Plaza de los Reyes, *Quercetin und Schilddrüsenfunktion*. Im ersten Teil wird über das Verh. von Quercetin im Redoxsyst. des Körpers berichtet. Dann zeigen die Vff., daß Trinkwasser mit Quercetin-Konz. von 10^{-4} bis $2 \cdot 10^{-3}$ bei weißen Ratten nach 15—30tägiger Applikation keine Veränderung der W.-Aufnahme u. des Wachstums verursachen. Die höchste Dosis bewirkt Schilddrüsenveränderungen, die ähnlich denen durch hohe Thioharnstoffverb. erzeugten sind. (Bull. Soc. Chim. biol. 29. 573—82. Juli/Sept. 1947. Santiago, Chile, École de Méd., Labor. Chim. physiol. et pathol.) KIMMERLE. 4562

Friedrich Hüter, *Zur Biochemie der Schilddrüsenfunktion*. 7. Mitt. Anzeichen der tiereperimentellen E-Hypervitaminose. (6. vgl. C. 1949. I. 82.) Bericht über Beob-

achtung an 10 infantilen Kaninchen, die 1 bis 3 Monate peroral mit Tagesgaben von 5,5 bis 12 mg Tocopheryl (I)-acetat/kg behandelt wurden. Im allg. wurde eine histolog. nachweisbare Aktivitätssteigerung der Schilddrüse gefunden (hohes Epithel, kleine kolloidarme Follikel), die bei Männchen mit einer Jodverarmung, bei Weibchen ohne eine solche einhergingen. Vf. deutet dies durch eine durch I bedingte stärkere thyreotrope Sekretion des Hypophysenvorderlappens bei Männchen. Vergrößerung der Hoden bzw. Ovarien läßt auch eine gesteigerte gonadotrope Sekretion erschließen. Das Auftreten der durch Weißkohlfütterung oder Thiouracilbehandlung bedingten Schilddrüsenveränderungen wird durch I nicht gehemmt. Vf. diskutiert, ob dem I-Geh. des Mehls unter Umständen eine Rolle beim Zustandekommen von Ernährungsschäden einzuräumen ist oder ob die diesbezüglichen Unterschiede zwischen Weizen- u. Roggenmehl auf abweichenden F-Geh. zurückzuführen sind. (Z. Naturforsch. 2b. 414—19. Nov./Dez. 1947. Frankfurt a. M., Georg Speyer-Haus, Biochem. Abt.) JUNKMANN. 4562

Joseph J. Bethel, V. D. Wiebelhaus und Henry A. Lardy, Untersuchungen über Thyreotoxizität. 1. Mitt. *Ein Ernährungsfaktor, der die Giftigkeit zugeführter Thyreoidsubstanz herabsetzt.* Verss. (männliche weiße Ratten) zur Auffindung des wachstum-anregenden, antithyreotox. Wirkstoffes der Hefe u. anderer Nahrungsmittel, dessen Vorhandensein auf Grund von Beobachtungen zahlreicher Autoren zu vermuten ist. Ein u. a. alle bekannten Vitamine des B-Komplexes enthaltendes Futter neutralisierte die wachstumhemmende Wrkg. von Schilddrüsensubstanz in weit geringerem Maße als das gleiche Futter mit Hefezusatz. Keine antithyreotox. Wtkg. zeigten Pantothenensäure, Inosit u. Hefenucleinsäure, eine starke dagegen Gesamtleberpulver. Der (die) antithyreotox. Faktor(en) der Leber ist (sind) in W. lösl., beständig gegen Erhitzen in W., Säure u. Lauge, auch unter Druck u. nicht ident. mit dem Antiaffenanämiefaktor von RUEGAMER u. Mitarbeitern (C. 1947. E. 739). Die Ergebnisse der Vff. stimmen mit denen von ERSHOFF (Proc. Soc. exp. Biol. Med. 64. [1947.] 500) überein. (J. of Nutrit. 34. 431—41. 10/10. 1947. Madison, Wis., Univ.) DEGNER. 4562

Maurice Uzan, Raoul Dana, André Corcos und Albert Sebag, Strumitis durch Aminothiazol. Bei einem 24jährigen Mann mit Kropf trat nach Verabreichung von insgesamt 4,6 g Aminothiazol (Abadol) eine fieberhafte Strumitis auf, die mit Penicillin bekämpft wurde. (Ann. d'Endocrinol. 8. 455—57. 1947.) KIMMERLE. 4562

A. A. Woitkewitsch, Unterschiede in der kropferzeugenden Aktivität von Sulfonamiden und Thioharnstoffderivaten. Sulfonamide, Thioharnstoff (I), Thiouracil (II) u. Methylyracil (III) wurden in einer Menge von 1% des Nahrungstrockengewichtes an junge Ratten verfüttert. Nach 12—15 Tagen wurden die Tiere getötet, das Gewicht von Schilddrüse (IV) u. Hypophyse (V) festgestellt sowie deren biolog. Aktivität an Kaulquappen von *Rana ridibunda* ausgetestet. An V ließen sich in allen Fällen keine nennenswerten Gewichtsveränderungen u. nur mäßige, unregelmäßige Aktivitätssteigerungen feststellen. Dagegen nahm das IV-Gew. stets erheblich zu, ihre biolog. Aktivität ebenso erheblich ab. IV-Hypertrophie u. -Aktivität (jeweils in %) betragen nach dieser Zeit (Kontrolle: 0; 65,5) nach weißem Streptocid 48; 56,7; Sulfathiazol 68; 41,6; Sulfazol 41,0; 12,7; Sulfidin 44,8; 8,2; Sulfadiazin 47,0; 11,5; Disulfan 50,9; 15,6; I 30,3; 13,7; II 60,4; 5,3; III 64,0; 6,7. In einer weiteren Versuchsreihe wurde der Sulfidin-Geh. der Nahrung zwischen 0,1 u. 1,0% variiert. 0,1% gibt noch keinen deutlichen IV-Effekt, nur Steigerung der V-Aktivität von 53,4 auf 62,3%; bei 0,25% wird auch der IV-Effekt deutlich u. nimmt mit gesteigerter Dosierung stark zu. In einer 3. Versuchsreihe wurden die Wrkgg. von 1% Sulfidin während 50 Tagen verfolgt. Bei kaum verändertem Gew. fällt die V-Aktivität nach 8 Tagen von 68,1% auf 34,6%, um nach 50 Tagen wieder 76,7 zu erreichen. Die IV-Hypertrophie beträgt nach 6 Tagen 223%, nach 50 Tagen 455%. (Бюллетень Экспериментальной Биологии и Медицины [Bull. exp. Biol. Med.] 23. 63—66. 1947. Alma-Ata, Inst. für Pathol. der Akad. der Wiss. der Kasach. SSR.) FRANKE. 4562

Max Aron und Claude Aron, Die Einwirkung von direkt eingeführtem Jod, jodhaltigen Verbindungen und Schilddrüsenextrakt auf die Schilddrüse des Meerschweinchens. Über die Wirkungsweise der Schilddrüse. Nach einer Injektion von ca. 0,2 bis 1 mg J, KJ u. Dijodtyrosin in das Parenchym der Schilddrüse läßt sich nach einigen Tagen um den Injektionsherd eine Zone der cellulären Hyperfunktion erkennen. Nach der Injektion von Schilddrüsenextrakt ist dagegen eine Hypofunktion merklich feststellbar, aber keine bes. Rk. erkennbar. Vff. nehmen an, daß der Funktionszustand der Drüse von der Menge an akt. Vorstufen des Hormons abhängig ist, u. daß auch die Wrkg.-Weise des thyreotropen Hormons auf gleiche Weise vor sich geht. (C. R. Séances Soc. Biol. Filiales 141. 670—71. Juni 1947. Strasbourg, Fac. de med., Inst. histol.) BAERTICH. 4562

Claude Aron und Jean Marescaux, Über den Wirkungsmechanismus des Thioharnstoffes auf die Schilddrüse. (Vgl. vorst. Ref.) Nach einer Injektion von ca. 0,5 mg Thio-

harnstoff (I) in die Schilddrüse von Meerschweinchen (vgl. vorst. Ref.) findet sich um den Ort der Injektion eine lebhaftere Hyperaktivität. Diese Hypertrophie wird als direkte Wrkg. aufgefaßt u. auf eine Anhäufung von Zwischenprodd., die bei der Hormonsynth. entstehen, zurückgeführt. I selbst hemmt die Synth.; dafür spricht auch die Tatsache, daß die Hypertrophie auf I bei Ratten durch gleichzeitige Gabe von Thyroxin u. Extrakt der Schilddrüse selbst gehemmt wird. (C. R. Séances Soc. Biol. Filiales 141. 671—72. Juni 1947.)

BAERTICH. 4562

Claude Aron und Jean Marescaux, *Beobachtungen über die Erzeugung von Mitosen durch thyreotropes Hormon bei der Schilddrüse.* (Vgl. vorst. Ref.) Es wird die Oberfläche der Epithelzellen der Schilddrüse von Meerschweinchen nach bes. Vorbehandlung auf planimetr. Wege best. (vgl. vorst. Ref.). Für Zellen in funktioneller Ruhe ergaben sich Werte von $45 \mu^2$, für Zellen zu Beginn der Teilung $135 \mu^2$. Nach Verabreichung von Vorderlappenextrakt bis zur völligen Ausscheidung des Kolloids erreicht die Zelloberfläche einen Wert von $125 \mu^2$, wobei nach Unterbrechung der Hormonverabreichung der Wert wieder fällt. Nach Weiterführung der Injektion für eine Dauer von 10—15 Tagen bildet sich neues Kolloid, die Mitosen hören allmählich auf u. der Wert für die Zelloberfläche bleibt bei $70 \mu^2$ konstant. (C. R. Séances Soc. Biol. Filiales 141. 673. Juni 1947.)

BAERTICH. 4562

J. Wolff und I. L. Chaikoff, *Das Verhältnis von Thyroxin zum Gesamtjod in der Schilddrüse.* An Haifischen (*Squalus suckleyi*), Tauben (*Pseudemys scripta troostii*), Hühnern (White leghorn), Truthähnen, Meerschweinchen, Kaninchen, Hunden, Ratten, Pferden, Kühen u. Schafen wird nach einer Meth. der Vff. das Gesamtjod (II) u. der Thyroxin(I)-Geh. der Schilddrüse bestimmt. Die gefundenen Werte weichen bei den verschied. Tieren stark voneinander ab. Aber das Verhältnis von I zu II ist nahezu konstant. Der I-Geh. beträgt 25—32% des II. Injektionen von thyreotropem Hormon bei Ratten senken diesen Geh. auf 17,5%. (*Endocrinology* 41. 295—97. Okt. 1947. Berkeley, Calif., Univ., Div. of Physiol.)

KIMMERLE. 4562

Alvin Taugo und I. L. Chaikoff, *Über die Natur des Plasmajods.* 24 Std. nach Injektion von ^{131}J an Ratten läßt sich das Gesamtjod des Plasmas mit Butylalkohol extrahieren. Aus dem Butylalkoholextrakt lassen sich nur 10% des J mit $4\text{nNaOH} + 5\% \text{Na}_2\text{CO}_3$ zurück in W. bringen (= Jodid + *Dijodthyrosin*). 90% des Plasmajods verhalten sich also wie *Thyroxin* (I). Wird zu dem Butylalkoholextrakt gewöhnliches I zugesetzt u. dann zur Kristallisation gebracht, so gewinnt das Prod. eine durch wiederholtes Umkristallisieren nicht zu verändernde Radioaktivität, ein weiterer Beweis, daß das J im Plasma an I gebunden vorlag. Die Verteilung des markierten Plasmajods zwischen verschied. Lösungsm. war die gleiche, wie bei I. Die Versuchsergebnisse werden als die bisher schlüssigsten Beweise für die Annahme des I als die in der Zirkulation vorliegende Form des Schilddrüsenhormons aufgefaßt. (*J. biol. Chemistry* 171. 439—40. Nov. 1947. Berkeley, Calif., Univ., Med. School, Div. of Physiol.)

JUNKMANN. 4562

J. Gross und C. P. Leblond, *Verteilung einer großen Dosis von mit Radiojod markiertem Thyroxin in den Organen und Geweben der Ratte.* Durch Jodierung mit ^{131}J von *dl-Dijodthyronin* wurde markiertes *dl-Thyroxin* erhalten, das sich hinsichtlich F., Misch-F., Farbrk. u. biol. Aktivität nicht von gewöhnlichem *dl-Thyroxin* unterschied. Die Aktivität wurde 2 u. 24 Std. nach der Injektion von 0,8 oder 7,0 mg an 70 bis 100 g schweren weiblichen Ratten gemessen. Das Blutplasma enthält 2 Std. nach der Injektion nur 1—2% der injizierten Menge, im wesentlichen nicht als *Thyroxin* (I), sondern als *Jodid* (nicht butylalkohollösl.), die Blutkörperchen enthalten nur unbedeutende Mengen. In der Leber sind nach 2 Std. 9 bis 24%, nach 24 Std. 4 bis 8% vorwiegend als I enthalten. 50% der Gesamtmenge fanden sich schon nach 2 Std. im Darm mit Inhalt, bes. im Jejunum, nach 24 Std. war I aus dem Darm verschwunden. Die Faeces enthielten dann 66 bis 95% der Eingabe. Bedeutende Konz., die in den Anhangsdrüsen des Verdauungstraktes, sowie in den innersekretor. Organen gefunden wurden, waren nach 24 Std. stark reduziert. Die Konz. in der Niere nahm langsam ab. Im Harn lag vorwiegend Jodid vor. Die übrigen Organe, bes. auch graue u. weiße Substanz des Zentralnervensyst., Tränendrüse, Linse, Chorioidea, Blase, Vagina, Aorta, Trachea u. andere zeigten nur geringe Aktivität. Das in den Darm ausgeschiedene I erwies sich als biol. akt., eine selektive Ausscheidung der inakt. Form findet demnach nicht statt. Es werden somit in 24 Std. etwa 80% im wesentlichen unverändert als I durch den Darm, bes. durch die Galle (Unterbindungsverss.) ausgeschieden. 11% erscheinen als Jodid im Harn. Im ganzen werden etwa 25% I zu Jodid abgebaut. (*J. biol. Chemistry* 171. 309—20. Nov. 1947. Montreal, McGill Univ., Dep. of Anat.)

JUNKMANN. 4562

W. Komant, *Beiträge zur Diazoreaktion einiger Stoffwechselprodukte*. Es wird die Diazork. des *Thyroxins* (I) u. *Dijodtyrosins* (II) beschrieben. Beide kuppeln mit *Diazobenzolsulfosäure* in sodaalkal. nicht aber in ammoniakal. Lsg., sie geben also die PAULYsche u. nicht die EHRLICHsche Rk., obwohl sie beide in o- u. p-Stellung zum phenol. Hydroxyl substituiert sind. Die Kuppelung findet nach Abspaltung eines J-Atoms in o-Stellung zum Hydroxyl statt. I ist noch in Verdünnung 1:90000 nachweisbar u. liefert, sofern ein Überschuß an Reagens vermieden wird, eine rote Färbung, die der mit II, *Tyrosin* (III) oder *Histidin* (IV) erhaltenen weitgehend ähnelt. In der Schilddrüse lassen sich I u. II mit dieser Rk. erst nach Isolierung nachweisen (Ggw. störender Stoffe). Während die Rotfärbung bei I nach Verdünnung mit W. bestehen bleibt, geht sie bei II in Gelb über, wodurch diese beiden Stoffe unterschieden werden können. Mit 2,4-Diazodichlorbenzol kuppelt I zu violetterm, III zu orangenem u. IV zu gelbem Farbstoff, während II überhaupt nicht kuppelt. Mit p-Diazonitrobenzol kuppelt I nicht, II u. III kuppeln rot, IV orange. *Kreatinin* gibt weder EHRLICH- noch PAULY-Rk., es kuppelt jedoch in schwach essigsaurer Lsg. mit *Nitrosaminrot* zu gelbem Farbstoff. *Kreatin* kuppelt auch mit diesem Partner nicht. Das Kupplungsprod. des Kreatinins konnte isoliert werden. (Ärztl. Wschr. 1/2. 721—24. 15/6. 1947. Bad Kreuznach.)

JUNKMANN. 4562

R. Fischer, *Die Beeinflussung der Thyroxinwirkung durch Vitamin E im Kaulquappen-Metamorphoseversuch*. Durch Vers. sollte der Einfl. von Vitamin E auf die Metamorphose von Froschlarven, die unter dem Einfl. von Thyroxin (I) gehalten wurden, festgestellt werden. Tocopherolnatriumphosphat, zu dem Badewasser gegeben, hemmt die I-Metamorphose der Larven. Dieses wirkte jedoch nur im Leitungswasser, nicht in dest. W., wahrscheinlich weil darin Ca fehlt. Ebenso hat *Tocopherol* (II)-Acetat keinen Einfl. auf die I-Wirkung. Oral verabfolgtes II hat keine Wirkung. Auch injiziertes II beeinflusste die Metamorphose nicht. Des weiteren konnte festgestellt werden, daß II u. I im Organismus der Kaulquappe als Antagonisten wirken. (Z. Vitaminforsch. 18. 308—34. 1947. Basel, Univ., Kinderklin.) LOCH. 4562

Max Aron und Claude Aron, *Wirkung des direkt in die Drüse eingeführten Thyroxins auf die Thyroidea des Meerschweinchens im Vergleich zu subcutaner Injektion*. Direkt in die Drüse appliziert wirkt Thyroxin (I) entgegengesetzt wie bei der subcutanen Injektion, was zu der Annahme einer Veränderung von I auf dem Transport zum Wirkungsort spricht. Subcutan wirkt I stimulierend. Die ähnlichen Verhältnisse bei *Oestradiol* werden diskutiert. (C. R. Séances Soc. Biol. Filiales 141. 197—98. Febr. 1947. Fac. de méd., Inst. d'histol.)

KUNZMANN. 4562

F. Caridroit, *Verlängerter Hypothyroidismus nach der Thyroxinbehandlung bei einem Haushahn*. 6 Monate nach dem Abbruch einer Thyroxinbehandlung über 131 Tage mit $\frac{1}{2}$ mg Thyroxin bei einem Leghornhahn zeigten sich Drüsenveränderungen, die auf thyreotrope Einfl. der Hypophyse zurückgeführt werden. Die Testikel nahm präpubertalen Charakter an. (C. R. Séances Soc. Biol. Filiales 141. 125—26. Febr. 1947. Coll. de France, Station physiol.)

KUNZMANN. 4562

Jaroslav Beřábek und Emmy Beřábek, *Nucleinsäuren und cytologische Veränderungen in der Schilddrüse nach Thiouracil*. Thiouracil bewirkt an den akt. Schilddrüsenzellen kein Stadium der Inaktivität, sondern es kann immer noch eine Thyroxinsekretion beobachtet werden. Die Anzahl der Follikularzellen in Mitosestadium ist vermehrt, weil es zu einer Hemmung der Caryokinese im Metaphasenstadium gekommen ist. Die absol. Mengen von Ribonuclein-(RNS) u. Desoxyribonucleinsäure (DNS) sind verringert. Das Verhältnis RNS/DNS zeigt entsprechend des Ansteigens der absol. Zellmasse eine Verringerung des Normalwertes. (Acta physiol. scand. 14. 276—90. 1947. Stockholm, Hochschule, Inst. Res. in Org. Chem. and Vitam. Inst.)

KIMMERLE. 4562

Henri Roualle, *Thiouracil*. Thiouracil (I) ist wertvoll für die präoperative Behandlung beim tox. Kropf, doch ist Vorsicht geboten, I an die Stelle der Operation zu setzen. (Brit. med. J. 1947. II. 927—28. 6/12. London.)

KUNZMANN. 4562

Luciano Décourt, *Tödliche Gelbsucht nach der Behandlung mit Thiouracil*. Bericht über einen Fall von Gelbsucht mit letalem Ausgang nach der Anwendung von Thiouracil (I) bei einer Schilddrüsenenerkrankung. Die Dosierung war normal. I soll nur in Sonderfällen angewandt werden. (J. clin. Endocrinol. 7. 830. Dez. 1947. São Paulo, Brasilien, Butantan Inst.)

KUNZMANN. 4562

P. A. Wunder und W. F. Lapschina, *Verstärkung der gonadotropen Reaktion bei Tieren, die unter der Einwirkung von Methylthiouracil standen*. Experimentelle Unterss. an infantilen weiblichen Ratten zeigen, daß eine Blockierung der Schilddrüsenfunktion durch Darreichung von Methylthiouracil eine bedeutende Verstärkung der durch Verfütterung eines aus menschlichen Hypophysen gewonnenen Extrakts hervorgerufenen

gonadotropen Rk. bewirkt. Diese Erscheinung ist der bei der Thyreoidektomie auftretenden analog u. tritt nur auf beim Einführen von Hypophyssextrakten, während beim Verwenden von *Serumpräpp.* aus *Fohlenblut* oder von Hypophyssextrakten, deren Diffusionsgeschwindigkeit im Blut durch einen CuSO_4 -Zusatz herabgemindert ist, diese erhöhte gonadotrope Rk. nicht stattfindet. Die Verstärkung der gonadotropen Rk. bei Tieren, die unter der Einw. von Methylthiouracil standen, wird durch die längere Verweilzeit der in ihren Organismus eingeführten Hypophyspräpp. hervorgerufen, wodurch letztere ihrerseits durch ein langsames Einsaugen dieser Präpp. in das Blut der Tiere mit blockierter Schilddrüse bedingt sein kann. (Доклады Академии Наук СССР [Ber. Akad. Wiss. UdSSR] [N. S.] 58. 1857—60. 11/12. 1947. Saratow, Univ.) WILIP. 4562

F. Sulman und M. Perek, *Einfluß des Thiouracils auf den Grundumsatz und die Mauserung bei Hennen*. Grundumsatz, Eierproduktion u. Mauserung von 24 Leghornhennen wurden über ein halbes Jahr beobachtet. Thiouracil setzt den Grundumsatz herab, ohne die Mauserung zu verhindern. In einer Menge von 0,5—1% zur Nahrung leitet es die Mauserung ein. Im Zusammenhang damit wird der Mechanismus der Mauserung besprochen, die auch bei Unterdrückung der Thyreoideatätigkeit eintritt. (Endocrinology 41. 514—17. Dez. 1947. Jerusalem, Hebrew Univ., Poultry Res. Labor. and Hormone Res. Labor.) KUNZMANN. 4562

M. Ss. Mitzkewitsch, *Störungen in der Entwicklung des Hühnerembryos als Folge der Hemmung der Funktion der embryonalen Schilddrüse durch Methylthiouracil*. Vff. spritzte 0,5—10 mg Methylthiouracil (I) in die Eier der weißen Leghorne am 7.—8. Tage der Inkubierung. Die Kontrollen erhielten RINGER-Lösung. Die mit I behandelten Eier blieben in der Entw. erheblich zurück. Die Schilddrüse war bei ihnen hypertrophiert u. hyperämisch. Es trat eine erhebliche Hemmung in der Entw. des Federkleides ein. Mit Hilfe von Tyroxin konnte die Wrkg. von I aufgehoben werden. Es handelt sich also nicht um eine direkte tox. Wrkg. von I. (Доклады Академии Наук СССР [Ber. Akad. Wiss. UdSSR] [N. S.] 58. 693—96. 1/11. 1947. Ssewerzow-Inst. für evol. Morphol. der Akad. der Wiss. der UdSSR.) DU MANS. 4562

L. W. Kruschinski und Ja. M. Kabak, *Die Änderung des Erregbarkeitsgrades des Nervensystems mit Hilfe von Methylthiouracil*. Vff. prüfen die spontane Aktivität der Ratten in Treträdern ohne u. mit Methylthiouracil (I). 25—30 mg I/Tag erweisen sich bei erwachsenen Tieren ohne Wirkung. Erst bei 50—100 mg I geht die spontane Aktivität der Ratten zurück. Die Injektion von Thyroxin regt die Aktivität der Tiere wieder stark an, ein Beweis dafür, daß die I-Wrkg. eine Folge der Herabsetzung der Funktion der Schilddrüse ist. (Доклады Академии Наук СССР [Ber. Akad. Wiss. UdSSR] [N. S.] 57. 733—36. 1/9. 1947.) DU MANS. 4562

Alvin Taugog, I. L. Chaikoff und D. D. Feller, *Der Mechanismus der Jodanreicherung durch die Schilddrüse: ihre Bindungskapazität für anorganisches Jod bei der normalen und Propylthiouracil-behandelten Ratte*. (Vgl. C. 1947. 1674.) Verss. an männlichen Ratten von 200 bis 300 g mit konstanter 0,3 γ J je g enthaltender Diät. Propylthiouracil (I) wurde in einer Konz. von 0,1 bis 0,15% der Diät beigemischt. 16tägige Fütterung mit I bewirkte Vervierfachung des Schilddrüsengew. u. Abnahme des Gesamt-J-Geh. von 35 bis 60 mg% auf 1 bis 2 mg%. Nach einer solchen I-Fütterungsperiode intraperitoneal injiziertes ^{131}J erscheint rasch in der kropfigen Schilddrüse. 30 Min. nach der Injektion sind 10% der Dosis (0,1 mg) in der Drüse ausschließlich als anorgan. J vorhanden. Von da an nimmt die Menge langsam wieder ab. N. Schilddrüsen nehmen das J rasch auf u. speichern es zunehmend vorwiegend als organ. gebundenes J. Vorbehandlung der Ratten nur durch eine Nacht mit I hebt die Fähigkeit der Schilddrüse, die zu dieser Zeit noch nicht vergrößert ist, J organ. gebunden zu speichern auf, unterbindet aber nicht die Speicherung als anorgan. J. Das Verh. Schilddrüsen-J-Konz.: Plasma-J-Konz. bei 16 Tage mit I gefütterten Ratten bleibt im Verlauf einiger Std. nach intraperitonealer Injektion einer Testdosis von 0,1 mg Jodid unabhängig von der absoluten Höhe konstant etwa 250 (sich rasch einstellendes Gleichgewicht). Das chem. u. physikal. Verh. des von den Kropfdrüsen gespeicherten anorgan. J spricht dafür, daß es als Jodid u. nicht als J_2 vorliegt. Eine lockere Bindung an Eiweiß wird diskutiert. (J. biol. Chemistry 171. 189—201. Nov. 1947. Berkeley, Calif., Univ., Med. School, Div. of Physiol.) JUNKMANN. 4562

M. Fontaine und J. Leloup, *Die Wirkung von Anti-Thyreoidea-Stoffen (Aminothiazol und Phenylthioharnstoff) auf die Cuprämie der poikilothermen Vertebraten*. Fischen u. Batrachiern wurden Anti-Thyreoidea-Stoffe injiziert. Nach Gaben von Aminothiazol oder Phenylthioharnstoff ist ein Absinken der Cuprämie zu beobachten, während Thyroxin-Injektionen sie zum Ansteigen bringen. (C. R. Séances Soc. Biol. Filiales 141. 148—49. Febr. 1947. Labor. de physiol. gén. du Museum.) STUBBE. 4562

J. Leloup, *Wirkung von Thyreostatics (Aminothiazol und Phenylthioharnstoff) auf die Cuprämie verschiedener Wirbeltiere*. Wiederholte Injektionen von Aminothiazol oder Phenylthioharnstoff bewirken bei Kaninchen, Karpfen, Aalen u. Fröschen eine Verminderung des Kupferblutspiegels. Thyroxingaben nach Beendigung dieser Vers. beschleunigen die Normalisierung. Vf. glaubt, daß die Schilddrüse maßgebend an der Konstanthaltung des Kupferblutspiegels beteiligt ist. (Bull. Soc. Chim. biol. 29. 582—95. Juli/Sept. 1947. Roscoff, Stat. et Museum, Labor. Physiol. gén.)

KIMMERLE. 4562

Jeanette S. McConnell, John W. Frost, Robert W. Wilbur und Edward Rose, *Behandlung von Thyreotoxikose mit Aminothiazol. Ergebnis von 23 Fällen*. In 12 von 23 Fällen mußte die Behandlung mit Aminothiazol (I) wegen tox. oder sensitiver Erscheinungen unterbrochen werden. 3 Patienten wurden mit I erfolgreich für die Thyreoidektomie vorbehandelt. I scheint gegenüber den Thiouracilverb. keinen Vorteil bei der Behandlung von Thyreotoxikose zu besitzen. Tox. u. sensitive Nebenwrkgg. halten von der klin. Anwendung ab. (J. clin. Endocrinol. 7. 812—19. Dez. 1947. Philadelphia, Pa., Hosp. of Univ. of Pennsylvania, Dep. of Surgery.)

KUNZMANN. 4562

Charles Rivière, Gabriel Gautron und Maurice Thély, *Bestimmung von Gesamtjod sowie von Thyroxin-Jod in Extrakten der Schilddrüse und in den auf synthetischem Wege jodierten Proteinen*. Bei vergleichender Prüfung der für die chem. Best. eines Schilddrüsenextraktes vorliegenden Meth. kamen Vff. zu dem Ergebnis, daß zur Trennung von Thyroxin (I) u. Dijodtyrosin (II) sich die Meth. von HARRINGTON, die auf der Ausfällung von I bei pH 4,5 beruht, am besten eignet. Die Best. von I u. II in den erhaltenen Fraktionen geschieht durch eine volumetr. Mikrometh. zur Best. von J nach Zerstörung der organ. Substanzen. Die bisherige Veraschungsmeth. der Wahl (CODEX-Meth.) ergibt Verluste an J, die in dem C-haltigen Rückstand hartnäckig verbleiben. Die von DELÉPINE eingeführte Meth. unter Verwendung von K-Manganat ergibt gegenüber K-Nitrat oder K-Permanganat die besten Werte. (Bull. Soc. Chim. biol. 29. 596—600. Juli/Sept. 1947.)

BAERTICH. 4562

Charles Rivière, Gabriel Gautron und Maurice Thély, *Chromatographie und synthetische Jodierung von Thyreoglobulin*. (Vgl. vorst. Ref.) Während sich das Thyreoglobulin (I) den üblichen Reagentien der Proteine gegenüber als einheitlicher Körper erweist, konnten Vff. durch chromatograph. Analyse I in mehrere J-haltige Fraktionen desselben Globulingrundkörpers zerlegen. Als Adsorbens wurde Al-Oxyd mit wenig Kieselgur verwendet. Die Einführung von J in das I führt zu Verb., in denen das Thyroxin-J in einem konstanten Verhältnis zu dem Tyrosin-J steht. (Bull. Soc. Chim. biol. 29. 600—06. Juli/Sept. 1947.)

BAERTICH. 4562

Viktors Kalniņš und Herta Ledina, *Die Wirkung des Epithelkörperchenhormons auf Zähne und Knochen normaler und skorbutischer Meerschweinchen*. (Upsala Läkarefören. Förh. 52. 235—67. 1947. Staatl. Univ. Lettlands, Zahnärztl. Inst., Abt. für therap. Stomatol.)

BROSEMANN. 4563

H. Begtrup und E. Tage-Hansen, *Untersuchungen des Plasmaprothrombins nach Pankreatektomie*. Durch Unters. des Plasmaprothrombins nach Pankreatektomien bei Hunden ergibt sich, daß das Pankreas zur Bldg. von Prothrombin nicht benötigt wird. Es kommt dadurch zwar zu einem Absinken des Prothrombinspiegels im Blut, aber dieses ist wahrscheinlich auf eine Verringerung der Prothrombinkapazität der Leber zurückzuführen. (Acta physiol. scand. 14. 189—94. 30/9. 1947. Kopenhagen, Univ., Biochem. Inst.)

KIMMERLE. 4564

J. A. V. Butler, E. C. Dodds, D. M. P. Phillips und J. M. L. Stephen, *Die Wirkung proteolytischer Enzyme auf Insulin*. Trypsin übt auf Insulin (I) keine Wrkg. aus. Durch Pepsin wird I bei pH 2 an 10 Peptidbindungen gespalten, so daß Bruchstücke mit einem Mol.-Gew. von etwa 860 entstehen. Chymotrypsin spaltet in der ersten Phase eine oder zwei endständige Aminosäuregruppen ab u. zerlegt in der zweiten Stufe das Mol. an 4 oder 5 Peptidbindungen. (Biochem. J. 41. XXIII. 1947. London, Middlesex Hosp., Med. School.)

LOCH. 4564

Walter Landauer, *Verstärker-Wirkung von Nebennierenextrakt auf die durch Insulin bewirkte Mißbildung bei der Entwicklung von Kücken*. Frühere Vers. des Vf. (J. exp. Zoology 105. [1947.] 145; 98. [1945.] 65) wie auch vorliegende an ca. 3400 Eiern (weiße Leghornhühner) zeigten Mißbldgg. wie Runzeln (bei früher Injektion) oder bei Injektion von Insulin nach 120 Std. bebrüten: kleine Extremitäten, Schnabelmißbldgg. etc. Analoge Injektion mit Nebennierenextrakt bewirkte starke Wachstumsverzögerung ohne Mißbildungen. Bei gleichzeitiger Injektion beider zeigte sich eine Erhöhung der Mißbildungshäufigkeit. Epinephrin war ohne Wirkung. Hinsichtlich der Genese von Mißbldgg. im frühen Embryonalstadium zeigen also Insulin u. Nebennierenextrakt

nicht antagonist. Wrkg. wie in den spät- oder postembryonalen Perioden, wenn das endokrine Syst. des Organismus funktioniert. (Endocrinology. 41. 489—93. Dez. 1947. Storrs, Conn., Univ. of Connecticut, Agric. Exp. Station.) DU MONT. 4564

André Choay und Henri Choay, *Verlängerung der Insulinwirkung durch Zusatz von Polyvinylpyrrolidon*. Vff. stellten fest, daß ein Zusatz von Polyvinylpyrrolidon (I), in Deutschland unter dem Namen *Kollidon* bekannt, die *Insulin* (II)-Wrkg. wesentlich verstärkt. Durch Verss. an Kaninchen, Hunden u. Menschen wird gezeigt, daß ein Zusatz von 25% I zur 20 E. II/cm³ enthaltenden II-Lsg. die II-Wrkg. nicht nur verlängert — die Glykämie wird bei Diabetikern im 12 Std.-Bereich wesentlich herabgesetzt —, sondern auch verstärkt wird: Glucoseausscheidung 7 g/24 Std. gegenüber 14,1 g/24 Std. bei einfacher II-Behandlung. — Die Lsg. selbst ist gut haltbar, zeigt bei 0° keine Ausflockungen u. läßt sich leicht sterilisieren. (Ann. pharmac. franç. 5. 420—29. Juli/Aug. 1947.) H. P. FIEDLER. 4564

C. Lombroso und S. Bocchiotti, *Die Wirkung von Pankreaspräparaten (Lipocain, lipodiätischer Faktor) auf den Fettgehalt der Leber eines pankreatektomierten Hundes*. Die Leber eines pankreatektomierten Hundes wird als Brei der asept. Autolyse unterworfen. Ohne Zusatz bleibt ihr Lipoidgeh. prakt. unverändert. Er geht dagegen stark zurück, wenn dem Brei Pankreasextrakt, ein lipodiät. Faktor oder der nach DRAGSTEDT gewonnene lipotrope Faktor „Lipocain“ zugesetzt wird, letzterer muß allerdings in 20—50facher Menge zugegeben werden. Eine Verbrennung der Fette oder weitgehender Abbau liegt nicht vor, vielmehr scheint es sich darum zu handeln, daß die Fettstoffe diffundierbar werden u. dadurch aus der Leber herausgelangen können. (Atti Accad. naz. Lincei, Rend., Cl. Sci. fisiche, mat. natur. [8] 3. 641—44. Nov./Dez. 1947. Genua, Univ., Physiol. Inst.) R. K. MÜLLER. 4564

C. Lombroso und S. Bocchiotti, *Veränderungen der Doppelbindungen der in der Leber des pankreatektomierten Hundes enthaltenen Fette während aseptischer Autolyse in Gegenwart oder Abwesenheit lipodiätischer Faktoren*. (Vgl. vorst. Ref.) Vff. überprüfen die Annahme, daß das unterschiedliche Verh. der Fette im Leberbrei von n. u. von pankreatektomierten Hunden bei asept. Autolyse auf einer Dehydrierung der gesätt. Lipoide unter der Einw. der Pankreassekretion beruht. In Vgl.-Verss. werden Hunde vor der Unters. des Leberbreis reichlich mit Rinderfett gefüttert. Es wird jedoch in beiden Fällen eine Zunahme der Doppelbindungen des Leberfettes festgestellt. Die lipodiät. Faktoren stehen demnach in keinem Zusammenhang mit der Dehydrierungswrkg., die nicht an eine endokrine Funktion des Pankreas gebunden ist. (Atti Accad. naz. Lincei, Rend., Cl. Sci. fisiche, mat. natur. [8] 3. 644—48. Nov./Dez. 1947.) R. K. MÜLLER. 4564

C. Lombroso und S. Bocchiotti, *Die Wirkung von Malonsäure und Monojodessigsäure und des Phloridzins auf lipodiätische Faktoren*. (Vgl. vorst. Ref.) Phloridzin zeigt keine Wrkg. gegenüber der Lipodiärese in Leberbrei von einem Hund mit künstlichem Diabetes (durch Pankreasextirpation, Alloxan oder Eidotter mit 1% NaF). Dagegen ist in Ggw. von Malonsäure oder CH₂JCOOH im Fettsäuregeh. der Leber keine Veränderung zu beobachten, diese Säuren hemmen also die Wrkg. der lipodiät. Faktoren vollständig. (Atti Accad. naz. Lincei, Rend., Cl. Sci. fisiche, mat. natur. [8] 3. 649—51. Nov./Dez. 1947.) R. K. MÜLLER. 4564

Charles H. Hiles, *Auswirkung der durch Insulinschocktherapie erzeugten Hypoglykämie auf die Magensekretion*. Insulinschocktherapie bei Schizophrenie führte in fünf Fällen zu einem Ansteigen der Magensäure während der Hypoglykämieperiode. Gastrointestinale Unterss. sollen der Schocktherapie vorausgehen, um die Magensekretion ausgleichen oder um ihr begegnen zu können. (Amer. J. med. Sci. 214. 667—72. Dez. 1947. Wheeling, W. Va.) KUNZMANN. 4564

H. Roux, M. Recordier und Y. Teyssie, *Über den hypoglykämischen Effekt des freien Aneurins und seines Pyrophosphorsäureesters bei Diabetikern*. Vorläufige Verss. ergaben, daß die Wrkg. von Aneurin bei Diabetikern ohne Einfl. auf den Blutzuckerwert ist, durch seinen Pyrophosphorsäureester verstärkt wird. Der Ester wird in Mengen von 500 mg oral verabreicht. Die Senkungswerte lagen zwischen 11 u. 66%. (C. R. Séances Soc. Biol. Filiales 141. 1070—71. Okt. 1947. Marseille, Fac. de méd. et de pharm., Labor. de phys.) BAERTICH. 4564

Bernardo A. Houssay, *Der experimentelle Diabetes*. Diabetes wird durch Schädigung der β -Zellen der LANGERHANS-Inseln hervorgerufen. Dieser kann durch dauernde oder sehr häufige Hyperglykämie verursacht werden, worauf die β -Zellen mit Hypersekretion antworten, sich dann erschöpfen u. endlich geschädigt werden. Von seiten der Hypophyse kann zunächst auch eine Hyperglykämie ausgelöst werden, wozu noch eine tox. Wrkg. auf viele Zellen, z. B. der Leber (fettige Degeneration), aber auch der Inselzellen, kommt. Auch die Schilddrüse wirkt erst hyperglykäm. u. dann tox. durch

eine zu große Ausschüttung ihres Hormons. Durch *Alloxan* läßt sich Diabetes hervorgerufen, das nur die β -Zellen zerstört. Diabetes kann also prim. oder sek. Natur sein, je nachdem, ob das Agens sich direkt gegen die β -Zellen richtet oder Hyperglykämie erzeugt u. dadurch die β -Zellen affektieren. (J. de Physiol. 39. 249—61. 1947. Buenos-Aires, Inst. de Biol. et Méd. exp.) LOCH. 4564

Emil Abderhalden, Alloxandiabetes. (Vgl. C. 1947. E. 756.) Zusammenfassende Arbeit über die Wirkungsweise des *Alloxans* bei der Hervorrufung von Diabetes. — Über 80 Literaturangaben. (Z. Vitamin-, Hormon- u. Fermentforsch. [Wien] 1. 191—98. 1/8. 1947. Zürich.) LOCH. 4564

Jean La Barre und Jacques Hanquinet, Die Wirkung von Alloxan auf die Glykämie bei Hunden mit entartetem Pankreas als Folge der Abschnürung der Ausführungsgänge. Vff. konnten die Angaben von WALPOLE u. INNES (Brit. J. Pharmacol. Chemotherapy 1. [1946.] 174), bei denen die diabetogene Wrkg. von *Alloxan* an Kaninchen durch eine vorausgehende Unterbindung der exokrinen Funktion des Pankreas bedingt wäre, an Hunden mit entartetem Pankreas nicht bestätigen. (Bull. Soc. Chim. biol. 29. 804. Juli/Sept. 1947. Brüssel, Univ., Labor. de Pharmacodynam. et Thérap.)

BAERTICH. 4564

R. Weyeneth, Über den diagnostischen Wert der Wohlgemuthschen Reaktion zur Erkennung der akuten Pankreatitis. Die WOHLGEMUTHSche Rk. soll zweckmäßig nur im Zusammenhang mit dem gesamten klin. Bilde angewendet werden, da sie ca. 20% Versager zeigt. (Schweiz. med. Wschr. 77. 552—54. 24/5. 1947. Genf.)

GERDA SCHULZE. 4564

Lester M. Morrison, Die Diagnose von Pankreaskrankheiten durch Enzymteste. Zur Diagnose von Pankreaserkrankungen werden an Duodenalsekreten von n. Patienten, von Patienten mit „funktionellen“ oder nichtorgan. Erkrankungen des oberen Verdauungstraktes u. von solchen mit organ. Krankheiten des Pankreas, des Gallentraktes, des Magens oder des Duodenums über 1000 Pankreasenzymteste nach FREE u. MYERS (J. Lab. clin. Med. 28. [1943.] 1387) durch Best. von *Amylase*, *Proteinase* u. *Lipase* durchgeführt. Einzelheiten der Versuchsergebnisse u. der Methodik vgl. Original. Vf. betont den diagnost. Wert der Meth. zur Erkennung von beginnenden u. ausgedehnten Erkrankungen des Pankreas, wie Krebs oder Cirrhose mit Lithiasis. (J. Lab. clin. Med. 32. 1107—14. Sept. 1947. Los Angeles, Calif.) SCHORMÜLLER. 4564

Saul Caspe, Benjamin Davidson und Joseph Truhlar, Kreatinurie bei Diabetikern und Beurteilung von Methoden zur Bestimmung des Gesamtkreatinins. Kreatinurie wurde bei allen gerade zufällig vorhandenen 42 Diabetikern beider Geschlechter gefunden. Bei der Best. des Gesamtkreatinins scheint die Modifikation von ALBANESE eine deutliche Abweichung gegenüber der Meth. von FOLIN zu geben. (Science [New York] 106. 371—72. 17/10. 1947. New York, Good Samaritan Dispensary and Labor. of Ind. Hyg.)

KANITZ. 4564

H. Biswas, B. Mukerji und N. K. Iyengar, Bestimmung von Globulin-Insulinpräparaten. Vff. testeten eine Anzahl von Globulin (I)-Insulin (II)-Präpp. nach der Meth. von REINER u. Mitarbeitern (Proc. Soc. exp. Biol. Med. 40. [1939.] 171). Die durchschnittliche hypoglykäm. Wrkg. von I—II in 7 Std. entspricht annähernd der von n. II, wenn dieses in 2 Dosen in 5std. Abstand gegeben wird. Der hypoglykäm. Effekt von I—II setzt früh ein u. besteht noch nach 5 Std., während die Wrkg. von n. II zu diesem Zeitpunkt nahezu verschwunden ist. (Current Sci. 16. 352—53. Nov. 1947. Calcutta, Central Drugs Labor.)

K. MAIER. 4564

Ulf Borell und Åke Örström, Über die Funktion der Zirbeldrüse. Vff. haben an Ratten verschied. Alters mit radioakt. P den Phosphorumsatz der Zirbeldrüse untersucht u. Vgl. angestellt mit dem der Adeno- (I) u. Neurohypophyse (II), des Tubercinereum (III) u. des Kleinhirns (IV). Die Aktivität in diesen Organen ist, mit Ausnahme in IV, am geringsten in den ersten 10 Lebenswochen, steigt dann im fortpflanzungsfähigen Alter auf einen konstanten Wert an u. wächst im Greisenalter (mit Ausnahme in II) weiter an; die Aktivität in IV ändert sich nicht. Von 42 untersuchten Organen u. Gehirnteilen fällt der Phosphatumsatz lediglich in den Ovarien bei epiphysektomierten Tieren auf einen statist. feststellbaren Wert ab; ein beträchtlicher Anstieg wurde gefunden bei ♀ Tieren in I, II u. III. Nach Kastration wurde ein Anstieg des P-Umsatzes in Zirbeldrüse u. I gefunden, der bes. ausgeprägt ist bei Weibchen. Die Ergebnisse zeigen, daß die Zirbeldrüse einen direkten oder indirekten Einfl., bes. auf die Ovarien, ausübt. Es scheint ein ähnlicher reziproker Effekt zwischen Ovar u. Epiphyse vorzuliegen wie zwischen I u. Ovarien. (Acta physiol. scand. 13. 62—71. 1947. Stockholm, Wenner-Gren's Inst. u. Clinic for Gynecol. and Obstetrics Karolinska Sjukhuset, B. A. Hjorth's Dep. for Metabolic Res.)

GOEBEL. 4565

L. Thieblot, Naudascher und Le Bars, *Veränderungen der Epiphysenstruktur nach wiederholter Injektion von Sexualhormonen*. Es werden histolog. Unterss. der Epiphysen bei jungen n. u. kastrierten Ratten durchgeführt. Es konnte beobachtet werden, daß in beiden Fällen durch die wiederholte Verabreichung von entsprechenden Sexualhormonen eine Beschleunigung der n. Evolution der Drüse zustande kommt. (Ann. d'Endocrinol. 8. 469—72. 1947. École des Hautes Études, École Vétérin. d'Alfort, Labor. d'Études Sexolog.) KIMMERLE. 4565

Nils Emmelin und Erik Palm, *Der Histamingehalt des Kammerwassers während der intravenösen Injektion von Histamin*. Bericht über Verss. an Katzen, die Histamin (I) in steigenden Dosen, von 0,5—2 γ /kg Körpergew./Min. beginnend, intravenös erhalten hatten. Es zeigte sich eine Erhöhung des I-Geh. im Kammerwasser des Auges. (Acta ophthalmol. [Copenhagen] 25. 439—41. 1947. Lund, Ophthalmic Clin. and Physiolog. Inst.) R. KÖNIG. 4569

J. Driessens und Y. Vendeville, *Schädigung und Verzögerung der Vernarbung experimenteller Wunden beim Kaninchen durch wiederholte subcutane Injektionen von Histamin*. Die wiederholte Verabreichung von 10 γ Histamin, zweimal täglich, führte bei 5 Kaninchen mit experimentellen Wunden am Rücken zu einer Störung u. Verzögerung des Vernarbungsprozesses. Die Ursache wird auf vasodilator. u. anaphylactoide Erscheinungen zurückgeführt. (C. R. Séances Soc. Biol. Filiales 141. 1223—24. Dez. 1947. Lille, Fac. de méd., Labor. d'anatom. pathol.) KUNZMANN. 4569

François Moutier, *Kann die Histamintherapie einen gastrointestinalen Ulcus hervorrufen?* 2 Fälle mit Nervenentzündung, einer mit Heuschnupfen, erhielten Injektionen von 0,1 mg Histamin (I). Nach 2—4 Injektionen traten in allen Fällen heftige Schmerzen auf, es konnte röntgenolog. ein Ulcus nachgewiesen werden. Vf. vergleicht das Auftreten von Ulcus bei diesen Patienten mit dem experimentellen Ulcus, der bei Tierverss. durch Inclusion von mit I getränktem Bienenwachs hervorgerufen werden konnte. (Arch. Maladies Appareil digestif Maladies Nutrit. 36. 607—10. Nov./Dez. 1947.) DOSSMANN. 4569

Floyd C. McIntire, L. W. Roth und J. L. Shaw, *Reinigung von Histamin zur biologischen Prüfung*. Vf. berichten über eine neue Reinigungsmeth. für Histamin (I). Der wss. I-haltige Gewebsextrakt wird mit n-Butanol extrahiert, wobei sich bei hohem p_H (12,5—13) u. durch Zugabe wasserlösl. Salze (Na_2SO_4 u. $Na_3PO_4 \cdot H_2O$) die Verteilung des I zwischen H_2O u. Butanol stark zugunsten des Butanols verschiebt. I wird anschließend durch Baumwolle, die mit Na-Acetat u. Bernsteinsäureanhydrid in Eisessig vorbehandelt ist, abgefangen. Aus der Baumwolle wird es durch kleine Mengen von 0,4nHCl eluiert, das Eluat mit NaOH neutralisiert u. als isoton. Lsg. für biol. Zwecke verwendet. Die Meth. ergibt 77,4% des originalen Gesamt-I, bei zweimaliger Butanolextraktion kann die Ausbeute auf 95% gesteigert werden. (J. biol. Chemistry 170. 537—44. Okt. 1947. North Chicago, Abbott Res. Labors., Dep. of Biochem. and Pharmacol.) STEGEMANN. 4569

R. Coujard, *Über eine Methode des histochemischen Nachweises histaminergischer Nerven*. Histochem. Nachweis von Histamin mit einer Hg (II)-Nitratlsg., die unter Auftreten von nitrosen Gasen zu metall. Hg unter Bldg. eines Hg-Spiegels red. wird. Histidin u. Pilocarpin geben Fällungen, aber keinen Hg-Spiegel. (C. R. Séances Soc. Biol. Filiales 141. 611—13. Juni 1947.) LANGECKER. 4569

Grace M. Roth und Walter F. Kvale, *Weitere Untersuchungen über den Histamintest auf Phäochromocytoma*. An 200 Patienten mit Hypertension u. 5 anderen Patienten mit anderen klin. Erscheinungen wurde der Histamintest ausgeführt, ohne daß unangenehme Wrkgg. auftraten. Bei vier Fällen von Phäochromocytom bewirkten Histamininjektionen die gleiche „Attacke“, an der die Patienten litten. Der Histamintest ist nicht gefährlich. (J. Lab. clin. Med. 32. 1510. Dez. 1947. Rochester, Minn.) KUNZMANN. 4569

Ed. Frommel, A. Bischler und V. Bischler, *Beiträge zur Untersuchung eines Depot-Acetylcholins*. In Unterss. über die Wirksamkeit der Ölsäure u. stearinsäuren Salze des Acetylcholins (I) zeigt sich, daß beide sowohl in wss. wie in ölig. Lsg. keine längere u. quantitativ andere Wrkg. haben als I-Hydrochlorid in wss. Lösung. Öl ist also als Vehikelsubstanz nicht instande, eine protrahierte Wrkg. hervorzurufen, obwohl es sich (im Gegensatz zum Hydrochlorid) um fettlösliche Salze des I handelt. (Schweiz. med. Wschr. 77. 378—81. 29/3. 1947. Genève, Univ., Inst. de Pharmacol.) KRONEBERG. 4569

L. Boulet und M. A. Boulet, *Wirkung von Acetylcholin auf das Herz und den Vagus des unter Barymeinwirkung stehenden Tieres*. $BaCl_2$ (II) vermindert die Empfindlichkeit des Frosherzens gegen Acetylcholin (I). Beim Hunde stellt I die durch Ba-Wrkg. verloren gegangene Empfindlichkeit wieder her. Am nacheinander mit I u. II intra-

venös behandelten Hund gibt eine starke Dosis *KCl* dem Vagus seine Hemmwirkg. zurück. (C. R. Séances Soc. Biol. Filiales 141. 1226—27. Dez. 1947. Lille, Fac. de méd., Labor. de physiol.) KUNZMANN. 4569

Inderjit Singh und Sunita Inderjit Singh, *Die Art der Einwirkung von Acetylcholin auf glatte Muskulatur*. Es war vermutet, daß ein Weg, auf dem Pharmaca z. B. auf Muskeln einwirken können, darin besteht, daß sie die Permeabilität der Membran erhöhen u. dadurch das Eindringen von Ionen in die Zelle ermöglichen. Beim Froschmagen entstehen bei einer K^+ -Konz., die eben eine schwache Kontraktion hervorruft, auf Zusatz von *Acetylcholin* keine Zuckungen, sondern eine ton. Kontraktion; ähnlich tritt bei *Mytilusmuskulatur* bei einer Ba^{++} -Konz. der umgebenden Fl., die noch keine Kontraktion bewirkt, durch Adrenalin, *Acetylcholin*, elektr. Strom, durch Schlag eine Kontraktion auf. (Current Sci. 16. 159. Mai 1947. Karachi, Dow Med. Coll., Physiol. Labor.) LOHMANN. 4569

C. Jelleff Carr und Frederick K. Bell, *Die Pharmakologie einer neuen Reihe Cholin-salze*. Acetyl-, Benzoyl-, Furoyl-, Thenoyl-, Nicotinyln-, Acetyl- β -methylcholin u. Cholin selbst wurden in ihre Perchlorate übergeführt. Diese Verb. sind beständige, nicht hygroskop., krist. Salze mit scharfem Schmelzpunkt. Die blutdrucksenkende Wrkg. dieser Verb. (in äquimolekularen Konz.) wurde mit der des *Acetylcholinchlorids*, -bromids u. des *Cholinchlorids* verglichen. Dabei wurde gefunden, daß die blutdrucksenkende Wrkg. der Furoyl-, Thenoyl-, Benzoyl- u. Nicotinylnverb. nur $\frac{1}{5000}$ der Wrkg. des *Acetylcholinchlorids* (relative Wrkg. gleich 1 gesetzt) ausmacht. Die inaktivierende Wrkg. der Cholinesterase ist bei der Furoyl-, Thenoyl- u. Benzoylnverb. nicht festzustellen, was von theoret. Interesse ist u. die Wichtigkeit einer spezif. Gruppierung in dieser Verbindungsklasse aufzeigt. Am isolierten uterinen Muskelstreifen der Ratte wurde gefunden, daß *Acetylcholinperchlorat* in äquimolekularer Konz. in der Wrkg. dem *Acetylcholinchlorid* nicht nachsteht. Die Furoyl-, Thenoyl- u. Benzoylperchlorate besitzen ungefähr nur $\frac{1}{10}$ der Wirksamkeit des *Acetylcholinchlorids*. *Cholinperchlorat* gleicht dem *Cholinchlorid*, ist jedoch schwächer als das *Cholinperchloratnitrat*. *Chloracetylcholinperchlorat* ist $\frac{1}{100}$ so stark wie *Acetylcholinchlorid*. (J. Pharmacol. exp. Therapeut. 91. 169—73. Okt. 1947. Baltimore, Md., Univ.) PÖHLS. 4569

R. E. Shipley und O. M. Helmer, *Die Rolle der Nieren bei der Modifizierung der Reaktion auf das „Dauer-Pressor Prinzip“*. Bei Unterdruck im Gefäßsystem oder bei Blutungen scheiden die Nieren eine Pressor-Substanz (I) aus. Im Gegensatz zu anderen biol. I wirkt sie lange Zeit auf die Aufrechterhaltung des Druckes ein, wenn sie Katzen intravenös injiziert wird, denen die Nieren entfernt worden waren. Dieser Effekt tritt nicht regelmäßig auf. Unters. an Katzen ergaben, daß die Nieren unter n. Verh. einen Hemmstoff gegenüber dem Pressorfaktor ausscheiden. Nach der Entfernung der Nieren bleibt dieser Stoff zunächst noch im Körper, nimmt aber ab. Er wird ausgeschaltet durch wiederholtes Injizieren von Plasma, das das „Dauer-Element“ enthält. (Amer. J. Physiol. 151. 606—11. 1/12. 1947. Indianapolis, Ind., General Hosp., Labor. for Clin. Res.) LÜPNITZ. 4569

Jan Asplund, *Einige vorläufige Versuche in Zusammenhang mit der Wirkung von Prostaglandin auf Uterus und Tuben in vivo*. Sperma u. das in ihm enthaltene *Prostaglandin* haben eine stimulierende Wrkg. auf die Uterusmuskulatur in vivo; gleichzeitig wurde ein deutliches Absinken des Tonus in der abdominalen Tubenmündung beobachtet. Beide Effekte sollen von Einfl. auf den Transport von Spermatozoen sein. (Acta physiol. scand. 13. 109—14. 1947. Stockholm, Gynaecol. Clinic of the Karolinska Sjukhuset.) GOEBEL. 4569

Georges Ungar, *Biochemische und physiologische Untersuchungen über zwei von der Milz erzeugte wirksame Stoffe*. Nach Verss. von UNGAR (Endocrinology 37. [1945.] 329) vermag die Milz unter dem Einfl. der Hypophyse u. der Nebennierenrinde einen wirksamen Stoff in den Kreislauf zu bringen, der krist. Splenin oder *Splenin A* (I) genannt wird u. aus der Milz extrahiert werden kann. Enzymat. Gewinnung von I in vitro: Man versetzt eine 1%ig. l-Ascorbinsäurelsg. (gepuffert bei pH 8) mit der äquivalenten Menge mit Aceton gefälltem Pulver von Ochsen-, Pferde- oder Hammelmilz u. hält die Mischung viele Tage bei 37—38°. Anfangs steigt die in der Mischung entstandene Menge I logarithm. an, um am 20. Tage jäh abzufallen. I entsteht nicht, wenn die Milzsuspension gekocht wird oder kein O_2 anwesend ist. — Darst. von I: Man extrahiert die Mischung nach 20tägiger Incubation mit Chlf. bei niedriger Temp., wobei die Temp. der wss. Phase unter 50° liegen muß, schüttelt die etwas eingeengte Chlf.-Lsg. mehrmals mit $NaHCO_3$ - u. Na_2CO_3 -Lsg., bringt die wss. Phase mit H_2SO_4 auf pH 4,7, extrahiert die saure Lsg. nach 24 Std. mit Chlf. u. reinigt den Abdampfrückstand mehrmals mit $PAe.$, CH_3OH u. Aceton. Das erhaltene I ist ein in W., A.,

Ae., Chlf., schwerem PAe. u. Bzl. lösl., in leichtem PAe. u. kaltem Aceton unlösl. weißes Pulver, F. 40—42°. In wss. Lsg. zersetzt sich I. Nach Mol.-Gew. 331 u. der Elementaranalyse kommt dem I die Formel C₁₈H₁₀O₆ am nächsten. Wahrscheinlich besteht I aus einer langen, aliphat. Kette, in der 2 Atome O eine Lactonfunktion u. die anderen 3 O-Atome eine Esterbindung aufweisen. — *Splenin B (II)*. Es ist vermutlich ident. mit dem von TROLAND u. LEE (J. Amer. med. Assoc. 111. [1938.] 221) beschriebenen Thrombocytopen. Es bildet sich bei der Einw. von Milz in vitro auf Meerschweinchenfutter in der Stärkefraktion. Unter denselben Voraussetzungen liefert Glykogen eine noch bessere Ausbeute. Die Darst. von II entspricht der von I, wobei man statt von Ascorbinsäure von Glykogen ausgeht. Die in der Mischung entstandene Menge II erreicht nach 13 Tagen ihren Höchstwert. Die chem. Eigg. von II sind wenig bekannt. Es ist in Aceton lösl. u. hat keine Säureeigg., zum Unterschied von I. I findet sich nur in der Milz, aus der es in das Blut übertreten kann. II entsteht aus Glykogen in der Milz u. im Knochenmark u. ist unter n. Bedingungen im Blut nicht nachweisbar. I u. II haben entgegengesetzte pharmakol. Wrkgg. auf die Blutungszeit, die Capillarpermeabilität u. die Hämolyse. Ihre Grundwrkg. ist wahrscheinlich die, die sie auf die Verb. zwischen der Protease u. der Antiprotease des Blutes ausüben. Die Entstehung dieser die Inaktivierung der Diastase herbeiführenden Verb. wird durch I beschleunigt, durch II verzögert. Wenn II im Überschuß erzeugt wird u. in den Kreislauf übergeht, wirkt es wahrscheinlich beim Mechanismus gewisser patholog. Zustände, wie Purpura u. hämolyt. Icterus, mit. I, das unter dem Einfl. der Hypophyse u. der Nebennierenrinde frei werden kann, spielt eine Rolle im Laufe des Syndroms allg. Adaptation, wobei es wahrscheinlich die Neutralisation der unter dem Einfl. verschied. Aggressionen freigemachten Protease beschleunigt u. so das Capillärendothel schützt. (J. de Physiol. 39. 219—48. 1947. London, Hosp. Med. School.) WESLY. 4569

Leonard Karel und Raymond E. Weston, *Der Stickstoffgehalt von Schenkel-Arterien- und Venen-Blut anästhesierter Hunde, die durch langdauerndes Einatmen von 99,6%igem Sauerstoff stickstoffarm gemacht waren*. Der im Blut gelöste Stickstoff ist von großem Einfl. auf die Ausbildg. der Höhenkrankheit u. der Luftembolie. Hier werden an Bastardhunden von 8—21 kg Körpergew. nach intravenöser Verabreichung von 25 mg Na-Pentobarbital/kg entsprechende Verss. durchgeführt. Die Einatmung des 99,6%ig. Sauerstoffs erfolgte über eine in die Luftröhre eingeschobene Kanüle, wobei unter Benutzung eines Ausatmungsventils der Totraum möglichst klein gehalten wurde. Die Blutentnahme wurde unter Zusatz von Heparin nach 0, 10, 20, 30, 40, 60, 180, 300 u. 360 Min. vorgenommen. Blutüberfüllung u. Oedem in der Lunge ließen sich durch gelegentliche Umlagerung der Tiere vermeiden. Der im Blut gelöste Stickstoff wurde nach EDWARDS u. Mitarbeitern (C. 1946. I. 2285) bestimmt. Für die Stickstoffgehh. des arteriellen Blutes konnten folgende Durchschnittswerte ermittelt werden: 1,11, 0,28, 0,25, 0,22, 0,21, 0,21, 0,19, 0,16, 0,14 u. 0,12 Vol.-%. Die Daten für das venöse Blut lagen durchwegs höher: 1,12, 0,45, 0,39, 0,34, 0,31, 0,27, 0,24, 0,20, 0,19 u. 0,15 Vol.-%. Zwischen den beiden Reihen der Werte besteht folgende Beziehung: N₂-Geh. des arteriellen Blutes = c — c²/a (c = N₂-Geh. des venösen Blutes zur Zeit der Messung; a = N₂-Geh. des venösen Blutes bei Versuchsbeginn). (Amer. J. Physiol. 151. 71—79. 1/11. 1947. Edgewood Arsenal, Md., Med. Div., Toxicol. Sect.)

ZOFFF. 4572

P.-H. Rossier und K. Wiesinger, *Lungenfunktion und Säure-Basen-Gleichgewicht des Blutes*. Vff. bestimmt, hauptsächlich bei Patienten mit chron. Nephritis, deren Nieren keine Regulationswrkgg. auf das Säure-Basengleichgew. des Körpers mehr ausüben können, im arteriellen Blut den p_H-Wert, CO₂-Vol.-%, CO₂-Spannung u. O₂-Sättigung in Prozent neben Spirometer- u. Lungenfunktionswerten (Min., Vol., Totraum u. ä.). Bei Säure- oder Basenbelastung versucht der menschliche Organismus zuerst, den n. p_H-Wert auf Kosten der Atmung zu erhalten. Später erfolgt eine Kompromißlg. unter Einstellung eines neuen Gleichgew. mit verändertem p_H-Wert. Auf Grund der erhaltenen Werte wird je nach Lage der Fälle von kompensierter u. dekompensierter Acidose bzw. Alkalose gesprochen. (Schweiz. med. Wschr. 77. 55—57. 11/1. 1947. Zürich, Univ., med. Poliklinik.) MEINER. 4572

S. Rodbard, *Beziehungen zwischen Körpertemperatur und Blutzucker bei Kücken*. Vf. fand eine direkte Beziehung zwischen Körpertemp. u. Blutzucker (bestimmt nach SOMOGYI). Die Vers.-Tiere wurden Temp. zwischen 44° u. 22° ausgesetzt u. von je 5 zu 5° Temp.-Änderung der Blutzucker gemessen. In der 1. Vers.-Reihe wurden die Tiere zuerst erwärmt u. dann abgekühlt, in der 2. umgekehrt. Beim Abkühlen sanken die Blutzuckerwerte ab bis auf 107 mg%, beim Erwärmen nahmen sie zu bis auf 209 mg% (durchschnittlicher Normalwert 170 mg%). (Amer. J. Physiol. 150. 67—69. 1/7. 1947. Chicago, Ill., Michael Reese Hosp.) FUHRMANN. 4572

R. Wolff, *Über die Adenosintriphosphorsäure im Blut des Kaninchens*. Die Best.-Meth. der Adenosintriphosphorsäure (ATP) im Blut durch Hydrolyse des Filtrates nach der Trichloressigsäure-Fällung innerhalb 7 Min. ergibt durch das Vorhandensein P-haltiger Verbb. falsche Ergebnisse. Der mittlere Geh. an ATP im Gesamtblut des Kaninchens beträgt 3,73 mg P/100, der mittlere Geh. an anorgan. P liegt bei 2,78 mg auf 100 cm³ Blut, der entsprechende Wert ist für die Erythrocyten 9,03 mg/100 cm³. (C. R. Séances Soc. Biol. Filiales. 141. 665—67. Juni 1947.) BAERTICH. 4572

David H. Brown, Edward L. Bennett, George Holzman und Carl Niemann, *Eine Untersuchung über die Isolierung einer Blutgruppe A-spezifischen Substanz aus Schweinemagen-Mucin des Handels und über die Abtrennung von A-Substanz aus anderen natürlichen Quellen*. Prüfung des Wertes aller bisher beschriebenen Methoden u. einiger Abänderungen derselben zur Isolierung A-spezif. Substanzen aus Schweinemagenmucin. Keine der derart erhaltenen Fraktionen war mehr als 2—4mal wirksamer in der Hemmung der Isoagglutination oder 2—3mal wirksamer in der Hämolysehemmung als eine zentrifugierte undialysierte Suspension des Originalmucins. Durch relativ komplizierte aber noch schonende Maßnahmen gelingt es, ein beim Hämolysetest um etwa 20% wirksameres Material zu gewinnen. Beobachtungen über die Isolierung von A-Substanz aus menschlichen Erythrocyten, Ovarialcystenflüssigkeit u. Schweinepepsin. (Arch. Biochemistry 13. 421—36. 1947. Pasadena, Calif., Gates and Crellin Labor. of Chem., Inst. of Technol.) ALBERTY. 4572

Martial Zermati und Robert Vargues, *Die Alexinkonzentration des Blutes im Verlaufe von akuter Malaria*. Die Unters. von 120 Malariafällen ergab: 1) Die Alexin(I)-Menge steht mit dem klin. Stadium in Beziehung. Bei bösartigem Dreitagefieber ist der Geh. anfangs n. u. vermindert sich etwa vom 10. Tage an, um stark abzufallen u. in 19 von 75 Fällen gleich null zu werden. In ersten Fällen von Dreitagefieber, bes. von perniciosösem Koma, ist die völlige I-Abwesenheit die Regel, u. das Koma ist tödlich, wogegen ein allmählicher Anstieg des I die Heilung ankündigt. Bei gutartigem Dreitagefieber hängt der Kurvenverlauf davon ab, ob der Kranke sich im Stadium der Primärfektion oder des Rückfalls befindet. Im ersten Fall steigt der I-Geh. bis zum 5. Tag an u. fällt vom 6. Tag; die spontane Heilung führt den Geh. auf den Anfangswert zurück. Beim Rückfall verläuft die I-Kurve umgekehrt zur Temp.-Kurve. Im Schüttelfroststadium fällt der Geh., erreicht den Mindestwert in der Phase des höchsten Fiebers u. wird nach dem Ende des Anfalls wieder normal. 2) Die Art des Plasmodiums spielt eine Rolle beim Sinken des I-Gehaltes, so bewirkt *Pl. vivax* nur einen leichten Abfall, wogegen *Pl. falciparum* stark hypoalexin. ist. 3) Es besteht eine gewisse Beziehung zwischen der Menge der Parasiten des peripheren Blutes u. der I-Konzentration. 4) Die I-Ämie u. die Proteidämie verlaufen parallel. 5) Die I-Ämie nimmt infolge der Behandlung wieder ihren n. Wert an, wozu einige Zeit, in der die Hämotozoen aus dem Blut verschwinden, nötig ist. Dazu genügen manchmal 3—4 Tage; gewisse Kranke finden ihr I-Gleichgewicht aber erst nach 18—30 Tagen wieder. Durch Bluttransfusion u. wirksame Chininbehandlung wird die Rückkehr zum Normalzustand unterstützt. Man darf aus den Vers.-Ergebnissen schließen, daß der Paludismus ebenso wie andere Blutparasitosen (Rückfallfieber, Trypanosomiasis) in die Gruppe der Hypoalexinaffekte auf Grund von 2 Vorgängen (Anfall von Alexingenese u. Fixierung in vivo) einzureihen ist. (C. R. Séances Soc. Biol. Filiales 141. 406—07. April 1947.) WESLY. 4572

Siegfried Niedermeier, *Zum Blutfarbstoffwechsel*. Teil s auf Grund hypothet. Überlegungen teils nach Verss. an Patienten (i. v. Injektion von Bilirubin; Einführung von Rindergalle per Sonde in Magen oder Duodenum von Lebergeschädigten) wird für den Unterschied zwischen „direktem“ Serum- u. „indirektem“ Galle-Bilirubin deren Teilchengröße verantwortlich gemacht; Bilirubin u. Biliverdin sollen im RES der Dünndarmwand zu Urobilinogen reduziert werden u. als solches ins Pfortaderblut übertreten. Das Überwiegen von Sterco- oder Urobilinogen im Harn soll mit Ernährungsfaktoren u. der Salzsäureprod. des Magens zusammenhängen. (Ärztl. Forsch. 1. 202—03. 25/7. 1947. Düsseldorf, Marienhospital.) GIBIAN. 4572

C. Gardikas, J. E. Kench und J. F. Wilkinson, *Serumbilirubin und die van den Bergh-Reaktion*. Zugabe von fördernden Substanzen war ohne Einfl. auf die Proteinbindung von Bilirubin. Es wurde gefunden, daß das gebildete Azobilirubin in jedem Fall an Eiweiß gebunden ist. Enzymat. Verdauung von Bilirubin enthaltendem Serum oder von künstlichen Bilirubineiweißverbb. mit Papain oder Pepsin unter Optimumbedingungen änderte den indirekten Ablauf der Rk. des Bilirubins nicht. Außer den bekannten indirekten in direktes Bilirubin umwandelnden Stoffen (A., Aceton, Essigsäure, Cofein) wirkt auch eine Zugabe von 5% Pyridin zum Serum gleichartig, ohne Proteine zu fällen oder die Farbldg. zu beeinträchtigen. Methanol, A., Propanol u. Isopropanol waren als fördernde Stoffe gleich wirksam. Höhere Alkohole wirkten schwächer. Im

Serum fand sich weder ein fördernder noch ein hemmender Faktor für die Reaktion. Es wird angenommen, daß die indirekte Bilirubinrk. durch eine Vorstufe des Bilirubins (vielleicht noch an ein Bruchstück des Hämoglobins gebunden) bedingt wird. Dafür spricht, daß ein direkt reagierendes Serum durch milde Oxydation mit 0,3%ig. H₂O₂ in ein indirekt reagierendes verwandelt werden kann. (Nature [London] 159. 842. 21/6. 1947. Manchester, Royal Infirmary, Dep. of Clin. Investigation and Res.)

JUNKMANN. 4572

Tr. Baumgärtel, *Zum Nachweis der biologischen Bilirubinderivate; Urobilinogen und Stercobilinogen. Urobilinogen (I), Urobilin (II), Stercobilinogen (III) u. Stercobilin (IV)* geben alle sowohl die EHRLICHsche Aldehydrk. als auch die SCHLESINGERSche Rk., sie lassen sich jedoch durch ihr Verh. gegenüber FeCl₃ in heißer 25%ig. HCl in alkoh. Lsg. unterscheiden. I u. II liefern dabei das rotviolette *Mesobilviolin*, das sich zu rotem *Mesobilrhodin* vertieft. IV bildet bei dieser Rk. einen gelbbraunen Ferrikomplex. Mit Chlf. lassen sich die 3 Farbstoffe extrahieren. Aus dem Chlf.-Extrakt geht die rote bzw. rotviolette Farbe der Rkk. auf I u. II in verd. NaOH über, während der Ferrikomplex von IV zerlegt wird, so daß das entstehende Fe(OH)₃ die Chlf.-Schicht braun färbt. Auf diese Weise lassen sich I—IV nebeneinander nachweisen. Mit diesen Rkk. ließen sich folgende Feststellungen treffen: *Bilirubin* wird im Darm nach Ausscheidung durch die Galle zu III u. nicht zu I reduziert. I kommt nur, vermutlich infolge Diffusion, bei totalem Choledochusverschluß im Darm vor u. bedingt bei Luftzutritt das Nachdunkeln achol. Stühle. Etwas III wird rückresorbiert u. erscheint im Harn. Bei hämolyt. Ikterus ohne Leberschaden erscheint nur III, bei Leberparenchymschaden I im Harn. Die menschliche Galle enthält I aber nicht III, außerdem enthält sie *Mesobilrubin* (V) (Umwandlung von V in IV erst in der Galle). Die Umwandlung von *Bilirubin* findet in der Gallenblase u. nicht in den Gallengängen statt. Die Red. von Bilirubin zu I kommt bei jeder Hyperbilirubinämie vor, sie findet auch in Hämatomen statt. Schließlich werden die Gründe für die direkte u. indirekte Bilirubinrk. besprochen. (Med. Klin. 42. 231—33. März 1947.)

JUNKMANN. 4572

Jean Roche und Roger Michel, *Threoninegehalt und Spezifität der Hämoglobine und Hämocyanine*. Der Threoninegeh. von 16 Globinen wurde nach WINNICK bestimmt. Es ergab sich Rind 4,87 u. 4,54, Hund 5,23 u. 5,53, Meerschweinchen 6,39, Pferd 3,90 u. 3,77, Mensch 5,05, 6,25 u. 5,09, Kaninchen 4,95 u. 4,72, Hammel 5,19, Schwein 2,60, 3,10 u. 3,20, ferner *Carcinus maenas* 3,17, *Helix pomatia* 3,63, *Limulus polyphemus* 3,21 u. *Sepia officinalis* 3,26%. Im wechselnden Geh. bei den Säugern drückt sich die Art-spezifität des *Hämoglobins* aus. (C. R. Séances Soc. Biol. Filiales 141. 303—05. März 1947.)

JUNG. 4572

A. Dognon und L. Gougerot, *Über die Abwesenheit der Schaumbildungsfähigkeit von Hämoglobin. Verwendung zur Reindarstellung*. Hämoglobin (I) ist nicht nur oberflächenakt. wie andere Proteine, sondern gibt auch monomol. Filme, die eine große Haftfestigkeit zeigen u. prakt. unlöslich sind. Vff. untersuchen die Absorptionsbanden im weißen Licht vor u. nach der Schäumung von I in einem Diffusions-Absorptiometer nach DOGNON. Die Schäumungsverss. werden bei p_H 7 in gepufferten oder nicht gepufferten Lsgg. in einer App., die Abtrennung von Schaum u. Fl. zuläßt, vorgenommen. Die nach Abtrennung des Schaumes übrig gebliebene Lsg. enthält fast reines I, auf alle Fälle in einem reinerem Zustand, als man durch Aufslg. von krist. I erhält. (Bull. Soc. Chim. biol. 29. 702—04. Juli-Sept. 1947. Paris, Univ., Inst. de Biol. Clin., Hôp. Cochin.)

BAERTICH. 4572

Jean Cheymol und Robert Henry, *Das Sauerstoffbindungsvermögen des Blutes bei Kaninchen in Abhängigkeit vom Alter*. Tierexperimentelle Unterss. an Kaninchen verschied. Alters zeigten einen konstanten Hämoglobingeh. bei allen Tieren. Das O₂- oder CO₂-Bindungsvermögen war abhängig vom Alter der Versuchstiere. Erythrocyten-durchmesser u. -anzahl nahmen mit zunehmendem Alter ab. (Bull. Soc. Chim. biol. 29. 81—86. Jan./März 1947. Tenon, Centre d'études biol. de l'Hôp.)

BALZER. 4572

E. Boeri und A. Vescia, *Sauerstoffdissoziationskurve des Hämoglobins in verdünnten Blutlösungen*. Mit zunehmender Verdünnung eines Bluthämolylysats verschiebt sich die O₂-Dissoziationskurve gegen geringe O₂-Drucke. Der Verdünnungseffekt wird durch 0,002 mol. Jodacetat u. 0,03 mol. Malonat nicht verändert. 0,003 mol. 8-Oxychinolin führt zu einer Verdeutlichung der Sigmoidform der Kurve. Bei p_H 6,1 zeigt ein Hämolylysats der Verdünnung 1/8 eine etwas mehr gegen höhere Druckwerte verschobene Dissoziationskurve als rote Blutzellen. Bei p_H 7,4 sind beide Kurven identisch. (Arch. int. Physiol. 55. 153—62. Dez. 1947. Neapel, Univ., Labor. de Physiol. et de Chim. Biol.)

JUNG. 4572

L. Arvy und M. Gabe, *Über die durch Thioharnstoff bei Albinoratten bestimmten Änderungen des Blutkörperwiderstands*. Von 14 gleichaltrigen Albinoratten erhielten 11

an ihrem 57. Lebenstag eine 1%ig. $CS(NH_2)_2$ -Lsg. an Stelle von Trinkwasser. Die täglich eingeführte Menge schwankte um 0,1 g/kg Lebendgewicht. Nach 44 Vers.-Tagen wurde nach dem Verf. von MAY der Widerstand der Blutkörperchen bei den 11 Vers. u. den 3 Vergleichsratten bestimmt. Die Ergebnisse zeigen: In allen Fällen verursacht die Verabreichung von $CS(NH_2)_2$ eine klare Verminderung des minimalen Blutkörperchenwiderstandes; der maximale osmot. Widerstand wird bei einigen Exemplaren erhöht, bei anderen ist er normal. Diese Verminderung des Blutkörperchenwiderstandes geht einher mit einer progressiven Anämie u. einer deutlichen Milzhämosiderosis. (C. R. Séances Soc. Biol. Filiales 141. 22—23. Jan. 1947. Paris, Sorbonne, Labor. d'anatomie et d'histol. comparées.) WESLY. 4573

J. N. Davidson, I. Leslie und J. C. White, *Die Nucleinsäureverteilung in Knochenmarkzellen*. Vff. untersuchten durch Sternalpunktion gewonnenes rotes Knochenmark von gesunden u. kranken Personen mittels des histochem. Ribonuclease (I)-Testes nach BRACHET (Arch. de Biol. 53. [1942.] 207). Cytoplasma u. Nucleoli junger Zellen enthalten viel basophiles Material, das sich bei der Reifung vermindert. Es läßt sich durch I entfernen, was auf seinen Geh. an Ribonucleinsäure (II) hinweist. Granulocyt-Zellen enthalten weniger als erythrocytische. In hyperplast. Mark wurde eine Vermehrung an II gefunden. Die histochem. Befunde wurden durch chem. Analysen auf II u. Desoxyribonucleinsäure (III) bestätigt. Die II- und III-Bestimmungen erfolgten nach SCHMIDT u. TANNHAUSER (C. 1946. II. 479) mit 30—60 mg Substanz, der Nucleinsäure-P wurde nach der Ultramikrometh. von BERENBLUM u. CHAIN, modifiziert durch DAVIDSON u. WAYMOUTH (C. 1944. I. 865), bestimmt. Bei 10 n. Personen wurden ziemlich starke Variationen gefunden. Bei vielen Blutdyscrasien, bes. schweren Anämien, fanden Vff. eine Vermehrung an II u. III. Bei 5 verschied. Fällen erfolgte während der Therapie eine allmähliche Abnahme an II u. III mit gleichzeitiger Normalisierung des histol. Bildes u. der Zellverteilung. (Biochem. J. 41. XXVI—XXVII. 1947. London, St. Thomas Hosp., Med. School, Dep. of Biochem. u. Brit. Postgraduate Med. School, Dep. of Pathol.) NECKEL. 4573

Wilson C. Grant und Walter S. Root, *Die Beziehung des Sauerstoffs im Blut des Knochenmarks zur posthämorrhagischen Erythropoese*. Für die Best. des O_2 -Geh. im Knochenmarkblut (KB) wurde eine Meth. zur Blutentnahme ohne Anästhesie aus dem Innern des roten Marks vom Humerus des Hundes u. anderer Labor.-Tiere entwickelt. Das entnommene Blut wurde in verschied. Zeitabständen während einer Periode erythropoet. Reizung durch Entzug von ca. 30% des Blutvol. aus der Femulararterie auf O_2 -Geh. (1), -Kapazität (2) u. -Sättigung (3), Hämatokritwert, Zahl der roten Blutkörperchen, CO_2 -Geh. u. p_a -Wert untersucht u. mit Blut aus der Jugularvene (VB) verglichen, mit dem außerdem noch die Zahl der Leuko- u. Reticulocyten u. das gesamte Blutvol. festgestellt wurde. Im KB u. VB nahmen die Zahlen für (1), (2) u. (3) nach dem Blutentzug zunächst ab, stiegen aber in den folgenden 3 Wochen als Zeichen einsetzender Neubldg. roter Blutzellen wieder an. (3) u. die O_2 -Tension sanken nur bei Entnahme des Gesamtblutes in einer Operation, kehrten aber nach 3—5 Std. zur Norm zurück u. blieben dort während der Beobachtungszeit. Die vorübergehende Senkung dieser Werte wird vermieden bei gleicher erythropoet. Wrkg. durch successive Entnahme einer äquivalenten, der Verdünnung durch Gewebsfl. Rechnung tragenden Blutmenge in mehreren (6mal in 3) Tagen. Überlegungen über den Reizmechanismus u. die Blutregeneration schließen mit der Annahme, daß das Auftreten von posthämorrhag. Erythropoese bei n. O_2 -Druck nicht von einer Abnahme der Erythrocytenzahl abhängt, sondern in Beziehung steht zum Rückgang von (1) u. (2) des Blutes. (Amer. J. Physiol. 150. 618—27. Okt. 1947. New York, Columbia Univ., Coll. of Physicians and Surgeons, Dep. of Physiol.) SCHULENBURG. 4573

R. Pautrizel und F. Tayeau, *Regenerierung der Blutkörperchen und Antikörpertiter beim Kaninchen*. Oft u. kräftig zur Ader gelassene Kaninchen weisen zunächst eine sehr deutliche Verminderung der Erythrocyten auf; eine Reinjektion der anfangs entzogenen Blutkörperchen ändert das Bild nicht. Später zeigen sich starke Unterschiede: Die Tiere, die eine Reinjektion erhalten haben, regenerieren die Blutkörperchen in 8, die anderen Tiere erst in 18 Tagen. Der in beiden Fällen festgestellte niedrigste Geh. an Erythrocyten zeigt, daß die reinjizierten Blutkörperchen wahrscheinlich zerstört, die Zers.-Stoffe aber anscheinend für die Bldg. neuer Blutkörperchen verwendet werden. Nach 50tägiger Behandlung werden bis dahin nur zur Ader gelassenen Tieren Erythrocyten reinjiziert; andere Tiere, die bis dahin Reinjektionen erhielten, bleiben nach 50 Tagen davon befreit. Im 1. Fall zeigt sich ein hoher Geh., im 2. Fall ein sehr starker Fall des Geh. an Erythrocyten. Später erreichen die Geh. das n. Maß. Man kann annehmen, daß der Organismus im Falle der reinjizierten Blutkörperchen keine Vorräte anzugreifen braucht, die auf diese Weise anderen Zwecken, bes. dem Aufbau der

Antikörper, zugeführt werden können. (C. R. Séances Soc. Biol. Filiales **141**. 306—07. März 1947. Fac. de Méd. et de Pharmac., Labor. de Zool. et Parasitol. et Labor. de Chim. biol. et méd.) WESLY. 4573

F. Teyeau und R. Pautrizel, *Die Regenerierung der Plasmabestandteile der Kaninchen*. (Vgl. vorst. Ref.) Die Reinjektion der Erythrocyten scheint von vorn herein keinen merklichen Einfl. auf die Regenerierung der Plasmaproteide zu haben. Die Kaninchen regenerieren mit erstaunlicher Geschwindigkeit die ihnen entzogenen Plasmaproteide. Wenn sich eine Hypoproteidämie einstellt, erscheint Hypercholesterinämie nicht zwangsläufig von Anfang an, bildet sich schließlich aber stets. Die Lipämie bleibt ungefähr konstant u. folgt der Cholesterinämie in ihren Veränderungen nicht. Je nach der Häufigkeit u. Stärke der ausgeführten Aderlässe zeigen die Sera Abweichungen voneinander. (C. R. Séances Soc. Biol. Filiales **141**. 308—10. März 1947. WESLY. 4573.

Jean-Louis Parrot und Manfred Gabe, *Änderung des osmotischen Widerstandes der Erythrocyten durch einige den Widerstand der Capillaren erhöhende Stoffe*. Vff. verwenden für ihre Unters. deplasmatisierte Erythrocyten von Meerschweinchen. Das durch Sektion der Carotiden entnommene Blut wird mit einer isoton. Lsg. von Trinitratiumcitrat aufgenommen. Die durch Zentrifugieren getrennten Erythrocyten werden 2mal mit physiol. Serum gewaschen. Der Widerstand der Blutkörper wird nach MAY (Thèse médecine, Paris 1945) gemessen. Der Grad der Hämolyse wird colorimetr. in % der Gesamthämolyse bestimmt. Als Vgl. dienen verschied. Verdünnungen von Hämoglobin des gleichen Tieres. Die Unters. erstrecken sich auf *d*-Catechin (I), Rutosid u. Äsculosid. Es zeigt sich, daß alle 3 Stoffe den osmot. Widerstand der Erythrocyten erhöhen. Am wirksamsten erweist sich dabei die geringste Konz. der 3 Stoffe. Rutosid läßt sich infolge seiner geringen Löslichkeit nur schwer mit den beiden anderen Stoffen vergleichen; es muß aber sehr wirksam sein, weil sehr geringe Mengen genügen, um den Verlauf der Hämolysekurve zu beeinflussen. Eine Menge von 25 γ (I) bewirkt ein stärkeres Anwachsen des Widerstandes als es 160 γ Äsculosid vermögen, was auf den starken Einfl. des I auf den Capillarwiderstand zurückzuführen ist. (C. R. Séances Soc. Biol. Filiales **141**. 363—64. April 1947. Hôp. Boucicaut, Labor. de physiol.) WESLY. 4573

P. Brocq und Th. Stephanopoli, *Die Stoffwechselrolle der roten Blutkörperchen bei dem Wiederaufbau und der Erhaltung des Zellgewebes. Neue Ergebnisse der Hämatotherapie*. Die roten Blutkörperchen (RB) haben neben der Atmungs- auch eine Ernährungs-funktion; in diesem Sinne ist die phagocyt. Betätigung der interstitiellen, gefäßbenachbarten u. reticuloendothelialen Zellen aufzufassen. Der Geh. der RB an Fe u. anderen wichtigen Aufbaustoffen stützt diese Auffassung. Sie wird bewiesen durch die beschleunigte Regenerierung aton. Wundgewebes, das mit RB in Pulverform, die von allen anderen Blutelementen befreit waren, „gefüttert“ wurde. Bei der Eigenbluttherapie einer Thrombophlebitis wurde die Heilkraft des Gesamtblutes mit der der einzelnen RB verglichen, die frei von allen übrigen Blutbestandteilen in frischem isoton. Serum angewandt wurden. Die Wrkg. der RB war der des Gesamtblutes überlegen. Im Hinblick auf die biol. Wichtigkeit der durch diese Phagocytose angeregten Zellen bzw. ihrer Sekrete scheint man mit den beiden Methoden der Bluttherapie die essentiellen Vorgänge des Zellstoffwechsels zu reproduzieren. (Bull. Acad. nat. Méd. **131** ([3] 111.) 408—10. 1947. SCHULENBURG. 4573

Karl Mellinghoff, *Untersuchungen über das Verhalten der Erythrocyten bei der Regulation des Chlorstoffwechsels*. 14 gesunden Männern wurde 120 cm³ 8,5% NaCl-Lsg. intravenös in 15 Min. infundiert. Das Blut wurde bei einer Gruppe 7mal nach 10 Min. aus der Vene entnommen, bei der anderen Gruppe 4mal innerhalb von 2 Stunden. Bestimmt wurde der Cl-Geh. des Plasmas u. des Vollblutes nach RUSZNIAK u. das Erythrocytenvol. nach WINTROBE. Nach der Formel von GICLI wurde der Cl-Geh. der Erythrocyten berechnet. Das Gesamteiweiß des Blutes wurde refraktometr. bestimmt. Im Plasma steigt das Cl sofort nach der Injektion stark an, fällt dann wieder, um nach $\frac{1}{2}$ —1 Std. wieder anzusteigen. Noch nach 2 Std. ist die Erhöhung nachweisbar. Ebenso verhält sich das Vollblut. Der Erythrocytenchlorgeh. steigt anfangs etwas, um dann unter den Ausgangswert zu fallen. Nach 2 Std. ist diese Senkung erheblich. Daraus folgt, daß die Hauptmenge des Cl in die Gewebe abgegeben wird, ein anderer Teil in die Blutfl., während vermehrt aus den Geweben W. aufgenommen wird, was sich im Abfall des Hämatokritwertes u. des Bluteiweißes zeigt. Cl tritt aus den Erythrocyten aus. Erythrocytenchlor/Plasmachlor (Ambardscher Quotient) erniedrigt sich bis auf 0,2 (n. 0,48—52). Dies ist also entgegen der früheren Auffassung auch bei Cl-Anreicherung im Gewebe möglich. Auch im Modellvers. in vitro zeigt sich bezüglich des Cl-Geh. der Erythrocyten das Gleiche. (Z. ges. inn. Med. Grenzgebiete **2**. 743—49. Dez. 1947. Göttingen, Univ., Med. Klinik.) MEYER-DÖRING. 4573

R. Fabre, C. Franck, G. Rougier und R. Ballanger, Der Einfluß des Kobalt(II)-chlorids auf die Menge der Erythrocyten. I. Sofortwirkungen: Bei Kaninchen erfolgt nach intraperitonealer Injektion einer Lsg. von 1,5 mg CoCl_2 in 1 cm³ dest. W. je kg Tierkörper anschließend in Abständen von 10 zu 10 Min. die Zählung der Blutkörperchen. In 7, am gleichen Tier ausgeführten Verss. zeigt sich eine Vermehrung um 80 000 bis 1 000 000 Erythrocyten innerhalb der auf die CoCl_2 -Injektion folgenden 10 Min. u. eine Abnahme bei den weiteren Zählungen, um nach 30 Min. den alten Wert zu erreichen. Es kann sich nicht um eine durch die Furcht des Tieres hervorgerufene Splenokontraktion durch Adrenalinladung handeln, weil eine 2malige Injektion von dest. W. keine Veränderung der Zählungen bewirkt. Das CoCl_2 verursacht folglich eine sofortige Jagd der Erythrocyten, wahrscheinlich infolge Splenokontraktion. Diese Eig. ist in Fällen von akuter Anämie des Menschen wegen der durch das Co hervorgerufenen, starken Hypotension nicht anwendbar. II. Entferntere Wirkungen: Im Verlaufe von mehr als 45 Tagen werden einem Kaninchen täglich 3 mg CoCl_2 injiziert. Die Zahl der Erythrocyten steigt von 4 200 000 je mm³ auf über 4 500 000. Eine längere Co-Behandlung ruft also eine leichte Vermehrung der Erythrocyten hervor, wahrscheinlich durch Einw. auf die die Hämatopoiesis auslösenden Organe. (C. R. Séances Soc. Biol. Filiales 141. 72—73. Jan. 1947. Fac. de méd., Labor. de physiol.) WESLY. 4573

J. Malméjac, S. Cruick und G. Neverre, Über die durch die barometrische Depression hervorgerufene Hämolyse. Die Verss. werden an nicht anästhetisierten Hunden, die kein Trauma erlitten haben u. 3 bis 9 Std. im pneumat. Senkkasten verweilen, ausgeführt. Bei Drucken, die 8500 m Meereshöhe entsprechen, wird das Blut häufig hämolytisch. In einem Fall von Hämoglobinurie war das Plasma gefärbt, u. die Zahl der Erythrocyten hatte sich um rund 2 000 000 je mm³ vermindert; jedoch hatte sich der Blutkörperwiderstand nicht verändert. Die elektrophoret. Unters. des Plasmas zeigt, daß das dem β -Globulin entsprechende Band sich beträchtlich verstärkt u. in 48 Std. wieder den Anfangswert annimmt, wonach die Hämolyse u. die Hämoglobinurie verschwinden. Dieser Vorgang scheint an die Ggw. von Zerstörungstoffen der Erythrocyten (Stroma oder Hämoglobin im Plasma) geknüpft zu sein. (C. R. Séances Soc. Biol. Filiales 141. 392—94. April 1947. Fac. de méd., Labor. de physiol.)

WESLY. 4573

Conrad Maier, Der Lysolecithintest bei hämolytischen Anämien. Durch 24std. Incubation von menschlichem Serum bei 37°, folgende A.-Extraktion u. Ae.-Fällung nach Eindampfen läßt sich aus Serum *Lysolecithin* gewinnen. Die Werte sind im allg. sehr konstant, nur bei konstitutioneller hämolyt. Anämie manchmal vermindert. Die *Lysolecithinresistenz* läßt sich in einer Verdünnungsreihe ermitteln, sie zeigte sich bei einer konstitutionellen hämolyt. Anämie vermindert, ebenso bei einer chron. Milzvenenthrombose. In einem Fall von schwerer subakuter erworbener hämolyt. Anämie war sie bei verminderter osmot. Resistenz gesteigert. Bei sek. hämolyt. Anämien ist sie dagegen normal. (Helv. med. Acta 14. 470—74. Sept. 1947. Zürich, Med. Poliklinik.)

JUNG. 4573

J. Polonovski und M. Macheboeuf, Hämolyse durch Seifen mit aktivem Kation. Die Hemmung der Hämolyse durch Seifen mit akt. Kation wurde untersucht. *Serumalbumin*, *Serum* oder *Plasma*, *Na-Oleat* u. *Salze der Gallensäure*, endlich *Lecithin* hemmen die Hämolyse in geringem Grade, während *Cholesterin* als tatsächlicher Hemmstoff der Hämolyse durch Seifen wie *Sapamin* u. *Zephírol* wirkte. Der Wirkungsmechanismus wird kurz diskutiert. (Ann. Inst. Pasteur 73. 980—86. Okt. 1947. Paris, Inst. Pasteur.)

WOLFGANG ALBRECHT. 4573

Paul S. Siegel, Irving E. Alexander und Helen L. Stuckey, Änderung des spezifischen Gewichts des Blutplasmas von Ratten während strengen Wasserentzugs. DD. des Blutplasmas n. ernährter u. stark ausgedursteter Ratten wurden verglichen. Die Mittelwerte lagen bei 1,0262 bzw. 1,0308. Im Hinblick auf die durch die vorgenommene Anästhesie bewirkte Blutverdünnung ist der Unterschied als Minimalwert zu betrachten. (Amer. J. Physiol. 150. 729—31. Okt. 1947. Alabama, Univ., Dep. of Psychol.)

SCHULENBURG. 4574

A. T. Miller jr., Neuberechnung der Mischungskurve von T-1824. (Vgl. C. 1947. E. 775.) Nach Injektion des blauen Farbstoffs T-1824 in die Blutbahn von Hunden wurden die Farbkonz. im Plasma in Abhängigkeit von der Zeit bestimmt. Die Kurven lassen erkennen, daß die Mischung des Farbstoffs im Plasma in zwei Phasen verläuft. Phase I, die in 4—6 Min. beendet ist, stellt die Mischung im zirkulierenden Plasma dar, Phase II, die 30—50 Min. in Anspruch nimmt, die Mischung im nichtzirkulierenden Plasma. Bei unanaesthetisierten Hunden beträgt der Anteil des zirkulierenden Plasmas etwa 86% des Totalvolumens. (Amer. J. Physiol. 151. 234—38. 1/11. 1947. Chapel Hill, N. C., Univ., Dep. of Physiol.)

EBERLE. 4574

A. Lutz, *Denaturierung von Plasma durch Formaldehyd*. Nach mehrstd. Erwärmen des Plasmas vom Menschen oder Pferd mit 2—2,5%₀₀ 40%_{ig}. HCHO unter Verschluss auf 37° bleibt die übliche, nach 1std. Erwärmen von citratstabilisiertem Plasma bei 56° auftretende Fällung des Fibrinogens infolge Denaturierung aus. (Ann. Inst. Pasteur 73. 87—88. Jan. 1947. Inst. Pasteur, Labor. de M. Dujarric de la Rivière.)

FINDREISEN. 4574

Shoiti Mori, *Experimentelle Beiträge zur Wiederherstellung des Bluteiweißes sowie dessen kolloid-osmotischen Drucks*. 1. Mitt. *Beeinflussung der Wiederherstellung des Bluteiweißes sowie dessen kolloid-osmotischen Drucks nach Plasmaphäresis durch die Beschaffenheitsveränderung der mit Erythrocyten reinfundierten Flüssigkeiten*. Nach Plasmaphäresis an Kaninchen kamen als isoton. Erythrocyenträger Serumsalz (Normosal)-Lsg. (I), 0,9%_{ig}. NaCl-Lsg. (II), 4,5%_{ig}. Glucoselsg. (III) u. 6%_{ig}. Gummilsg. (IV) zur Anwendung. I, II u. III wirken ziemlich im gleichen Sinn, nämlich schnelle Wiederherst. des Serumeiweißspiegels, aber verzögerten die Wiederherst. des koll.-osmot. Druckes; bei IV wird der Eiweißspiegel langsam regeneriert, dagegen nimmt der Druck zuerst sehr schnell zu, um später unter den Anfangswert zu sinken. (Tohoku J. exp. Med. 49. 111—21. 17/10. 1947. Sendai, Tohoku Univ., Med. Klinik. [Orig.: dtseh.])

FRÜHWALD. 4574

Shoiti Mori, *Experimentelle Beiträge zur Wiederherstellung des Bluteiweißes sowie dessen kolloid-osmotischen Drucks*. 2. Mitt. *Beeinflussung der Wiederherstellung des Bluteiweißes sowie dessen kolloid-osmotischen Drucks nach Plasmaphäresis durch einige Sulfonamidpräparate*. (1. vgl. vorst. Ref.) Wie Kaninchenvers. zeigen, wirken — gemessen an den obengenannten Kriterien sowie an der Abnahme des Hämoglobins u. des Körpergew. — am ungünstigsten *Thesapol*, besser *Adiplon*, am besten *Neo-Disseptal*. Bzgl. der beiden ersteren besteht keine Übereinstimmung mit anderen Autoren, was wohl darauf zurückzuführen ist, daß diese die Toxizität der Mittel nur auf die letale Dosis für Mäuse hin prüften. (Tohoku J. exp. Med. 49. 123—30. 17/10. 1947. [Orig.: dtseh.])

FRÜHWALD. 4574

Robert C. Murphy, Arnold G. Ware und Walter H. Seegers, *Die Ac-globulinaktivität des Plasmas*. Früher (C. 1947. 740) wurde gezeigt, daß das Plasma einen Faktor enthält, der die Einw. von *Prothrombin* (I) u. *Thromboplastin* beschleunigt. Vff. untersuchen die Aktivität dieses *Ac-Globulins* (II) in Plasmaporräten, da in der modernen Medizin häufig Plasma- u. Blutvorräte zum Einsatz kommen. Es wurde frei ausfließendes Blut aus einer Stoßwunde des Hausrinds gesammelt, mit 1,85% K-Oxalatlsg. im Verhältnis 7:1 versetzt, sofort zentrifugiert u. Hämatokrit- u. II-Messungen ausgeführt. Die Plasmaproben wurden dann im Kühlschrank bei 5° C ohne bes. Sterilisationsmaßnahmen aufbewahrt. Aktivitätsmessungen zeigen, daß II bis 2 Wochen völlig stabil ist. Danach findet eine Abnahme der Aktivität statt u. nach 2 Monaten ist die Hälfte der Aktivität verschwunden; wobei allerdings andere Zersetzungen schon um sich gegriffen haben, wie am Geruch der Proben festgestellt wird. Eine Anreicherung von II (WARNER, BRINKHOUS u. SMITH, C. 1936. I. 4454) kann sowohl mit gekühltem als auch mit frischem Plasma durchgeführt werden. Angereicherte Präpp. sind jedoch nur bei Vermischen mit Oxalatplasma (Rind) bis 3 Tage voll aktiv. Über 3 Tage hinaus wurde nicht gemessen. BaCO₃ absorbiert I aus Oxalatplasma, nicht jedoch II. (Amer. J. Physiol. 151. 338—41. 1/12. 1947. Detroit, Mich., Wayne Univ., Coll. of Med., Dep. of Physiol.)

HECKER. 4574

R. Levine, W. Q. Wolfson und R. Lenel, *Konzentration und Transport von wahren Urat im Plasma azotämischer Hühner*. Bei n. Hühnern wurde die Konz. des Plasmas an gesamtem Urat (I) zu 5,8 mg% bestimmt, wovon 86% auf wahres I entfielen, wie nach Uricase-Meth. festgestellt wurde. Azotäm. Hühner zeigten Werte von 304 mg% Gesamturat, mit etwa 93% wahren I. Das harnsäureartige Chromogen ist bei diesen Hühnern ebenfalls erhöht, was auf den endogenen Ursprung hinweist. Der Transport erfolgt zum geringen Teil in echter Lsg. u. als proteingebundenes I, dagegen zu über 70% als ultrafiltrierbares polymeres I. Das proteingebundene I scheint den Nieren-Glomerulus nicht zu passieren. (Amer. J. Physiol. 151. 186—91. 1/11. 1947. Chicago, Ill., Michael Reese Hosp., Res. Inst.)

EBERLE. 4574

Marcel Lelong, R. Joseph, A. Rossier und Hui, *Die densimetrische Methode von Phillips und van Slyke und die Untersuchung des Bluteiweißgehaltes*. Vff. verwenden zur Best. des Gesamteiweißgeh. (I) im Blutplasma die Meth. von PHILLIPS u. VAN SLYKE, wonach man 2,5 cm³ Blut mit 0,13 cm³ einer Lsg. von 3 g NH₃-Oxalat u. 2 g K-Oxalat in 250 g W. zentrifugiert u. 1 Tropfen des entstandenen Plasmas mittels eines Tropfenzählers in CuSO₄-Lsgg. verschied. bekannter DD. einfallen läßt. Aus der Tabelle von PHILLIPS u. VAN SLYKE läßt sich danach der Geh. an Gesamtprotein ermitteln. Das Verf. wird angewendet auf das Blut n. Säuglinge u. solcher, die meist

als Folge einer infektiösen Nasen-Ohrentzündung viel W. verloren haben u. deren W.-Mangel z. T. durch Injektionen von Glucose (5%ig.) bzw. NaCl (0,85%ig.) oder DARROWSCHER K.-Lsg. behoben worden war. Der I bei n. Säuglingen steigt mit dem Alter (20 Tage alt im Mittel 46,25, 24 Monate alt im Mittel 74,85 g/Liter). W.-Verlust infolge infektiöser Erkrankungen läßt den Geh. an I ansteigen. I steht hierbei im direkten Verhältnis zum Gewichtsverlust, ohne daß nervöse Störungen auftreten. (Arch. franç. Pédiatrie 4. 328—31. 1947. Paris, Hôp. Saint-Vincent-de-Paul, Lehrstuhl der Fürsorge für schwangere Frauen u. kleine Kinder.) GRAU. 4574

Jørgen Bock, *Serumprotein-Fraktionierung nach der Methode von Henriques und Klausen und mit Methanol*. Im Vgl. an 20 Seren gab die Methanolfraktionierung nach PILLEMER u. HUTCHINSON (C. 1946. II. 2397) um 0,13% höhere Werte (bei einem Fehlerbereich von 0,0425) als die Ammonsulfatfraktionierung nach HENRIQUES u. KLAUSEN (Biochem. Z. 254. [1932.] 414). Die kleine Differenz hat für die praktische Anwendung der Ammonsulfatmethode in der klin. Chemie keine Bedeutung. (Acta chem. scand. 1. 739—43. Nord. Med. 35. 1705—07. 15/8. 1947. Kopenhagen, Medicinalco u. Hosp. „De Gamles By“, Biol.-chem. Labors.) GABEL. 4574

J.-L. Delsal, *Über eine fraktionierte Fällung der Proteide des Serums durch Methylal*. 1. Mitt. *Prinzip der Methode und analytische Anwendung zur Trennung der Globuline von den Albuminen im Blutsrum*. Bei der Fällung der Eiweißkörper des Serums durch Aceton, A. oder Methanol mußten stets niedrige Temp. angewandt werden; Methylal-Fällungen können bei n. Temp. vorgenommen werden. Die Meth. ist die gleiche wie bei den anderen Fällungsmitteln. Zur Trennung der Globuline (I) u. Albumine (II) werden in 5 cm³ Serum die I mittels 2,75 cm³ einer Mischung aus 4 Teilen Methylal u. 1 Teil Methanol gefällt. Der zentrifugierte Nd. wird mit der gleichen Mischung gewaschen u. die Lsg., die II enthält, nunmehr mit 10 cm³ der obigen Mischung gefällt; die Fällung ist vollständig. Vergleichswerte mit Ammoniumsulfat als Fällungsmittel zeigen gute Übereinstimmung. (Bull. Soc. Chim. biol. 29. 690—94. Juli/Sept. 1947. Paris, Inst. Pasteur, Labor. de Chim. biol.) BAERTICH. 4574

J.-L. Delsal, *Die Einwirkung von Digitonid und von „Natigin“ auf die Phosphoaminolipide. Analytische Anwendung: Bestimmung von freiem Cholesterin, Cholesterinester und Lipoid-Phosphor in einer Probe*. (Vgl. vorst. Ref.) Zur Abtrennung der Eiweißkörper u. Fette werden 0,2 cm³ Serum mit 5 cm³ einer 20%ig. Methylal-Lsg. in Methanol gefällt; nach Zentrifugieren wird das überschüssige Methylal bei niedriger Temp. verdampft u. die Fette in Chlf. gelöst; diese Lsg. dient zur Best. von freiem Cholesterin u. wird hierzu nach Eindampfen mit 5 cm³ einer gesätt. alkoh. Lsg. von „Natigin“ (Digitonid) versetzt; der entstandene Nd. wird mit Ae. gewaschen (Cholesterinester) u. das vorhandene freie Cholesterin nach LIEBERMANN colorimetr. bestimmt. Die äther. Lsg. wird mit A. versetzt u. darauf mit PAe. die Ester entzogen; in der alkoh. Lsg. wird der Lipoid-P bestimmt. Es konnten folgende Werte im menschlichen Serum gefunden werden: Freies Cholesterin 0,44 g/1000, Cholesterinester 1,50 g/1000, Gesamtcholesterin 2,03 g/1000, Lipoid-P 76 mg/1000. (Bull. Soc. Chim. biol. 29. 805—07. Juli/Sept. 1947.) BAERTICH. 4574

J.-L. Delsal, *Die Verseifung der Cholesterinester und die Bestimmung des Gesamtcholesterins*. (Vgl. vorst. Ref.) Vf. verwandte für die Vers. eine Mischung von Cholesterin (I) u. von Cholesterinestern (II), die durch 5% sterinhaltige Körper verunreinigt waren. Ohne Einw. auf I waren das Erhitzen mit 2nalkoh. KOH während 2 Std. oder von n. Na-Äthylat während 1 Stunde. Nur die reinen II sind vollständig, u. zwar durch n/10 Na-Äthylat während 8 Std. in der Kälte verseifbar. Das nach dem Verseifen von II gewonnene I wird mit PAe. extrahiert u. colorimetr. bestimmt. Gleiche Werte erhält man durch Fällung mit Natigin (Digitonid). (Bull. Soc. Chim. biol. 29. 808—11. Juli/Sept. 1947.) BAERTICH. 4574

M.-F. Jayle, P. Bernoulli und O. Judas, *Verteilung der Glykoproteide in normalen und pathologischen Seren*. Unters. der Verteilung des an Proteide gebundenen Zuckers im n. u. patholog. Blutsrum. Die Fraktionierung des Serums erfolgte durch Zugabe einer gesätt. KH₂PO₄/K₂HPO₄-Lsg. bei p_H 6,5. In den verschied. Filtraten wird nebeneinander der Protein-N nach KJELDAHL u. der Proteidzucker nach der von Vff. modifizierten HAGEDORN-JENSEN-Meth. bestimmt. Den wahren Glykoproteid (I)-Geh. erhält man durch Multiplizieren des bei einer Phosphatmolarität von 0—3 ausgefallenen Zuckers mit 10. Den „wirklichen Globulin (II)-Geh.“ u. den Geh. an „kristallisierbarem Albumin“ (III) erhält man durch Subtraktion des in diesen Fraktionen mitgehaltenen I. Bei Erhöhung der Phosphatmolarität auf >3 wurde das Vorhandensein freier Polysaccharide (Seromucoide) beobachtet. Die klin. Unterss. ergaben bei Gesunden ein konstantes Verhältnis von II:III. Dieses varrierte jedoch sehr bei Patienten mit

Leber- u. Nieren-Erkrankungen. (Bull. Soc. Chim. biol. 29. 211—17. Jan./März 1947. Paris, Fac. de Méd.) EBEN. 4574

K. O. Renkonen, *Beobachtungen über das Serum bei Gelbsucht*. Unterss. über die Wrkg. von Cl. wechii-Kultur-Filtraten auf n. u. ikter. Sera. Es wurden Unterschiede zwischen n. u. ikter. Sera gefunden u. diese mit dem Thymol-Trübungstest bzw. mit dem Test nach MEULENBRACHT verglichen. Die einzelnen Ergebnisse sind in 2 Tabellen u. 2 Diagrammen aufgezeichnet. (Ann. Med. exp. Biol. fenn. 25. 155—59. 1947. Helsinki, Univ., Dep. of Sero-Bacteriol.) H. SCHMITZ. 4574

C.-B. Laurell und B. Ingelman, *Das eisenbindende Protein des Schweineserums*. Die Herst. u. die Eigg. des eisenbindenden Proteins (I) im Schweineserum werden beschrieben. Zur Gewinnung wird die reine (vor allem von Farbstoffen befreite) Serumlg. mit ausreichender Menge Ferrosalzlsg. versetzt, einer Ammoniumsulfatfällung, Dialyse, fraktionierter A.-Fällung u. erneuter Dialyse unterworfen. Es ergibt sich ein schön rot gefärbter Nd. bzw. eine rote Lsg. des I, welche im gefrorenen Zustand ohne Änderung ihrer Eigg. aufbewahrt werden kann. Die Herst. wird durch Verfolgung der Färbung gelenkt. I wird weder durch 50%ig. Ammoniumsulfatlsg. noch durch gesätt. Na₂SO₄-Lsg. gefällt. I ist zweifellos ein *Globulin*. Bei der elektrophoret. Unters. erweist es sich als homogen. Der isoelekt. Punkt ist etwa bei p_H 4,4 (extrapoliert). Bei der Ultrazentrifugierung ergibt sich die Sedimentationskonstante s₂₀ = 5,85. Es errechnet sich ein Mol.-Gew. von 88000; das Mol. ist ein Rotationsellipsoid von 170 Å Länge u. 35 Å Breite. Das Proteinmol. enthält 1 bis 2 Atome Eisen. (Acta chem. scand. 1. 770—76. 1947. Upsala, Swedlo Univ., Inst. of Biochem. and Phys. Chem. u. Lund, Univ., Rockefeller Labor.) O. LANG. 4574

A. Bonot, *Veränderungen in der Zusammensetzung eines Cristalbuminniederschlags mit der Zusammensetzung der Mutterlauge in Gegenwart von Alkohol*. Es wird der Geh. an Neutralsalz (I), freiem Protein (II) u. W. (III) in Cristalbumin-Ndd. (aus Pferdeserum) samt anhaftender Mutterlauge, zum anderen in der Mutterlauge selbst bestimmt. Aus der graph. Darst. der Verhältnisse I u. II (im gewöhnlichen Meßbereich sich nicht schneidende Geraden) ergibt sich die direkte Abhängigkeit der Zus. des Nd. von der der Mutterlauge. Bei Zusatz von A. findet sich dieser im Nd. angereichert, u. zwar umso stärker, je höher die Salzkonz. der Mutterlauge ist. Der Proteinnd. stellt demnach keine abgeschlossene Phase von konstanter Zus. dar. Im Zusammenhang damit wird das Verf. von NICLOUX zur Best. des an Proteine u. Gewebe gebundenen W. kritisiert, desgleichen die seit COHN entwickelten Vorstellungen von der Löslichkeit der Proteine in konz. Salzlösungen. Vf. bekräftigt die Annahme DUCLAUX', wonach krist. Protein eine Assoziation darstellt; die dafür in einer früheren Arbeit (Bull. Soc. Chim. biol. 27. [1945.] 296) angenommene asymm. „quasi-krist.“ Struktur wird im einzelnen erläutert. (Bull. Soc. Chim. biol. 29. 1043—48. Okt./Dez. 1947. Strasbourg, Fac. de Méd., Inst. de Physiol.) HANSON. 4574

Henriette Berger und Michel Macheboeuf, *Untersuchungen über die Protein-Kupfer-Komplexe*. 4. Mitt. *Trennt das Kupfer, wenn es sich mit Proteinen verbindet, die Lipotide ab, die mit diesen Proteinen verbunden waren?* Eine Reihe ident. Proben von Pferdeserum wurde mittels Na₂CO₃ auf verschied. p_H-Stufen (6—13) gebracht, mit Cu(OH)₂ (nach der Meth. von PELLIGOT [1867]) gesätt. u. mit Ae. die Lipoide (I) extrahiert. Die Wägung des Rückstandes nach Verdampfen des Ae. ergab, daß die Verb. des Cu mit den Proteiden des Serums nicht die mit diesen liierten I in Freiheit setzt. (Ann. Inst. Pasteur 73. 879—81. Sept. 1947.) BENISCHKE. 4574

Henriette Berger und Michel Macheboeuf, *Untersuchungen über die Protein-Kupfer-Komplexe*. 5. Mitt. *Untersuchung über die p_H-Veränderungen, die durch Hinzufügen von Kupferhydroxyd zu einer Protein-Lösung hervorgerufen wurden.* (4. vgl. vorst. Ref.) Eine Reihe gleicher Proben von Pferdeblut-Serum, das vorher einer langen Dialyse gegen W. mit 9% NaCl (um die Euglobuline in Lsg. zu halten) unterworfen war, wurde auf verschied. p_H-Stufen durch Hinzufügen von Na₂CO₃ oder H₂SO₄ gebracht. Die p_H-Werte wurden elektrometr. mittels H-Elektrode gemessen. Es wurde Cu(OH)₂ (I) nach PELLIGOT zugegeben u. nach 20 Std. der Überschuß von I durch Zentrifugieren eliminiert. Zur Messung der p_H-Endwerte mußte wegen der Gift-Wrkg. des Cu auf die H-Elektrode eine Glas-Elektrode genommen werden. Die Verb. des I mit den Proteinen hat eine leicht saure Wrkg. auf die umgebende Flüssigkeit. (Ann. Inst. Pasteur 73. 882—84. Sept. 1947.) BENISCHKE. 4574

Francis Teyeau und René Rolland, *Das Adsorptionsvermögen der Proteine gegenüber Gallensalzen*. Es wird versucht, das unterschiedliche Adsorptionsvermögen der Proteide gegenüber den Gallensalzen (I) im Serum Normaler (12—30 mg/Liter Serum) aufzuklären. Vff. gehen von der Annahme aus, daß die Menge der adsorbierten I durch ein Proteid eine Funktion seiner Oberflächenaktivität ist. Ist diese Oberfläche teilweise,

wie bei den Serumproteiden (= Lipido- u. Glucoproteide), durch andere Substanzen besetzt, wird die Menge der adsorbierbaren I geringer. An Hand eingehender Verss. ließ sich feststellen, daß lipidfreies Serum gegenüber lipidhaltigem das 10- bis 50fache mehr an I zu adsorbieren vermag. Bei Kranken mit durch Retention entstandennem, Ikterus wurden 2 verschied. Gruppen von Lipiden isoliert: 1.) mit Ae. extrahierbare, die im Serum Normaler fehlten, 2.) nicht mit Ae. extrahierbare u. an Proteide unter Bldg. von Lipoproteiden gebundene Lipide. Es wird angenommen, daß die I im Serum bei Cholämie das Bindeglied zwischen Proteiden u. Lipiden bilden. Dies würde die Instabilität des Lipoproteidsyst. im Serum Ikterus-Kranker erklären. (Bull. Soc. Chim. biol. 29. 108—111. Jan./März 1947. Bordeaux.) EBEN. 4574

P. Blanquet und F. Teyeau, *Über die Oberflächenspannung von Gemischen aus Serum und gallensauren Salzen*. Zur Unters. der bzgl. der Grenzflächenaktivität puffernden Wrkg. des Serums gegenüber unter ikter. Erscheinungen auftretenden gallensauren Salzen wurde in 59 Verss. die Änderung der Oberflächenspannung von Na-Cholat bei steigender Serumkonz. gemessen. Es kamen n. u. lipoidfreie Pferdeseren zur Anwendung. Die Messungen erfolgten 48 Std. nach der Herst. der Mischungen, um unliebsame Zeiteffekte zu eliminieren. — Bei sehr geringen Serumkonz. fiel die Oberflächenspannung des reinen Na-Cholats stark ab, um bei weiterer Konzentrationserhöhung unter gewisser Abhängigkeit vom p_H wieder anzusteigen. Dann aber fiel sie bei lipoidfreiem Serum mit weiter steigender Serumkonz. stetig ab, während sie beim n. Serum etwa gleich blieb. Das deutet auf ein Pufferungsvermögen der Serumlipide hin. Die physiolog.-patholog. Bedeutung dieser Erscheinung für ikter. Seren wird kurz besprochen. (C. R. Séances Soc. Biol. Filiales 141. 757—59. Juli 1947. Bordeaux, Fac. de méd. et pharm., Labor. de chimie biol. et méd.) D. PETERS. 4574

F. Teyeau und J. Breton, *Über die Existenz von Eiweiß-Fett-Komponenten*. Wird Pferdeserum, das Fett-Eiweiß-Komponenten enthält, mit Pankreatin behandelt, so werden die Eiweißanteile zu Polypeptiden gespalten, während die mit Fett verknüpften Anteile von Eiweiß unbeeinflusst bleiben. Die auf diesem Wege erhaltenen Komplexe sind nicht mit Ae. extrahierbar. (C. R. Séances Soc. Biol. Filiales 141. 756—57. Juli 1947. Bordeaux, Fac. de méd. et de pharm., Labor. de chim. biol.) BAERTICH. 4574

René Hazard und Colette Bonamy, *Mit Hilfe des Blutserums verglichene Hydrolyse des Novocains (Procains), einiger anderer Salze des p-Aminobenzoyldiäthylaminöthylalkohols und anderer p-Aminobenzoesäure-Abkömmlinge*. Das n. menschliche Serum hydrolysiert Novocain vollständig in 20—30 Minuten. Um festzustellen, ob andere Salze dieses Esters durch Blutesesterase die gleiche Zers. erleiden u. ob diese Esterase die p-Aminobenzoesäureester anderer Aminoalkohole mit derselben Geschwindigkeit angreift, werden jeweils 1 cm³ Blutserum mit 1 cm³ einer Lsg. von 1:10000 der nachstehenden Salze dieses Esters behandelt: Hydrochlorid (Procain, I), Hexanat (Dunacain), Citrat, Phenylpropionat, Phenylacetat u. Diäthylacetat. In 15 Min. entspricht die Hydrolyse etwa der, die das I erleidet; in 30 Min. ist sie in allen Fällen vollständig. Die Salzart der Amingruppe der I-Base beeinflusst die Geschwindigkeit ihrer Hydrolyse nicht merklich. Mehrere durch Ersatz des Diäthylaminoäthylalkohols durch andere Aminoalkohole mit verzweigten Ketten oder einfache Alkohole gewonnene Verb. werden gleichfalls der Einw. n. menschlicher Seren ausgesetzt; die Hydrolyse wird mit der durch I hervorgerufenen verglichen. Die Hydrolyse des Larocains stimmt mit der des I überein; die des Butellins erreicht in 2½ Std. 100%; die des Skuroformus ist in 24 Std. kaum vollständig; die des p-Aminobenzoesäureäthylesters erreicht in 24 Std. 30%. (C. R. Séances Soc. Biol. Filiales 141. 278—80. März 1947.) WESLY. 4574

Walter Seitz, *Über die Fällung von Serumeiweiß durch Trypanblau und ihre diagnostische Bedeutung*. Sulfogruppen tragende Farbstoffe besitzen eiweißfällende Wrkg.; bes. das Trypanblau (I) fällt unter gewissen Bedingungen die Serumeiweißkörper. Es wurde eine Serumverdünnungsreihe als Standardmeth. entwickelt, die bei Seren mancher Krankheiten (Hypoproteinämie, Lebererkrankungen, Blutkrankheiten) bes. deutliche Abweichungen im dabei auftretenden Fällungsband im Vgl. zum Serum Normaler aufweist. Die Abweichungen waren weniger vom Globulin- als vom Albumingeh. des Serums abhängig. Die mit I erhaltenen Fällungen zeigten Analogien zu den Ergebnissen der Takata-Rk. u. des WELTMANNschen Koagulationsbandes, aber keine Parallelen zu den Meßresultaten der Blutkörperchen-Senkungsgeschwindigkeit. (Z. ges. inn. Med. Grenzgebiete 2. 234—38. April 1947. Berlin, Charité, I. Med. Klinik.) W. BRANDT. 4574

F. Wuhrmann, Ch. Wunderly und W. Bubb, *Zur Prüfung der Kolloid-Labilität des menschlichen Blutserums in der Praxis. Vergleichende Untersuchungen über Cadmium-, Cephalin-, Thymol- und Takata-Reaktion*. Die Cd- (I), Cephalin- (II), Thymol- (III)

u. *Takata*-Rk. (IV) wurden auf ihre spezif. diagnost. Auswertbarkeit bei verschied. Krankheitsbildern u. -Phasen mit folgendem Ergebnis untersucht: I—IV sind unspezif. u. prüfen vor allem die von der Proteinzus. abhängige Serumlabilität. Unbeschadet des positiven Ausfalls bei Lebererkrankungen sind sie nicht leberspezifisch. I—III erweisen sich bei den verschiedensten Krankheitsgruppen als prakt. gleichwertig u. gleichempfindlich; bei einer großen Zahl untersuchter Sera waren sie in $\frac{2}{3}$ aller Fälle positiv. IV ist weder leber- noch lebercirrhosespezif. u. fällt auch bei allen anderen Krankheitsgruppen gegen I—III deutlich ab. Bei Lebererkrankungen war sie nur in $\frac{1}{3}$, bei Lungentuberkulose in $\frac{1}{4}$, bei allg. Entzündungen in $\frac{1}{6}$ der Fälle positiv. I—III sind in Einzelfällen oft verschied. empfindlich. Prakt. genügt aber eine dieser Rkk., bes. bei Wiederholungen, vollauf. Hinsichtlich Einfachheit, Schnelligkeit der Durchführung u. Haltbarkeit des mol.-dispersen Reagens bevorzugen Vff. I, die dieselbe Empfindlichkeit aufweist wie die teilweise kolloiddispersen Reagentien bei II—IV. (Schweiz. med. Wschr. 77. 667—70. 28/6. 1947. Zürich, Univ., Med. Klin.)

SCHULENBURG. 4574

C. H. Gray und Joanna Whidborne, Weitere Untersuchungen über die von den *Bergh-Reaktion*. Die Bldg. von *Azobilirubin* (I) aus bilirubinhaltigen Körperfl. unter verschied. Bedingungen wird untersucht. In Ggw. von Phosphatpuffern im Harn wurde in den Seren schnell I gebildet. Hohe Harnstoffkonz. beschleunigt die Bldg. von I. Unterschiede bei der Bilirubinbest. nach MALLOY u. EVELIN bzw. nach RAPPAPORT u. EICHORN können auf verschied. pH-Werten u. Harnstoffkonz. beruhen. In Ggw. von Na-Citrat, Citronensäure, Coffein u. Harnstoff kann I schnell gebildet werden. Der Zusammenhang zwischen der Bldg. von I unter dem Einfl. verschied. Katalysatoren u. den einzelnen Krankheiten wird besprochen. Die Ausdrücke direktes u. indirektes Bilirubin sollten verlassen werden, da kein Beweis für zwei Formen vorhanden ist. Der Ausdruck direkter-indirekter Quotient wird als Bezeichnung der direkten Reaktionsausdehnung empfohlen. (Biochem. J. 41. 155—61. 1947. London, King's Coll. Hosp., Biochem. Labor.)

KUNZMANN. 4574

Armand J. Quick, Ist die Wirkung des Calciums bei der Blutgerinnung eine stöchiometrische oder katalytische? Auf Grund der Vers.-Ergebnisse kommt Vf. zu der Auffassung, daß stöchiometr. Ca-Mengen in Beziehung zur Thrombin(I)-Produktion stehen, denn wenn die Ca-Konz. im Plasma geringer als 0,00015 mol., selbst bei sehr hoher Thromboplastin-Konz., ist, wird nur wenig Prothrombin (II) in I umgewandelt. Die kleine umgewandelte I-Menge genügt, um das Fibrinogen zur Gerinnung zu bringen. Wäre die Ca-Wrkg. eine katalyt., so würde das gesamte II in I umgewandelt werden müssen. Das erfolgt nur bei einer Mindest-Ca-Konz. von 0,0012 molar. (Science [New York] 106. 591. 12/12. 1947. Milwaukee, Wis., Marquette Univ., School of Med., Dep. of Biochem.)

BRATFISCH. 4574

Pierre Fredericq, Wirkungen verschiedener proteolytischer Bakterienenzyme auf die Blutgerinnung. Proteolyt. Bakterienenzyme werden in 3 Gruppen eingeteilt: 1. solche, welche die Blutgerinnung verhindern, indem sie Prothrombin (I) u. Fibrinogen (II) zerstören; 2. solche, die Oxalatplasma koagulieren, indem sie I aktivieren u. 3. solche, die Oxalatplasma durch direkte Einw. auf das II koagulieren. Die physiol. Blutgerinnung dürfte zurückzuführen sein auf die Aktivierung zweier proteolyt. Fermente, deren Vorstufen im Plasma Tryptase u. Thrombin sind. (Bull. Soc. Chim. biol. 29. 121—22. Jan./März 1947. Liège.)

GOEBEL. 4574

H. O. Bang und Poul Bechgaard, Die Haltbarkeit der Blutkörperchen im koagulationsgehemmten Blut. Verglichen wurden Oxalat-, Citrat- u. Heparinblut. Die Best. der Erythrocytenzahl u. des Hämoglobins läßt sich ohne nennenswerten Fehler in Blut ausführen, das bis zu 24 Std. nach Entnahme aufbewahrt ist. Die Zahl der Leukozyten, bes. der segmentkernigen, nimmt jedoch wenige Std. nach Entnahme bedeutend ab. (Nord. Med. 35. 1749—50. 22/8. 1947. Kopenhagen.)

GABEL. 4574

J. P. Soulier und J. Gueguen, Die Hypoprothrombinämie-Wirkung von Phenylindandion bei dem Kaninchen. Die Anwendung beim Menschen. Die Verss. der Vff. zeigten, daß eine ausgesprochene Antivitamin K-Wrkg. bei Phenylindandion besteht. Die beobachteten Nebenwrkkg. sind: Trockenheit des Mundes, Polydipsie, Polyurie, mitunter auch Tachycardie. Die Erscheinungen, die den Kranken nicht stark beunruhigen, treten nach 24 Std. auf u. dauern einige Tage. Der Spielraum im Hinblick auf die Toxizität ist größer als bei dem ähnlich wirkenden Dicumarol, wie auch die Wrkg. schneller einsetzt. (C. R. Séances Soc. Biol. Filiales 141. 1007—11. Okt. 1947. Paris, Centre nat. de la Transfusion sanguine.)

BAERTICH. 4574

Mihály Gerendás und László Lóránd, Hämophilienblutgerinnung und Plasmakinin. Nach LAKI wird die Thrombinldg. bzw. die Blutgerinnung durch die Thrombokininase in Gang gesetzt, für die autokatalyt. Thrombinldg. ist dagegen das kinaseähnliche

Plasmakinin verantwortlich, das gleichzeitig mit dem Thrombin entsteht oder aktiviert wird. Die Gerinnungsverzögerung des Hämophilenbluts ist auf den Wegfall der autokatalyt. Thrombinbdg. zurückzuführen, wobei nach LAKI die Frage offen bleibt, ob unter dem Plasmakininmangel ein Fehlen der Prokinase oder des aktivierenden Faktors zu verstehen ist. Die Unterss. der Vff. sprechen dafür, daß im Hämophilenblut die Plasmakinase vorhanden ist, der aktivierende Faktor aber fehlt. (Arch. biol. hungarica [2] 17. 330—36. 1947. Tihany am Balaton, Ungar. Biol. Forschungsinst. und Budapest, Univ., Biochem. Inst.) W. BRANDT. 4574

John S. Lawrence und Charles G. Craddock jr., Hämophilie: Der Mechanismus der Bildung und Wirkung eines bei zwei Fällen gefundenen Anticoagulans. Zusammenfassung der teilweise schon veröffentlichten Untersuchungsergebnisse bei zwei Hämophilen. (Science [New York] 106. 473—74. 14/11. 1947. Rochester, Univ., School of Med. and Dent., Dep. of Med., and Strong Mem. and Municipal Hosp., Med. Clinic.) JUNKMANN. 4574

Eugene C. Loomis, Charles George jr. und Albert Ryder, Fibrinolyse: Nomenklatur, Einheit, Bestimmung, Darstellung und Eigenschaften. Fibrinolyse (I) ist das aktivierte lyt. Prinzip aus Serum oder Plasma. **Profibrinolyse (II)** ist die inakt. Form oder eine Vorstufe von I. Es ist wahrscheinlich ident. mit dem *Prothrombin* → *Thrombin*-Enzym bei der Koagulation. **Streptokinase (III)** ist das durch einige hämolyt. Streptokokken erzeugte Toxin. **Antifibrinolyse**, im Plasma u. Serum enthalten, blockiert die Wrkg. von I auf *Fibrin* oder *Fibrinogen*. **Antiprofibrinolyse**, ebenfalls in Plasma u. Serum enthalten, blockiert die Umwandlung von II in I. **Antistreptokinase**, Bestandteil des Plasmas u. Serums inhibiert III. Die Einheit für I wird definiert u. eine Bestimmungsmeth. dafür angegeben. Die Darst., die Vergleichung verschied. Präpp. u. die Eigg. des I werden beschrieben. (Arch. Biochemistry 12. 1—5. 1947. Detroit, Mich., Parke, Davis and Comp.) LOCH. 4574

Kurt Nikolai von Kaulla, Betrachtungen zur postnarkotischen Fibrinolyse. Im Rahmen von Arbeiten zur Thrombosebekämpfung wurde die postoperative fibrinolyt. Wrkg. des Blutes in vitro reproduziert u. festgestellt, daß unmittelbar nach Operationen Lysis eintritt, die mehrere Std. bestehen bleibt; sie ist unabhängig von der Narkoseart u. zeigt sich am häufigsten bei Lokalanästhesie, so daß man neben ätiolog. noch nicht völlig geklärten körperlichen Vorgängen die Narkose als auslösenden Faktor ansehen u. von einer *postnarkot. Fibrinolyse* sprechen kann. Es handelt sich dabei um eine Kombination enzymat. u. physikal. chem. Vorgänge. Das Ferment wird durch 10^{-3} mol. Monojodessigsäure gehemmt, ist aber bis 56° thermostabil. Bei der Koagulation des Fibrins werden zweifellos Fermente absorbiert u. zwar steigend mit wachsender Oberfläche bzw. mit steigender Verdünnung des Plasmas bis zu einem Optimum (1:9 bis 1:19 beim Menschen); darüber hinaus läßt die lyt. Kraft wieder nach. Es scheint, daß die Narkotica durch ihre Affinität zu den Lipoiden wirken; Novocain u. subcutane NaCl-Injektionen, die zu einer Erhöhung des Phosphatidspiegels führen, steigern die Lysis offenbar durch Verstärkung der Adsorption auf Grund der bekannten Oberflächenwrkg. der Phosphatide. Als eigentliche Ursache der Fibrinolyse wird ein der *Tryptase* des Blutes nahestehendes Ferment angesehen, das n. durch einen Inhibitor in inakt. Zustand gehalten wird. Die genauere Kenntnis aller Eigg. dieses Ferments wird für die Thromboemboliebekämpfung von Bedeutung sein. (Schweiz. med. Wschr. 77. 313—16. 8/3. 1947. Freiburg i. Br., Chirurg. Klinik der Univ.) SCHULENBURG. 4574

M. Mason Guest, Arnold G. Ware und Walter H. Seegers, Eine quantitative Untersuchung von Antifibrinolyse in Hühnerplasma: Zunahme der Antifibrinolyse-Wirksamkeit während Pteroylglutaminsäuremangels. Die aus bisher vorliegenden Unterss. sich ergebende Kenntnis über Vork., Bldg. u. Wirksamkeit dieses Enzyms wird kurz gekennzeichnet. Die Darst. von Imidazolpuffer, Fibrinogen- u. standardisierter Fibrinolyse (I)-Lsg. sowie die Feststellung der I-E. wird beschrieben. Es wurde festgestellt, daß bei Auflösung von Fibrin (II)-Gerinnsel der log. der benötigten Zeit umgekehrt proportional dem log der I-Konz. ist. Die Zeit der Auflösung wird auch durch die Menge des II-Substrats beeinflusst. Größere II-Konz. benötigen längere Auflösungszeiten u. diese Beziehung ist eine geradlinige Funktion. Bei Inaktivierung von I mit wenig Antifibrinolyse (III) kommt die Inaktivierungs-Rk. in < 10 Min. zu einem Gleichgewicht, wobei akt. I verbleibt. Die Differenz zwischen ursprünglichem I u. dessen Konz. beim Gleichgewicht ist ein quantitativer Maßstab für die III-Wirksamkeit. So wurde festgestellt, daß bei makrocyt. Anämie des Huhnes (infolge Mangels an Pteroylglutaminsäure) eine Zunahme der III-Wirksamkeit im Plasma auftritt. Durch Zufuhr dieses Wirkstoffes wird die III-Zunahme beseitigt. Auf die prakt. Bedeutung dieser Best. als Ergebnis vorläufiger Unterss. beim Menschen wird hinge-

wiesen. (Amer. J. Physiol. 150. 661—69. Okt. 1947. Detroit, Univ., Coll. of Med., Dep. of Physiol.) SCHWAIBOLD. 4574

W. K. Rieben, *Eine neue Methode zur quantitativen, in 2 Phasen erfolgenden Prothrombin-Bestimmung im Plasma.* (Vgl. C. 1948. II. 867.) Es wird eine Zweiphasenmeth. zur quantitativen Best. des Plasmaprothrombins (I) beschrieben. Sie unterscheidet sich von der Meth. von WARNER (WARNER u. Mitarbeiter, Amer. J. Physiol. 114. [1939.] 667) durch geringeren Zeitaufwand u. erhöhte Genauigkeit. Es erfolgt zunächst Umwandlung des I in Thrombin (II) durch Zugabe einer Thromboplastin/CaCl₂-Mischung zu dem mit Oxalat verd. u. mit Veronalpuffer versetzten Plasma u. Stehenlassen des Rk.-Gemisches im W.-Bad bei 23—25°. Am günstigsten erwies sich eine Plasma/Oxalat-Verdünnung von 1/50. Hierbei lag die Prothrombinzeit für n. Plasma zwischen 24—40 Sekunden. Im 2. Teil der Meth. wird zu einem aliquoten Teil der aktivierten Mischung Fibrinogen zugegeben u. die II-Aktivität gemessen, die dargestellt wird durch die für die Bldg. des Fibrinklumpchens notwendige Zeit (Mittelwert aus 3 Parallelbestimmungen). Die I-Aktivität eines unbekanntes Plasmas erhalten Vff. durch Division der mittleren I-Zeit von 6 n. Plasmaproben durch die I-Zeit des unbekanntes Plasmas u. Umrechnung in Prozent. Der mittlere relative Fehler beträgt für diese Meth. $\pm 1,75\%$. Das p_H-Optimum für die I-Aktivität lag bei 7,6. (Bull. Soc. Chim. biol. 29. 111—21. Jan./März 1947. New York, Hosp., Dep. Chim. et Zurich, Univ., Inst. Chim.) EBEN. 4574

Björn Ingelman, *Ein Inulinschwefelsäureester mit antikoagulierender Wirkung.* Der von Vf. aus Inulin u. Chlorsulfonsäure in Pyridin hergestellte Inulinschwefelsäureester besitzt starke antikoagulierende Wrkg. (in vivo die doppelte des Heparins), kann aber wegen seiner Toxizität nicht für intravenöse Injektionen verwendet werden. — Vf. nimmt generell an, daß untox. Heparinersatzstoffe kaum durch einfache Sulfonierung gewöhnlicher Polysaccharide erhalten werden können. (Ark. Kem., Mineralog. Geol., Ser. B. 24 B. Nr. 5. 1—4. 1947. Uppsala, Univ., Inst. of Physical Chem.)

MARGARETE VELDER. 4574

L. A. Nalefski und George V. LeRoy, *Dicumarol bei experimentellem Myocardialinfarkt.* Bei Hunden hat die Dicumaroltherapie keinen erkennbaren Einfl. auf die Heilung von experimentellem Myocardinfarkt. (J. Lab. clin. Med. 32. 1417. Nov. 1947. Chicago.) KUNZMANN. 4574

F. L. Munro und A. M. Lupton, *Der Einfluß der Dicumarolbehandlung auf die Hirnthrombokinaseaktivität von Kaninchen, Ratten und Hunden.* Ein Vgl. zwischen der Hirnthrombokinaseaktivität von n. u. dicumarolbehandelten Kaninchen, Ratten u. Hunden zeigt, daß durch die Behandlung mit Dicumarol die Hirnthrombokinase von Kaninchen an Aktivität abnimmt, während bei Hunden u. Ratten keinerlei Änderungen auftreten. Technik: Die Tiere werden 3 Tage lang mit Dicumarol vorbehandelt, die Kaninchen in einer Dosierung von 10 mg/kg, ebenso die Hunde. Die Ratten erhalten 6 mg pro Tier. Das sorgfältig von Gehirnhäuten u. Gefäßen gesäuberte Gehirn wird im Mörser zerrieben u. mit Aceton getrocknet, danach eine Kochsalzsuspension nach QUICK (Amer. J. clin. Pathol. 15. [1945.] 560) hergestellt u. dazu das gleiche Vol. einer 0,025 mol. Calciumchloridlg. gegeben. Zu 0,2 cm³ dieser Mischung werden 0,1 cm³ Fibrinogen u. 0,1 cm³ Plasma hinzugefügt. Die Unters. finden am unverdünnten Plasma, am 1:6 verdünnten Plasma u. am dicumarolbehandelten, unverdünnten Plasma statt. Die Ergebnisse sprechen für eine artspezif. Wrkg. des Dicumarols auf die Hirnthrombokinase. (Arch. Biochemistry 15. 245—50. 1947. Philadelphia, Pa., Charlotte Drake Cardeza Foundation, Dep. of Med., and the Dep. of Pharmacol., Jefferson, Med. Coll. and Hospital.) J. JÜRGENS. 4574

E. J. Mackowiak und R. D. Barnard, *Vergleich der Neutralisationswirkung einiger Stoffe gegenüber Heparin in vitro.* Menschliches Globin hemmt Heparin (I) nur sehr langsam, vollkommene Hemmung wird erst innerhalb 12 Std. erreicht. Zur Neutralisation von 2 mg% I sind 400 mg% Globin notwendig; eine solche Konz. ließe sich zwar klin. erreichen, eine Anwendung des Globins ist aber wegen der langsamen Wrkg. nicht günstig. Hämatoxylin wie Lactose in fester Phase hemmen ebenfalls I; günstiger, ja klin. brauchbar, erscheint aber Toluidin blau, mit welchem in vitro bis 100 mg% I inaktiviert werden können. (J. Amer. pharmac. Assoc., sci. Edit. 36. 383—84. Dez. 1947.) JUNG. 4574

Thomas W. Parkin und Walter F. Kvale, *Neutralisation von Heparin mit Protamin (Salmin).* In vitro neutralisiert 1,5 mg Salmin (I) 1,0 mg Heparin (II). Bei Tiervers. neutralisiert intravenöses I intravenöses II. Beim Menschen ändern 40—50 mg I innerhalb 5 Min. eine durch II veränderte Koagulationszeit auf n. Höhe. Tox. Wrkgg. wurden bei I nicht beobachtet. 40—50 mg I neutralisieren die Wrkg. von 50 mg II.

I muß langsam injiziert werden. (J. Lab. clin. Med. 32. 1396. Nov. 1947. Rochester, Minn.) KUNZMANN. 4574

J. Richard R. Bobb und Harold D. Green, *Wirkung von Heparin auf ischämische Kompressionschocks*. 2,5 mg Heparin (I) in NaCl-Lsg. wurden intravenös in Hunde injiziert, darauf halbstündlich 9 mal je 0,5 mg/kg Körpergew., so daß das Blut nicht koagulierbar war. Gegenüber 9 Hunden zeigten die heparinisierten Tiere keinen Unterschied hinsichtlich der Stärke eines Schocks durch 6std. ischäm. Kompression der hinteren Extremitäten u. hinsichtlich der Dauer des Überlebens dieses Schocks. Diese Dauer war bei niedriger Zimmertemp. etwas größer als bei höherer Zimmertemp. bei gleichem Krankheitsbefund nach der Autopsie. Die z. T. bedeutenden Schwankungen der einzelnen Versuchsergebnisse wurden durch mathemat. Ansatz als statist. unwesentlich erkannt. (Amer. J. Physiol. 150. 697—99. 1/10. 1947. Winston-Salem, N. C., Wake Forest Coll., Bowman Gray School of Med., Dep. of Physiol. and Pharmacol.) DU MONT. 4574

Harry J. Greene und Leo Loewe, *Die therapeutische Verwendung von Heparin-Pitkin-Menstruum als Gerinnungshemmungsmittel bei thromboembolischen Komplikationen im Wochenbett und in der Frauenheilkunde*. Die Erfahrungen an 53 Patientinnen mit thromboembol. Komplikationen rechtfertigen die Anwendung des Heparins in subcutaner Applikation mit Pitkin-Menstruum. (Amer. J. Obstetr. Gynecol. 54. 958—69. Dez. 1947. Brooklyn, Jewish Hosp., Dep. of Gynecol.) JUNG. 4574

D. Quivy, *Anpassung der photometrischen an die biologische Bestimmungsmethode von Heparin*. Durch Transformierung der Zeit-Durchlässigkeitskurve in ein lineares Thrombogramm ist es möglich, aus letzterem die gerinnungshemmende Wrkg. eines Heparin (I)-Präp. durch Vgl. der hiermit hervorgerufenen mittleren Gerinnungsdauer mit den durch Zusatz bekannter I-Mengen zum gleichen Plasma bedingten Koagulationszeiten zu ermitteln. (C. R. Séances Soc. Biol. Filiales 141. 608—11. Juni 1947. École pratique des Hautes-Études, Labor. de physiol. pathol.) K. MAIER. 4574

D. Quivy, *Bemerkungen zum Vorschlag der biologischen Bestimmung des Heparins mittels Photometrie*. (Vgl. vorst. Ref.) Nach den vom Vf. durchgeführten Unters. ist die photometr. Best. für Heparin nur geeignet, wenn geringe Dosen (4 γ) vorliegen. (C. R. Séances Soc. Biol. Filiales 141. 974—76. Okt. 1947. École pratique des Hautes-Études, Labor. de physiol. pathol.) BAERTICH. 4574

Horia Slobozianu, *Clauden bei der Behandlung von Cephalhämatomen*. Zur Behandlung großer Cephalhämatome, die bis zum 10. Tage nach der Geburt keine Rückbildungstendenz zeigen, werden bis zu 10 cm³ Clauden, meist nach vorheriger Punktion u. Entleerung, in die Hämatomhöhle injiziert. (Schweiz. med. Wschr. 77. 1251. 29/11. 1947. Bucarest, Clin. Obstétricale.) ALBERTY. 4574

J. Lederer und P. Mannes, *Die Resorption des als Aerosol applizierten Eisens*. Vgl. der nach Inhalation einer 1%ig. FeSO₄-Lsg. u. einer 1%ig. Lsg. des Fe(III)-Deriv. des Na-Salzes der α - γ -Dioxy- β - β -dimethylbuttersäure gemessenen Eisenplasmaspiegel mit den Ausgangswerten bewies, daß lediglich Fe(II)-, nicht aber Fe(III)-Verbb. in Aerosolform resorbiert werden können. (C. R. Séances Soc. Biol. Filiales 141. 966—67. Sept. 1947. Louvain, Univ., Labor. de Pathol. gén.) C. O. LAUBSCHAT. 4575

Milton J. Vander Brook, Stanley C. Lyster, Boyd E. Graham, Noel E. Pomeroy und George F. Cartland, *Intravenös verabfolgte Gelatine, eine toxiologische Untersuchung*. Im Experiment am Hund zeigen Vff., daß intravenöse Gelatine(I)-Gaben unschädlich sind, wenn sie im Anschluß an massiven Blutverlust auch über mehrere Wochen hinweg gegeben werden. Histolog. war lediglich eine Zunahme der sudanophilen Tröpfchen in den KUPFFERSCHEN Zellen zu bemerken. I wurde nicht in der Leber oder in den Nieren gespeichert u. im wesentlichen durch die Nieren ausgeschieden. Auf die Hämoglobinbdg. hat I offenbar keinen störenden Einfluß. (J. Lab. clin. Med. 32. 1115—20. Sept. 1947. Kalamazoo, Mich.) LAPP. 4576

M. D. McCarthy, W. M. Parkins (unter techn. Mitarbeit von Jean Conver und Douglas Heiner), *Vergleich der Wirksamkeit von Albumin, Globin, Hämoglobin, Gelatine, Oxypolygelatine, Salz- und Ringerlösung, Blut und Plasma auf das Überleben von Ratten, welche standardisierten Brühverbrennungen ausgesetzt waren*. Nach einer Verbrennung, welche an Kontrolltieren eine Todesquote von 50% besitzt, konnte durch Infusion von 2% des Körpergew. an Gesamtblut, Plasma, 25%ig. Serumalbuminlsg., eine Überlebensquote von über 90%, durch 0,85%ig. Salzlsg., 5%ig. Albuminlsg., 4%ig. Gelatinelsg., Blutkörperchenaufschwemmung in 0,85%ig. Salzlsg. eine Quote von über 85%, durch Oxypolygelatine (5%) u. menschliches Hämoglobin (7% des Körpergew.) eine Quote von über 75% am Leben gehalten werden. Bei einer eben 100% Tod bewirkenden Verbrennung ergab zweimalige Infusion von 4% des Körpergew. an NaCl 30% Überleben, 5%ig. Serumalbumin 86% u. 4%ig. Gelatine 0%, wurden 3 Infusionen mit 10%

des Körpergew. verabreicht, so ergab NaCl 86%, 4%ig. Serumalbumin 86% u. 4%ig. Gelatine die Quote 50%. 2 bzw. 3 Infusionen mit 25%ig. Serumalbuminlg. ergaben die Quote 0. Bei einem Vgl. der Überlebensquote nach Infusion von 1,06 bzw. 0,87%ig. NaCl-Lsg. mit u. ohne Zusatz von 5% Albumin ergab sich kein signifikanter Unterschied. Albumin in Glucoselsg. bzw. Glucoselsg. allein waren ohne Wirkung. Verschied. Ringerslgg. zeigten keine Vorteile gegenüber NaCl-Lösungen. — In sämtlichen Versuchsgruppen wurden die Hämatokritwerte der Tiere bestimmt, zwischen Überlebensquote u. Hämatokritwerte bzw. Plasmavol. besteht keine eindeutige Beziehung. — Die Verss. weisen darauf hin, daß NaCl- u. W.-Zufuhr die wesentlichste therapeut. Rolle spielen. (Amer. J. Physiol. 150. 428—43. 1/9. 1947. Philadelphia, Pa., Univ., Harrison Dep. of Surg. Res.) JUNG. 4576

M. Grace Eggleton, *Über einige Faktoren, die den Säuregrad des Harns beim Menschen beeinflussen.* Das Anwachsen des Säuregeh. im Harn nach Verabreichung von Ammonsulfat bzw. -chlorid steht in Verb. mit einem Ansteigen der Pufferwrkg. (I). (Die Titrationswerte liegen zwischen 4,8 u. 8,0.) Der gleiche Effekt wird durch Injektion von hypert. Saccharose- u. NaCl-Lsgg. erzielt, wobei hier aber ein Absinken der I beobachtet wird. Die diuret. Wrkg. nach Verabreichung von hypert. Harnstoff-Lsgg. steht in Verb. mit einem Absinken des Säuregeh. u. einem Ansteigen der I. Vf. versucht die Erscheinung mit der Sekretion eines antidiuret. Hormons der Hypophyse in Verb. zu bringen. Die Berechnung der Menge an auftretenden Puffersubstanzen wird durch die Menge an Säure bestimmt, die erforderlich ist, um das p_H des Harns um 3,2 p_H-Einheiten, also von 4,8 bis auf 8,0 zu ändern. Als angenäherte Gleichung gibt Vf. an: $(7,4 - p_H) \cdot \text{Puffermenge} / 3,2$ unter der Annahme, daß die Titrationskurve des Harns eine Gerade darstellt. Durch die Gleichung wird indirekt diejenige Menge Säure bestimmbar, die durch die Harnkanälchen herangebracht bzw. die Menge an Alkali, die entfernt werden muß, um den Harn auf den entsprechenden p_H-Wert zu bringen. (J. Physiology 106. 456—65. 15/10. 1947. London, Univ. Coll., Dep. of Physiol.) BAERTICH. 4577

Clarence P. Berg und Wayne G. Rohse, *Der Tryptophangehalt von normalem menschlichem Urin.* In 24-Std.-Harnproben werden nach der Meth. von ALBANESE u. FRANKSTON (C. 1946. II. 1616) 137 bis 240 mg Tryptophan bestimmt, wogegen die Meth. von SHAW u. MCFARLANE (C. 1940. I. 3303) Werte von nur 20 bis 42 mg liefert. Letztere werden als richtiger angesehen, da sie mit mikrobiol. ermittelten Werten anderer Autoren übereinstimmen. (J. biol. Chemistry 170. 725—29. Sept. 1947. Iowa City, State Univ., Biochem. Labor.) HELLMANN. 4577

R. Sorel, Valdiguié, A. Bardier und Pigassou, *Die Rolle des Kaliums bei schweren Toxikosen des frühesten Kindesalters.* (Vgl. C. 1948. E. 1489.) Bei Säuglingen mit schwerer Toxikose u. gastrointestinalen Beschwerden, die z. T. mit den Anzeichen einer Encephalitis starben, wurde der K-Geh. der Cerebrospinalfl. systemat. untersucht u. stark erniedrigt gefunden; er war durchschnittlich halb so hoch wie bei gesunden oder aus anderen Gründen verstorbenen Kindern. (Bull. Acad. nat. Méd. 131 [3] 111. 406—08. 1947.) SCHULENBURG. 4578

Jan Asplund, *Eine quantitative Bestimmung des Gehaltes an kontrahierenden Substanzen im menschlichen Sperma und ihre Bedeutung für die Motilität und Vitalität von Spermatozoen.* Am Kaninchendarm wurden in vitro 155 Proben von Ejaculationsflüssigkeiten auf kontrahierende Eigg. geprüft. Prostaglandin (I) wurde dabei als Vergleichssubstanz benutzt. Obwohl in allen Fällen eine Kontraktion ausgelöst werden konnte, war das Ausmaß recht unterschiedlich. In gewissen Spermen konnte neben I u. Cholin eine weitere kontrahierende Substanz nachgewiesen werden, die den Tonus sehr schnell erhöhte u. deren Wrkg. durch Atropin nicht aufgehoben werden konnte. Es ergab sich keine Beziehung zwischen dem Gesamtanteil an kontrahierender Substanz u. der Motilität oder Vitalität der Spermatozoen. (Acta physiol. scand. 13. 103—08. 15/2. 1947. Stockholm, Karolinska Sjukhuset, Gynaecol. Clinic.) KIMMERLE. 4578

Max Lafon, *Untersuchungen über die Verwertung der Dotterreserven im Verlauf der Embryonalentwicklung.* 1. Mitt. Angaben über den Forellenembryo (*Salmo fario* und *Salmo irideus*). Eingehende analyt. Angaben über Zus. des Dottersackinhalts. 68% dessen Trockensubstanz sind Proteide, welche 0,55% P enthalten. Von den Lipoiden sind $\frac{2}{3}$ an Protein gebunden, der Rest frei. Steride dürften unter 1% vorhanden sein, Phosphatide überwiegen. — Mit Entwicklungsbeginn nimmt der Proteingeh. schneller ab als die Lipoide. (Arch. int. Physiol. 55. 123—52. Dez. 1947. Caen, Fac. des Sciences, Labor. de Zool.) JUNG. 4583

C. W. Emmens, *Die Beweglichkeit und Lebensfähigkeit von Kaninchen-Spermatozoen bei verschiedenen Wasserstoffionenkonzentrationen.* (Vgl. C. 1948. E. 1672.) Die Beweglichkeit u. Lebensfähigkeit von bei Raumtemp. in gepufferter 3%ig. Dextrose-Lsg.

suspendierten Kaninchen-Spermatozoen wurde bei p_H 4,4 bis 10,2 untersucht. Die Ejaculate enthielten 10 bis 60 Millionen Zellen pro cm^2 . Die angewandten Pufferlösungen waren mit 0,9—1,0%ig. NaCl-Lsgg. isotonisch. Die Lebensfähigkeit wurde dadurch festgestellt, daß die lebenden Zellen nicht durch Kongorot gefärbt wurden. Kaninchen-samen haben ein p_H von 7,0—8,2; im Durchschnitt von 24 Proben 7,6. Bei p_H 5,8 wurden sie unbeweglich u. starben schnell, während sie bei p_H 9,5—10,0 einige Std. mit verminderter Beweglichkeit überleben. Durch Säure unbeweglich gemachte Spermatozoen können durch Zugabe überschüssiger BAKER-Lsg. (p_H 8,1) wiederbelebt werden, wenn sie nicht länger als 1 Std. der Säure-Wrkg. unterlagen. In alkal. Suspensionen konnte mit BAKER-Lsg. oder mit sauren Lsgg. keine Belebung erreicht werden. (J. Physiology 106. 471—81. 15/10. 1947. London, Hampstead, Nat. Inst. for Med. Res.) CARLS. 4583

G. Fraenkel und M. Blewett, *Der Einfluß von Linolsäure und Arachidonsäure auf die Entwicklung der Mehlmotte, Ephestia kuehniella*. (Vgl. C. 1947. E. 1338.) Frühere Unterss. (J. exp. Biology 22. [1946] 172) hatten gezeigt, daß Motten der Art Ephestia Linolsäure (I) u. α -Tocopherol in der Nahrung benötigen. Es werden weitere Ergebnisse mitgeteilt, aus denen hervorgeht, daß Arachidonsäure eine ausgesprochene Wrkg. auf das Wachstum ausübt u. daß I durch Tenebrio, nicht aber durch Ephestia synthetisiert werden kann. (Biochem. J. 41. XVIII. 1947. Slough, Bucks, Imp. Coll. of Sci. and Technology, Biologic. Field Stat.) SCHORMÜLLER. 4584

Abel Lahille, *Vergleich der Ernährungswerte verschiedener Getränke*. Analysen von Rotwein, Cider u. Bier u. Berechnung der Gesamtkalorien aus denselben. Diese Werte geben nicht den wahren Nährwert, da der Alkohol vorgereiner Getränke als negativer Calorienträger anzusprechen ist. Die aus den Analysenwerten frischer Fruchtmoste (Apfel, Trauben, Orangen) errechneten Calorienwerte werden ernährungsphysiolog. voll ausgenutzt. Außerdem enthalten die Moste wichtige Vitamine. (Ann. Hyg. publ., ind. soc. [N. S.] 25. 48—55. Jan.-Febr. 1947.) GRIMME. 4585

H. H. Green, *Einfluß von Spurenelementen auf die Gesundheit von Haustieren*. Die Wrkgg. der Spurenelemente J, Cu, Co, Mn, Se, Mo u. F auf den Gesundheitszustand der Haustiere werden besprochen. (Ann. appl. Biol. 34. 159—65. Febr. 1947. Weybridge, Ministry of Agricult.) EBERLE. 4585

Dante Costa, *Untersuchungen über die biologische Ausnutzung von Calcium aus pflanzlichen Nahrungsmitteln*. Für die Ausnutzung von Ca in Nahrungsmitteln wurden folgende Faktoren gefunden: Milch 0,88; Lactuca sativa (Lattich) 0,84; Nasturtium officinale R.Br (Kresse) 0,81; Brassica oleracea var. Acefala (Kohl) 0,76; Spinacea oleracea (Spinat) 0,14. Versuchstiere waren weiße Ratten. (Bull. Soc. Chim. Biol. 29. 759—63. Juli/Sept. 1947. Rio de Janeiro, Serv. d'Alimentation de la Prévoyance Sociale.) CARLS. 4585

Théophile Cahn und Jacques Houget, *Einfluß des Hungerns auf den Kohlenhydratgehalt der Organe*. Die Unabhängigkeit des Kohlenhydratgeh. der Leber u. der Muskeln von der Dauer einer Hungerperiode, die von verschied. Forschern beobachtet worden ist, wird damit erklärt, daß diese Kohlenhydratvorräte nicht etwa unbenutzt bleiben, sondern daß eine individuell unterschiedliche, starke Neubldg. aus Lipoidreserven stattfindet. (C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 225. 1033—34. 24/11. 1947.) KALIX. 4585

Freeman H. Quimby, *Die Wirkung von chronischem Hunger und Erholung auf das Blut junger Ratten*. 30 Tage alte Ratten erhielten 12 Wochen lang eine Kost, die gerade ausreichte, um ihr Körpergew. konstant zu halten. Es zeigt sich, daß hierbei der Geh. an Plasmaproteinen, Hämoglobin u. Hämakrit höher liegt als bei n. Tieren von gleichem Gewicht u. niedrigerer als bei n. ernährten gleichaltrigen. Das Peripheralblut zeigt eine größere D. u. einen höheren Geh. an roten Blutkörperchen, als das Blut n. Tiere gleichen Gewichtes. Der Blutzuckerspiegel wird durch die Unterernährung nicht beeinflusst, jedoch zeigt sich ein Anstieg des Nichteisweiß-N u. ein teilweiser Abfall in der Zahl der weißen Blutkörperchen. Bei Rückkehr zur n. Kost tritt fast augenblicklich Hydrema u. Leucocytosis ein, jedoch ist dies nur ein vorübergehender Effekt, denn D. des Blutes u. Anzahl der weißen Blutkörperchen kehren bald zur Norm zurück. Am Ende der Erholungsperiode zeigte das Blut in allen untersuchten Punkten ein n. oder annähernd n. Bild. (Amer. J. Physiol. 151. 525—29. 1/12. 1947. College Park, Md., Univ., Dep. of Zool.) NEHRING. 4585

Werner Keil und Georg Schiller, *Zur Kenntnis der Fette aus Fettsäuren mit ungerader Kohlenstoffatomzahl*. Nachtrag zur 3., 4. u. 5. Mitt. Vff. geben die Herst. der in der 3. u. 4. Mitt. (C. 1945. I. 683) erwähnten Fette bekannt. Paraffin wurde bei 100—150° in Ggw. von Katalysatoren mit Luft teilweise oxydiert, die gebildeten Fettsäuren wurden über die Natronseifen isoliert u. nach Ausfällung mit Mineralsäuren wurde der Anteil von C_{10} — C_{23} durch Dest. herausgeschnitten. Anschließend wurde

mit Glycerin in der üblichen Weise verestert u. raffiniert. — Nachtrag zur 5. Mitt. (C. 1945. II. 260): β -Äthyladipinsäure, $C_8H_{14}O_4$, F. 61—62°. — α -Äthyladipinsäure, $C_8H_{14}O_4$, aus γ -Brombuttersäureäthylester mit Hilfe der Malonestersynth., F. 55—56°. — α -Äthylkorksäure, $C_{10}H_{18}O_4$, analog aus ε -Bromcapronsäureäthylester, F. 68—70°. (Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. 282. 135—36. Juli 1947. I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges.) E. BECKER. 4585

Werner Keil, Zur Kenntnis der Fette aus Fettsäuren mit ungerader Kohlenstoffatomzahl. 6. Mitt. (5. vgl. C. 1945. II. 260.) Die Prüfung des Verh. von propylverzweigten Fettsäuren im Organismus ergab, daß diese als Triglyceride mit Cocosfett verschnitten u. an Hunde verfüttert zum Teil unzers. aus dem Harn der Tiere wieder isoliert werden konnten; das gilt bes. von der α -Propylpentansäure, der β -Äthylheptansäure, der γ -Propylhexansäure u. der γ -Propylheptansäure. Dagegen wurden die höheren verzweigten Fettsäuren zum Teil zu niederen verzweigten durch β -Oxydation abgebaut, die γ -Propylheptansäure zur α -Propylpentansäure die δ -Propyloctansäure zur β -Propylhexansäure, die ε -Propylnonansäure zur γ -Propylheptansäure u. die ζ -Propyldecansäure zur β -Propylhexansäure. Ähnlich verhielt sich die γ -Methyldecansäure, die teilweise als Methylsebacinsäure ausgeschieden wurde.

Versuche: Die Fettsäuren wurden vom Dipropylcarbinol über das Bromid u. nachfolgende Malonester- oder Cyanidsynth. gewonnen. α -Propylpentansäure, $C_8H_{16}O_2$, Fl., Kp.₂₀ 128—130°. — β -Propylhexansäure, $C_9H_{18}O_2$, Fl., Kp.₈ 126°. — γ -Propylheptansäure, $C_{10}H_{20}O_2$, Fl., Kp.₁₄ 150—152°. — δ -Propyloctansäure, $C_{11}H_{22}O_2$, ölige Fl., Kp.₂₂ 167°. — ε -Propylnonansäure, $C_{12}H_{24}O_2$, ölige Fl., Kp.₁₈ 176—177°. — ζ -Propyldecansäure, $C_{13}H_{26}O_2$, ölige Fl., Kp.₂₅ 195—196°. — γ -Methyldecansäure, $C_{13}H_{26}O_2$, Fl., Kp.₁₅ 142°, wurde aus der α -Methyldecansäure über 2-Methyldecanol u. 2-Methyldecylbromid gewonnen. Die Glyceride wurden aus den Fettsäuren durch 2std. Behandlung bei 170° u. 3—4std. bei 210° mit Glycerin bei Ggw. von Zn-Staub erhalten. Nach Reinigung in der üblichen Weise betrug die SZ. unter 0,3. (Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. 282. 137—42. Juli 1947.) E. BECKER. 4585

Hans Appel, Hans Böhm, Werner Keil und Georg Schiller, Zur Kenntnis der Fette aus Fettsäuren mit ungerader Kohlenstoffatomzahl. 7. Mitt. (6. vgl. vorst. Ref.) Es gelangten Fette aus synthet. Fettsäuren zur Untersuchung. Letztere wurden aus REBECK-Paraffin, TTH-Paraffin oder FISCHER-Gatsch gewonnen. Diese Fette zeigten eine größere Beständigkeit gegen Luft, Licht u. Schimmelpilze als natürliche Fette u. wurden somit nur schwer ranzig. Lipase wirkte auf synthet. u. natürliche Fette gleich, trotz des Unterschiedes in der Zus.; während synthet. Fette ungeradzahlige u. verzweigte Fettsäuren sowie Oxy-, Keto- u. Dicarbonsäuren enthalten, wurden die in den Naturfetten vorkommenden ungesätt. Fettsäuren nicht gefunden. Nach Angaben der Vff. war der Organismus in der Lage, verzweigte Fettsäuren von C_{10} — C_{19} zu dehydrieren (in 9.10-Stellung u. cis-Verb.) u. als Depotfett einzulagern. Bei C_{18} durchlief diese Fähigkeit ein Maximum. Unter C_{10} fand keine Dehydrierung statt, sondern ein Aufbau höherer Fettsäuren, woraus geschlossen wurde, daß die niederen Fettsäuren nicht durch Abbau höherer, sondern wahrscheinlich durch Umbau aus Kohlenhydraten gebildet werden. Ungeradzahlige Fettsäuren können im Depotfett bis 85% gespeichert werden im Gegensatz zu den verzweigten (nur bis 13,6%), deren größter Teil im Harn wieder ausgeschieden wurde, entweder in Form niederer verzweigter Fettsäuren u. Dicarbonsäuren oder als saure, nicht kristallisierbare Prodd. unbekannter Konstitution. Die methylverzweigten Fettsäuren zeigten die geringste Erhöhung der ätherl. sauren Harnbestandteile. Verfütterungsverss. mit Glyceriden aus angereicherten verzweigten Fettsäuren zeigten bei Hunden tox. Erscheinungen. Bei Zuführung höherer Dosen wurde bei Ratten das Wachstum gehemmt. Niedere Fettsäuren (C_4 — C_{10} einschließlich der ungeraden) zeigten, als Glyceride mit Cocosfett gemischt, nur eine geringe Erhöhung der Diacidurie u. n. Wachstum bei Ratten. Im synthet. Fett vorkommende Dicarbonsäuren (3—4%) wurden vom Organismus zu niederen Dicarbonsäuren abgebaut, jedoch kommt diesen höher oxydierten Säuren, einschließlich der vorkommenden Oxy- u. Ketosäuren, keine toxiolog. Bedeutung zu. Ungesätt. Fettsäuren treten in synthet. Fetten nur in sehr geringen Mengen auf, ihre Bldg. beruht wahrscheinlich auf Wasserabspaltung aus Oxysäuren. Die Doppelbindung liegt in 2.3- oder 4.5-Stellung (trans-Konfiguration). Sie können auch vom Organismus aus gesätt. Fettsäuren gebildet werden (bes. Ölsäure), weniger dagegen Linol- u. Linolensäure, denen Vitamineig. zugeschrieben werden. Bei Hungerverss. an Ratten wurden gesätt. u. ungesätt. Fettsäuren in gleicher Weise abgebaut. Das aus Paraffin, Fettalkoholen u. Ketonen bestehende Unverseifbare (unter 1%) erwies sich ebenfalls als nicht giftig. (Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. 282. 220—44. Dez. 1947.) E. BECKER. 4585

**Beth von Euler, Hans von Euler und Inez Rönneham-Säberg, Einfluß der Fett-
ernährung auf das Wachstum, das Reifestadium und die Lebensdauer von Ratten.** 2. Mitt.
(1. vgl. Ark. Kem., Mineralog. Geol., Ser. A 22 A. [1945.] Nr. 8.) Von 3 Gruppen Ratten,
die verschied. Kost bekamen, wurden Wachstum u. Gedeihen über 3 Jahre beob-
achtet. Eine Gruppe erhielt in ihrer Diät Butterfett, die zweite dafür schwed. Mar-
garine u. die dritte die n. Kontrollkost. Es konnten aber keine wesentlichen Unter-
schiede des Wachstums u. der Lebensdauer zwischen den mit Margarine u. den mit
Butter ernährten Tieren festgestellt werden u. auch die histolog. Unterss. der durch-
schnittlich mit 500 Tagen verendeten Ratten ergaben keinen Unterschied. (Ark. Kem.,
Mineralog. Geol., Ser. A 24 A. Nr. 15. 1—9. 1947. Stockholm, Univ., Vitamin-Inst.)
KIMMERLE. 4585

**Beth v. Euler, Hans v. Euler und Inez Rönneham, Einfluß der Fett-
ernährung auf das Wachstum, das Reifestadium und die Lebensdauer von Ratten.** 3. Mitt. (2. vgl. vorst.
Ref.) Während der gesamten Lebensdauer von Ratten wurde der Einfl. von Butter
u. mit Vitamin A angereicherter Margarine auf das Körpergewicht, die Todesursache,
die Reifezeit u. die Fähigkeit, Junge zu ernähren, vergleichend beobachtet. Vff. stellten
fest, daß die Margarine nie der Butter unterlegen war. Eine Vitamin E-Zulage (wöchent-
lich 500 γ) bewirkte kein gesteigertes Wachstum. Als Todesursachen wurden haupt-
sächlich Pneumonie u. Nierenschäden gefunden; auch das Herz u. die Leber waren
zum Teil verändert. Kalkablagerungen erschienen in den Nieren, Herz u. Lungen.
(Ark. Kem., Mineralog. Geol., Ser. A 24 A. Nr. 20. 1—22. 1947. Stockholm, Univ.,
Vitamin-Inst. u. Inst. Res. Org. Chem.)
KIMMERLE. 4585

**I. L. Chaikoff, C. Entenman und M. Laurence Montgomery, Der Wirkungsmechanis-
mus des Antifettleberfaktors des Pankreas.** 3. Mitt. Ein Vergleich hydrolysierten und
nichthydrolysierten Caseins zur Verhütung von Fettlebern im vollständig depankreatierten
mit Insulin behandelten Hund. (2. vgl. J. biol. Chemistry 160. [1945.] 489.) Die Ver-
fütterung von hohen Eiweißdosern an depankreatierte, mit Insulin behandelte Hunde
führt zur Fettleber, die durch Zusatz von *Methionin* (I) oder hydrolysiertem Casein
verhindert werden kann. Die Versuchstiere vermögen aus dem Nahrungseiweiß kein
I frei zu machen, das zur Bldg. des Fettleber verhörender Cholins führt. Die Wrkg.
des hydrolysierten Caseins ist seinem I-Geh. zuzuschreiben. (J. biol. Chemistry 168.
177—81. 1947. Berkeley, Div. of Physiol.; San Francisco, Univ., Med. School, Div.
of Surgery.)
GRAU. 4585

**P. Aschkenasy-Lelu und H. Tuchmann-Duplessin, Wirkung von Protein-Über-
ernährung auf die somatische und sexuelle Entwicklung der jungen Ratte.** Von 2 Gruppen
abgesetzter ♀ Ratten erhielt eine ein n. Futter mit 18% Casein u. die andere ein Futter
mit 90% Casein. Die Tiere wurden nach Gew. u. Wuchs verglichen, es wurde das
Alter bei Öffnung der Vagina, das Auftreten des ersten Östrus u. der Rhythmus des
Östralcyclus festgestellt u. nach 26, 41 oder 64 Tagen Fütterung wurden die Tiere
getötet u. die Ovarien histolog. untersucht. Die somat. u. sexuelle Entw. der protein-
überernährten Tiere verlief unterschiedlich. Während die somat. Entw. während der
gesamten Versuchszeit gehemmt war, zeigte sich bei der sexuellen Entw. zunächst bis
zum Eintritt der Pubertät eine Verzögerung, danach erfolgte eine starke Stimulierung
der Ovarien sowie der gesamten Genitalsphäre. (C. R. Séances Soc. Biol. Filiales 141.
1166—68. Dez. 1947. École normale supér., Labor. de zool.)
NEHRING. 4585

**Christian Dumazert und Maurice Vermeulen, Über die durch Protein-
entzug bei der Ratte hervorgerufene Anämie.** Durch eine N-freie Diät wurden Ratten in Protein-
mangelzustand versetzt. Im Verlauf von 25—35 Tagen tritt ein Gewichtsverlust von
45% ein. Dabei sinkt die Zahl der Erythrocyten auf etwa $3 \cdot 10^6$, das Reticulocyten-
verhältnis ist kaum verändert. In den ersten 15 Tagen bleibt der Hämoglobinwert
konstant (0,20) u. steigt danach bis auf 0,30. Die Tiere sterben nach etwa 40 Tagen.
Wird vom 35. Versuchstag 15% Casein zugelegt, so fällt der Globulinwert auf 0,18,
gleichzeitig steigt das Reticulocytenverhältnis. Kein Tier hat länger als 55 Tage gelebt.
Durch Caseinzulage können wohl die bei der hyperchromen Anämie auftretenden
Hämoglobinverluste wettgemacht werden, doch ist die Reponation der übrigen Pro-
teinverluste nicht mehr möglich. (C. R. Séances Soc. Biol. Filiales 141. 292—94.
März 1947. Fac. de méd. et de pharm., Labor. de chim. biol.)
LOCH. 4585

**Christian Dumazert und Maurice Vermeulen, Die Wirkung von Leberextrakten auf
die durch anhaltenden Protein-entzug bei der Ratte hervorgerufene Anämie.** (Vgl. auch
vorst. Ref.) Durch Imonatige Verabfolgung eines proteinfreien Futters wird bei
Ratten eine hyperchrome Anämie hervorgerufen, worauf ihnen eine einmalige In-
jektion von Leberextrakt gegeben wird. Dadurch wird das weitere Absinken der
Erythrocyten vorübergehend verlangsamt. Gleichzeitig mit einer am 5. Tage nach der
Injektion einsetzenden Erniedrigung des Globulinwertes steigt das Reticulocyten-

verhältnis auf 22. Später erscheinen wieder die typ. Merkmale der hyperchromen Anämie. Auf diesen Beobachtungen aufbauend, soll eine Meth. zur Best. der Aktivität von Leberextrakten ausgearbeitet werden. (C. R. Séances Soc. Biol. Filiales 141. 294—96. März 1947. Fac. de méd. et pharmac., Labor. de chimie. biol.) LOCH. 4585

Jean Blaizot, *Wirkungen von Hitzebehandlungen auf den Nährwert einiger Leguminosen*. Nach der Gewichts- u. der Bilanzmeth. wird im Fütterungsvers. an weißen Ratten gezeigt, daß das Protein der Linse (*Lens esculenta*) sehr geringwertig, das der Erbsen (*Pisum sativum*) etwas besser ist u. daß dasjenige der Kichererbsen (*Cicer arietinum*) ein fast n. Wachstum gewährleistet. Beide Arten Erbsen aber führen nach 20tägiger Fütterung zu einem Gewichtssturz (Schädigung von Leber u. Nieren). Durch Autoklavieren (1 Std. bei 1 atü) sinkt der Ernährungseffekt sehr stark ab; er wird bei der Linse fast gleich Null. Es wird dabei ein Ansteigen des „Nichtproteinstickstoffes“ (ohne Ernährungseffekt) offensichtlich; Verdaulichkeit von Kohlenhydraten u. P bleibt unverändert. Setzt man Erhitzungszeit u. Druck herab (15 Min. bei 0,5 atü), dann erscheint der Ernährungseffekt gegenüber den nicht hitzebehandelten Leguminosen prakt. nicht beeinträchtigt, aber auch nicht verbessert. Widersprechende Ergebnisse zwischen Gewichts- u. Bilanzvers. werden in der Richtung gedeutet, daß der Ernährungseffekt nicht nur von den Aminosäuren des Proteins, sondern auch von einem noch unbekanntem, alkalifesten, thermolabilen Faktor abhängt. Es wird die Forderung abgeleitet, daß die Lebensmittelindustrie bei ihren Operationen küchentechn. Vorteile nicht mit einer Beeinträchtigung des Ernährungseffektes erkaufen darf. (Bull. Soc. sci. Hyg. aliment. Alimentat. ration. 35. 23—35. 1947. Bellevue, S.-et-O., C. N. R. S., Labor. de Biochim. de la Nutrition.) TAUFEL. 4585

W. H. Riesen, D. R. Clandinin, C. A. Elvehjem und W. W. Cravens, *Das Freiwerden von essentiellen Aminosäuren aus rohem, normal erhitztem und überhitztem Sojabohnenölkuchenmehl*. Frühere Unterss. der Vff. (Poultry Sci. 25. [1946.] 399) hatten gezeigt, daß Erhitzen von extrahiertem Sojabohnenmehl im Autoklaven bei einem Druck von 15 lbs. für 4 Min. den Nährwert des Mehls für die Kükenaufzucht wesentlich erhöhte. Es wurde untersucht, inwieweit durch das Erhitzen das Freiwerden von Aminosäuren (I) durch saure oder alkal. Hydrolyse bzw. pankreat. Verdauung beeinflusst wird. Der Anteil an durch saure Hydrolyse in Freiheit gesetzten I wird durch das Erhitzen nicht vermehrt mit Ausnahme von Lysin, Arginin bzw. Tryptophan. Das Freiwerden dieser I wird durch verlängertes Erhitzen vermindert. Das Freiwerden von I durch Pankreatin wird durch gewöhnliche Hitzebehandlung verstärkt, durch Überhitzung herabgesetzt. Die Unterss. ergaben weiterhin, daß der Trypsin-Inhibitor nicht der einzige Faktor ist, der den Minderwert von rohem Sojabohnenextraktionsschrot gegenüber n. erhitztem bedingt. Der Anteil an I, freigemacht durch saure Hydrolyse, braucht nicht übereinzustimmen mit der Menge der durch fermentative Verdauung in Freiheit gesetzten I. (J. biol. Chemistry 167. 143—50. 1947. Madison, Wis., Univ., Coll. of Agric., Dep. of Biochem. and Poultry Husbandry.) NEHRICH. 4585

H. S. R. Desikachar und S. S. De, *Die Rolle von Hemmungsfaktoren bei der Sojabohne*. Durch Kochen oder Behandeln im Autoklaven wird der Nährwert der Sojabohne erhöht. Man erklärt dies damit, daß die beiden Aminosäuren *Cystin* u. *Methionin* (I) wirksamer zur Geltung kommen, bes. als gefunden wurde, daß I die endständige Aminosäure im Peptidskelett der Sojabohne ist. So wurde auch die Retention des S von 34 auf 52% u. der Geh. an I von 58 auf 74% gefunden. Andere Autoren fanden dagegen keinerlei Anstieg von I nach der Autoklavenbehandlung. HAM u. Mitarbeiter glauben, in der Sojabohne eine Substanz tox. Art gefunden zu haben, die die trypt. Wrkg. *in vitro* sowie das Wachstum der Vers.-Tiere ungünstig beeinflusst. Vff. fanden durch ihre Verdauungsverss. mittels Papain neben einem proteolyt. Hemmungsfaktor einen Faktor, der den nutritiven Wert der Sojabohne merklich negativ beeinflusst. An der Isolierung dieses Faktors wird gearbeitet. (Science [New York] 106. 421—22. 31/10. 1947. Bangalore, Ind., Inst. of Sci., Dep. of Biochem.) BAERTICH. 4585

Olof Mellander, *Über chemische und Nährwert-Unterschiede des Caseins aus Human- und Kuhmilch*. Die Elementarzus. von Humanmilch-Casein (I) u. Kuhmilch-Casein (II) kann je nach den Isolierungsbedingungen gewisse Schwankungen aufweisen, was bes. für den S-Geh. gilt. I enthält nur etwa $\frac{1}{2}$ soviel P wie II. Elektrophoret. Unterss. ergaben in I u. II das Vorhandensein von α - u. β -Casein, sowie eine γ -Spitze, von der jedoch nicht nachgewiesen werden konnte, daß sie eine Caseinkomponente darstellt. Die α -Komponenten von I u. II zeigen verschied. Wanderungsgeschwindigkeiten. Verdauungsverss. mit Pepsin, Trypsin u. Magensaft von Kindern ergaben eine leichtere Spaltbarkeit von II. Der Verlauf der Verdauung wurde durch Formoltitration, Viscositätsmessungen u. Elektrophorese verfolgt. Vf. stellte aus I u. II Phosphopeptide (III) dar, die gegen Pepsin, nicht aber gegen Handels-Trypsin verhältnismäßig stabil sind. Die

bessere Verwertung von Ca u. P durch Brustkinder erklärt Vf. so, daß die III aus I einen höheren P-Geh. als die aus II aufweisen, daß durch die saure Rk. im Verdauungstrakt der Brustkinder diese III vor dem Angriff der alkal. Phosphatase geschützt sind u. daß die III aus I gegen Phosphatase weniger empfindlich sind. (Upsala Läkarefören. Förh. 52. 107—98. 30/6. 1947. Uppsala, Univ., Inst. of Med. Chem. and Pediatric Clinic.)

NEHRING. 4585

B. Bolling, R. J. Block und B. F. Chow, Die chemischen und biologischen Eigenschaften des tryptisch verdauten Caseins und Lactalbumins. Das durch trypt. Verdauung gewonnene Lactalbumin-Hydrolysat hat einen höheren biol. u. wuchssteigernden Wert. Chem. unterscheiden sich beide Hydrolysate hauptsächlich in dem Verhältnis von Cystin zu Methionin. (Arch. Biochemistry 13. 323—27. 1947. New York, New York Med. Coll., Dep. of Physiol. and Biochem.; New Brunswick, N. J., Squibb Inst. for Med. Res., Div. of Protein Chem.)

DÖRNER. 4585

B. G. P. Shafiroff und Cecil Frank, Eine homogene Emulsion von Fett, Protein und Glucose zur intravenösen Anwendung. Aus Cocosnußöl u. Serumalbumin kann eine sterile Fettemulsion hergestellt werden, die die Nachteile früherer mit Emulgatoren hergestellter Emulsionen (Emboliegefahr, mangelhafte Stabilität, tox. Allgemeinwrg.) bei intravenöser Infusion nicht besitzt. Weiter konnte eine Emulsion, die die 3 Hauptnährstoffe enthält, gewonnen werden: dazu wurden gemischt 1 Liter 6%ig. Gelatine zur Infusion, 1 Liter Proteinhydrolysat = 5%ig. Aminosäuren, 200 cm³ 50%ig. Glucose u. 100 g reines Cocosnußöl. Nach dem sterilen Homogenisieren wird das Gemisch in der Kälte aufbewahrt. Das dabei eintretende Gelieren verhindert die Entmischung. Durch Erwärmen wird das Präp. gebrauchsfähig. Die Fetttropfchen sind kleiner als die Blutkörperchen. Hunde u. Menschen ertragen die intravenöse Infusion der im Liter 800 Cal. enthaltenden Emulsion ohne Nebenerscheinungen oder lokale Reizwirkungen. (Science [New York] 106. 474—75. 14/11. 1947. New York, Univ., Coll. of Med., Labor. of Exper. Surgery.)

JUNKMANN. 4585

Willem J. van Wagtenonk, Ein für Meerschweinchen notwendiger Ernährungsfaktor. 10. Mitt. Purinstoffwechsel während des Mangelzustandes. (9. vgl. C. 1946. II. 1508.) Nach Hinweis auf bis jetzt vorliegende Angaben über die Beziehung zwischen Harnsäure u. verschied. pathol. Zuständen u. das Fehlen eingehenderer Unters. über das Verh. der Nucleoside (I) u. Nucleotide (II) bei Tieren unter anomalen Zuständen wie Vitaminmangel sowie auf eigene Beobachtungen über Veränderungen der P-Fractionen in der Leber bei Fehlen des Gelenkversteifung verhinndernden Faktors (III) wird über Unters. bei 120 Meerschweinchen mit experimenteller Gelenkversteifung berichtet. Es wurde gefunden, daß bei Fehlen von III die Konz. von I u. II in Leber, Niere u. Blut abnimmt, wahrscheinlich infolge einer Dephosphorylierung des Adenylsäuresystems. In Leber u. Niere scheint sich das Verhältnis von I zu II zugunsten von II zu verschieben. Diese Veränderungen sind reversibel u. werden durch Zufuhr des Faktors verhindert. (J. biol. Chemistry 167. 219—24. 1947. Corvallis, Oregon State Coll., Dep. of Chem.)

SCHWAIBOLD. 4585

Willem J. van Wagtenonk und Anna May Freed, Ein für Meerschweinchen notwendiger Ernährungsfaktor. 11. Mitt. Diffusibles und nichtdiffusibles Calcium während des Mangels an Antisteifheitsfaktor. (10. vgl. vorst. Ref.) Da die Bldg. des diffusiblen Ca (koll. Ca-Phosphat) ddurch Erhöhung von Ca:P auf > 3 begünstigt wird u. früher bei Mangel an Antisteifheitsfaktor (I) ein solches Ca:P-Verhältnis sowie eine Abnahme des Albumins im Blut beobachtet worden war, wurde nachgeprüft, ob dementsprechend eine Zunahme des diffusiblen Ca bei derartigen Vers.-Tieren vorhanden ist. Dies wurde durch die erhaltenen Ergebnisse bestätigt. Durch Zulagen des Faktors werden wieder n. Verhältnisse hergestellt. (J. biol. Chemistry 167. 225—28. 1947.)

SCHWAIBOLD. 4585

J. J. Oleson, Evelyn C. Van Donk, Seymour Bernstein, Louis Dorfman und Y. Subbarow, Steroide und das Steifheitssyndrom bei Meerschweinchen. Angabe über die Zus. einer das Steifheitssyndrom bei Meerschweinchen erzeugenden Kost u. die Meth. zur Best. des Krankheitsgrades. Es werden zahlreiche Steroide auf ihre Fähigkeit, das Steifheitssyndrom zu verhindern, geprüft; obwohl viele Verb. bis zu einem gewissen Grad in ihrer Wrkg. dem „Antisteifheitsfaktor“ gleichkommen, kann höchstens das Ergostanylacetat mit diesem verglichen werden. Offensichtlich besteht eine Beziehung zwischen Wrkg. u. Struktur. — U. a. wurden folgende neue Ester des Ergostanins (I) geprüft u. für wirksam befunden: I-Formiat, C₂₉H₅₀O₂, F. 111—112,5°; I-Propionat, C₃₁H₅₄O₂, F. 150—151°; I-Isovalerat, C₃₃H₅₈O₂, F. 111,5—113°; I-Isocaproat, C₃₄H₆₀O₂, F. 97—98°; I-Pelargonat, C₃₇H₆₆O₂, F. 99—100,5°; I-Laurat, C₃₉H₇₀O₂, F. 102—103°; I-Palmitat, C₄₁H₈₀O₂, F. 105—106°; I-Stearat, C₄₆H₈₄O₂, F. 103—105°; I-Athylcarbonat, C₃₁H₅₄O₃, F. 127—128°; I-Äthyladipat, C₃₆H₆₂O₄, F. 113,5—115°; I-Cinnamoat, C₃₇H₅₆O₂,

F. 183,5—184,5°; I-Cyclohexancarboxylat, C₃₅H₆₀O₂, F. 146—146,5°; I-Phenylurethan, C₃₅H₅₅O₂N, F. 178,5—179,5°; I-α-Tetraacetylglucosid, C₄₂H₅₈O₁₀, F. 195—196,5°. (J. biol. Chemistry 171. 1—7. Nov. 1947. Pearl River, N. Y., Amer. Cyanamid Co., Lederle Labor. Div.)
H. P. FIEDLER. 4585

S. A. Winogradowa, *Zur Frage der Einwirkung einiger Vitamine auf Wachstum und Vermehrung von Wirbellosen des Schwarzen Meeres*. Zugabe von Vitamin D, B, u. C führte bei *Nassa reticulata*, *Tellina donacina*, *Leander squilla* u. *Actinia equina* zu einem beschleunigten Wachstum der Einzeltiere u. zu einer stärkeren Legetätigkeit im Vgl. zu den Kontrollen. (Доклады Академии Наук СССР [Ber. Akad. Wiss. UdSSR.] [N. S.] 58. 681—83. 1/11. 1947. Karadag, Biol. Stat. der Akad. der Wiss. der UdSSR.)
DU MANS. 4587

Barbara A. McLaren, Elizabeth Keller, D. John O'Donnell und C. A. Elvehjem, *Die Ernährung der Regenbogenforelle*. 1. Mitt. *Untersuchungen über den Vitaminbedarf*. Durch Verabreichung eines synthet. Futters wurden durch Fortlassen jeweils eines Vitamines die Ausfallserscheinungen beobachtet, in Tabellen niedergelegt u. besprochen. Die Größenordnung des optimalen Bedarfs der einzelnen Vitamine in mg für 100 g Futter ist für *Thiamin* 0,1—1,0, *Riboflavin* 0,5—1,5, *Pyridoxin* 0,1—1,0, *Pantothensäure* 1,0—2,0, *Nicotinsäure* 0,1—0,5, *Cholin* 5,0—10,0, *Inositol* 25,0—50,0, *p-Aminobenzoensäure* 10,0—20,0, *Biotin* 0,005—0,025, *Folsäure* 0,1—0,5, *Ascorbinsäure* 25,0—50,0. Die Regenbogenforelle benötigt auch *Vitamin D* u. *Vitamin A*. β-Carotin wirkte toxisch. — 14 Literaturangaben. (Arch. Biochemistry 15. 169—78. 1947. Madison, Univ., Coll. of Agric., Dep. of Biochem.)
LOCH. 4587

Barbara A. McLaren, Elizabeth Keller, D. John O'Donnell und C. A. Elvehjem, *Die Ernährung der Regenbogenforelle*. 2. Mitt. *Weitere Untersuchungen mit synthetischem Futter*. (1. vgl. vorst. Ref.) Von den nach verschied. Formeln zubereiteten Futterzusammensetzungen hatte das mit einem Geh. von 18 T. Dextrin, 52 T. Casein, 8 T. Krabbenmehl, 6 T. Salzmischung, 1 T. CaCO₃, 2 T. Dorschleberöl, 13 T. Maisöl plus B-Vitaminen (s. voriges Ref.) u. Ascorbinsäure die beste Wrkg. auf Wachstum u. Gesundheitszustand, obwohl manchmal erniedrigte Hämoglobinwerte beobachtet wurden. Das Krabbenmehl behielt seinen günstigen Einfl., auch wenn es mit 10%ig. Triellor-essigsäure behandelt, gewaschen u. mit 50%ig. H₂SO₄ hydrolysiert u. gewaschen wurde. (Arch. Biochemistry 15. 179—85. 1947.)
LOCH. 4587

R. W. Luecke, C. W. Duncan und R. E. Ely, *Milchuntersuchungen*. 1. Mitt. *Einige im Colostrum der Milchkühe, der Fleischkühe und des Schweines enthaltene Vitamine und Spurenelemente*. Im Colostrum von 14 Jersey-, 7 Holstein-Milchkühen, 6 Fleischkühen u. 6 Schweinen wurden in dieser Reihenfolge nachstehende Werte für einige Spurenelemente u. Vitamine gefunden (die Zahlen in () bedeuten Höchst- u. Niedrigstwerte): Fe mg/kg 1,47 (0,70—3,60), 2,00 (0,81—3,10), 1,80 (1,30—2,50), — (—); Cu mg/kg 0,48 (0,20—0,71), 0,56 (0,10—0,90), 0,40 (0,30—0,60), — (—); Co mg/kg 0,007 (0,004 bis 0,012), 0,005 (0,001—0,010), 0,006 (0,004—0,011), — (—); Carotin γ/100 ml 347 (167—684), 100 (38—154), 129 (70—223), 24 (9—37); Vitamin A γ/100 ml 401 (207—658), 52 (0—200), 145 (54—225), 60 (13—122); Thiamin γ/ml 1,22 (0,90—2,70), 0,91 (0,60 bis 1,24), 0,85 (0,64—1,00), 0,86 (0,52—1,01); Riboflavin γ/ml 5,74 (3,20—8,01), 6,00 (2,87—9,00), 4,98 (3,22—6,75), 4,00 (1,65—6,25); Pantothensäure γ/ml 2,08 (1,02—4,20), 1,98 (1,20—3,11), 1,71 (0,69—3,20), 1,05 (0,60 bis 1,70); Nicotinsäure γ/ml 0,87 (0,61 bis 1,70), 0,77 (0,61—0,97), 0,57 (0,43—0,61), 1,43 (1,14—1,85). (Arch. Biochemistry 13. 277—82. 1947. East Lansing, Mich., Dep. of Agric. Chem. and Dairy.)
LOCH. 4587

Raoul Lecoq, Paul Chauchard und Henriette Mazoué, *Durch verschiedene Aminosäuren hervorgerufener Bedarf an bestimmten Vitaminen*. Bei einer an B-Vitaminen freien Kost, zu der jeweils 1% einer der Aminosäuren Tyrosin (I), Cystin (II), Methionin (III), Histidin (IV), Arginin (V) oder Tryptophan (VI) zugesetzt wurden, wurde durch Chronaxieverss. der spezif. Vitaminmangel bei Ratten festgestellt. Die neuromuskulären Störungen verschwanden, wenn in jedem Falle *Vitamin K* u. ein für jede zugesetzte Aminosäure spezif. Vitamin verabfolgt wurden. Für I mußte *Adermin*, für II *Cholin*, für VI *Nicotinsäureamid* u. für III, IV u. V *Folsäure* zugelegt werden. Hieraus kann die Rolle der Vitamine für den Aminosäurestoffwechsel ersehen werden. (C. R. Séances Soc. Biol. Filiales 141. 220—21. März 1947. Sorbonne, École des Hautes Études, Labor. de neurophysiol.)
LOCH. 4587

Raoul Lecoq, Paul Chauchard und Henriette Mazoué, *Die Rolle der Lipide für die Bedingungen des Bedarfs an einigen Vitaminen*. Subcutane Injektionen von Lein-, Oliven- u. Ricinusöl sowie von Oleaten, Stearaten u. Linolaten rufen eine encephalomedulläre Reizwrkg. hervor, die durch Chronaxie bestimmt werden kann. Durch Verabreichung von 100—200 γ *Nicotinsäureamid*, *Pantothensäure* oder *Adermin* kann die

Wrkg. aufgehoben werden. Vff. finden darin eine Stütze der Ergebnisse von CHAMPOUGNY u. LE BRETON (C. R. Séances Soc. Biol. Filiales 141. [1947.] 450), die diese Vitamine als Coenzyme von Dehydrogenasen höherer Fettsäuren der Leber von Säugern gefunden haben. Einige andere Vitamine konnten die Reizwrkgg. nicht beeinflussen. Die Verss. wurden an Ratten vorgenommen. — 3 Literaturangaben. (C. R. Séances Soc. Biol. Filiales 141. 1196—97. Dez. 1947. Saint-Germain-en-Laye, Hôp.)

LOCH. 4587

W. M. Karatygin und S. I. Roshnowa, *Vitaminmangel bei der alimentär-toxischen Aleukie (septische Angina)*. An 75 Patienten macht Vf. die Beobachtung, daß die alimentäre Aleukie sich auf der Basis einer vorausgehenden einseitigen u. biolog. nicht vollwertigen Ernährung entwickelt. Sowohl im leukopen. wie bes. im anginös-tox. Stadium nehmen die Vorräte an Vitamin (B₁, C u. K) beträchtlich ab. Zufuhr von Vitamin B₁ u. C (Vitamin K stand nicht zur Verfügung) führt zur verstärkten Leukopoëse sowie zur Verbesserung der Granulation derjenigen Gewebepartien, in denen nekrot. Prozesse stattfinden. Es wird die hämorrhag. Diathese gemindert, das Allgemeinbefinden erheblich gebessert. (Советская Медицина [Sowjet-Med.] 11. Nr. 5. 17—19. 1947. Swerdlowsk, Med. Inst., Therapeut. Klinik.)

KUTSCHER. 4587

René Schubert, *Verhalten wasserlöslicher Vitamine gegenüber den Serumweißkörpern mit besonderer Berücksichtigung des Transportproblems. (Ein Beitrag zur Funktion der Serumweißkörper.)* Die Ablagerung von injiziertem Trypanblau u. Vitamin C (I) im GOLGI-App. der Zelle führten zur Frage, ob I oder andere wasserlösl. Vitamine Bindungen mit Serumweiß eingehen u. so zu den Zielorganen transportiert werden. Durch Kataphoreseverss. mit Serum u. zugesetztem I in der App. nach MICHAELIS-THORELL konnte festgestellt werden: 1. bei hohen I-Konz. wandert dieses als elektronegativ geladener Stoff den Proteinen weit voraus zur Anode; 2. I wird an die schneller wandernden Teile der Albumine gebunden, bei Sättigung in einer Menge von 0,75 mg%; 3. auch bei Überbelastung findet keine Beladung der langsamer wandernden Teile statt. *Lactoflavin* geht vornehmlich Bindung mit den langsam wandernden Globulinen (Euglobulin) ein, bei Überbelastung können auch die Pseudoglobuline mitbinden. Sättigung bei 0,75 mg%. *Lactoflavinphosphorsäure* wird mehr von Albuminen, in geringerem Grade auch von Globulinen bis zu 0,15 mg% gebunden. *Aneurin* wandert frei zur Kathode, ohne an Protein gebunden zu werden. Die beiden Hauptkomponenten des *Citrins* (Vitamin P) sind albumingebunden, u. zwar *Hesperidin* zu 17 mg% u. *Eriodictin* zu 125 mg%. (Int. Z. Vitaminforsch. 19. 119—79. 1947. Tübingen, Univ., Med. Klin.)

LOCH. 4587

Raoul Lecoq, Paul Chauchard und Henriette Mazoué, *Schäden der neuromusculären Reizbarkeit durch alimentäre Stoffwechselveränderungen und Avitaminosen*. 20. Mitt. *Vitaminbedürfnis und Gegenwart gewisser Aminosäuren*. Die Aminosäuren Tyrosin, Cystin, Methionin, Histidin, Arginin u. Tryptophan spielen im Vitaminhaushalt des Organismus eine bedeutende Rolle. (Bull. Soc. Chim. biol. 29. 705—16. Juli/Sept. 1947. St. Germain-en-Laye, Labor. de l'Hôp. et Sorbonne, Hautes Études, Labor. Neurophysiol.)

KIMMERLE. 4587

Raoul Lecoq, Paul Chauchard und Henriette Mazoué, *Schäden der neuromusculären Reizbarkeit durch alimentäre Stoffwechselveränderungen und Avitaminosen*. 21. Mitt. *Vitamin P und seine Wirkung auf die neuromusculären Schäden bei Skorbut*. (20. vgl. vorst. Ref.) An Meerschweinchen wird eine gewisse Schutzwrkg. von Vitamin P gegen die bei Skorbut vorhandenen neuromusculären Veränderungen beobachtet. (Bull. Soc. Chim. biol. 29. 717—23. Juli-Sept. 1947.)

KIMMERLE. 4587

Raoul Lecoq, Paul Chauchard und Henriette Mazoué, *Schäden der neuromusculären Reizbarkeit durch alimentäre Stoffwechselveränderungen und Avitaminosen*. 22. Mitt. *F-Avitaminose bei der Ratte und der Taube*. (21. vgl. vorst. Ref.) Die Abwesenheit von ungesätt. Fettsäuren (Linol- u. Linolensäure) in der Kost bewirkt nach 5—7 Tagen bei Ratten u. Tauben Schäden an den peripheren Nerven u. Veränderungen der neuromusculären Erregbarkeit. (Bull. Soc. Chim. biol. 29. 724—28. Juli-Sept. 1947.)

KIMMERLE. 4587

Emil Abderhalden, *Ist Cholin ein Vitamin?* Bei mangelhafter Zufuhr von Cholin (I) tritt Fettleber auf. Lecithin, das I als Baustein enthält, verhindert Fettinfiltration in der Leber beim pankreaslosen Hund. Durch Methylierung von Colamin kann der tier. Organismus I bilden. Die Aminosäure Methionin (II) ermöglicht ebenfalls Methylierung, da die CH₃-Gruppe beweglich u. unter Mitwrkg. der Methylperase übertragbar ist. I u. II weisen ebenso wie Casein lipotrope Wrkg. auf. I ist kein Vitamin, aber eine einzelne Atomgruppierung, nämlich die CH₃-Gruppe, kann als Vitamin aufgefaßt werden, da der Organismus diese Gruppe nicht bilden kann. Sie muß in I oder II zugeführt

werden, da I auch zur Durchführung des Phosphatid-Fettstoffwechsels in der Leber notwendig ist. (Schweiz. med. Wschr. 77. 629. 14/6. 1947. Zürich.) PATZSCH. 4587

A. E. Schaefer, S. B. Tove, C. K. Whitehair und C. A. Elvehjem, *Verwendung von Füschen und Wieseln zur Untersuchung neuer B-Vitamine*. Ein Grundfutter aus 66% Zucker, 19% Casein, 8% Baumwollsaatöl, 3% Lebertran, 4% Salzgemisch, 0,2 mg% Thiamin, 0,4 mg% Riboflavin, 0,2 mg% Pyridoxin, 1,5 mg% Ca-Pantothemat, 4 mg% Nicotinsäureamid, 100 mg% Cholin, 0,1 mg% Folsäure, 0,025 mg% Biotin, 25 mg% i-Inositol, 50 mg% p-Aminobenzoessäure, 2 mg% α -Tocopherol u. 0,5 mg% 2-Methyl-1,4-naphthochinon wurde an Füsche u. Wiesel verfüttert. Durch Gewichtsverlust, pigmentloses spärliches Fell, suboptimale Hämoglobinwerte, Appetitmangel, Lähmungen u. Sterblichkeit erwies sich die Ernährung als inadäquat. Rohe Leber u. Milch konnten wohl lindern, konnten die Diät jedoch nicht vollwertig machen. Vitamin C, Leberextrakt u. Hefe waren wirkungslos. Es konnte jedoch gezeigt werden, daß Leber einen methanolösl. u. einen methanolunösl. Faktor enthält, die zur n. Ernährung von Füschen u. Wieseln notwendig sind. (Int. Z. Vitaminforsch. 19. 12—19. 1947. Madison, Univ. of Wisconsin, Coll. of Agric., Depp. of Biochem. and Veterin. Sci.)

LOCH. 4587

P. Vogt-Möller, *Ernährungskrankheit bei Rehwild behandelt mit B-Vitaminen*. Eine bei Rehen häufiger vorkommende subchron. Ernährungs- u. Verdauungskrankheit, bei der Vf. eine Avitaminose vermutet, wurde mit intramuskulären Injektionen von *Becozym*, einem Kombinationspräp. mit Vitaminen B₁, B₂, B₆, Nicotinsäureamid u. Na-Pantothemat, erfolgreich behandelt. *Vitamin C* war hierbei ohne Erfolg. (Int. Z. Vitaminforsch. 19. 116—19. 1947.)

LOCH. 4587

G. Mouriquand, V. Edel und R. Chighizola, *Die Wirkung der Vitamine der B-Gruppe auf den chronologischen Index im Vestibulum*. Vff. konnten zeigen, daß Aneurin (Vitamin B₁) regelmäßig u. schnell den chronolog. Index bei enteraler oder parenteraler Verabreichung erhöht. Weiter konnte auch bei anderen Vitaminen der B-Gruppe (B₁, B₂, PP), allein oder in Mischung verabreicht, die Fähigkeit, die nervöse Chronaxie zu vermehren, festgestellt werden. Vff. dehnten diese Verss. auf *Folsäure*, *p-Aminobenzoessäure*, *Nicotinsäure* u. *Nicotinsäureamid* aus. Während die Vitamine der B-Gruppe einen positiven Effekt zeigen, ist *Pantothensäure* indifferent. (C. R. Séances Soc. Biol. Filiales 141. 943—45. Sept. 1947. Lyon.)

BAERTICH. 4587

Virginia H. Brunish, H. B. McWilliams, G. D. Mason, A. D. Adams jr. und B. H. Ershoff, *Wirkungen nicht ausgeglichener Vitamine bei einer ad libitum durchgeführten Ernährung und bei reduzierter Calorienzufuhr*. Verss. an weiblichen Ratten, die 20 Wochen bei 2 Grunddiäten gehalten wurden. Futtermischung A bestand aus einer gereinigten Kost, die den Vitamin B-Komplex in synthet. Form enthielt u. zwar entsprechend dem Geh. an diesen Vitaminen in der Hefe. Mischung B war ähnlich zusammengesetzt, enthielt jedoch Hefe an Stelle der synthet. B-Faktoren. Beide Diäten waren prakt. gleich hinsichtlich ihres Geh. an Thiamin (I), Riboflavin (II), Pyridoxin, Niacin (Nicotinsäure; III) u. Pantothensäure; beide wurden mit großen Dosen I, II u. III angereichert u. ohne eine derartige Anreicherung im Fütterungsvers. geprüft. Fütterung erfolgte einmal ad libitum, zum anderen mit einer calor. Beschränkung auf 50%. Bei einer Kost ad libitum waren keine Unterschiede zwischen n. u. I-, II- u. III-reich ernährten Tieren in der äußeren Gesamterscheinung, im Hämoglobin sowie im Geh. an weißen u. roten Blutzellen festzustellen. Die letztgenannte Gruppe indessen wies niedrigeres Gew., erniedrigten Grundumsatz u. einen höheren Granulocytenwert pro cm³ Blut auf als die mit der Kontrollkost gefütterten Tiere. Bei einer calor. Einschränkung von 50% konnten bei Kontrolltieren u. bei solchen, die Vitaminzulagen erhielten, keine Unterschiede in der äußeren Erscheinung, im Körpergew., Grundumsatz, Hämoglobin-geh. sowie in der Zahl der roten u. weißen Blutkörperchen beobachtet werden. (Amer. J. Physiol. 150. 551—57. 1/10. 1947. Los Angeles, Calif., Emory W. Thurston Labor.)

SCHORMÜLLER. 4587

Robert W. Heinle, Arnold D. Welch, Walter L. George, Martin Epstein und Jack A. Pritchard, *Wirkung des Extrinsic-Faktors, von Leberextrakt und Folsäure auf die induzierte makrocytische Anämie beim Schwein*. Ein Schwein sprach nach induzierter Anämie auf eine einzelne Injektion von 15 E. gereinigtem *Leberextrakt* hämatolog. u. klin. an, ein anderes, ähnlich vorbehandeltes Schwein erhielt über vier Tage täglich 10 mg *Folsäure* intramuskulär u. zeigte schnelle klin. u. hämatolog. Veränderungen, ein drittes schon im moribunden Zustand befindliches Schwein erhielt 2 intramuskuläre Injektionen von 15 E. gereinigtem *Leberextrakt*, 10 mg *Folsäure* u. 16 mg von *Niacinamid* u. zeigte schnelle Besserung. Zur Zeit können Zusammenhänge über die Wirkungsweise der *Folsäure* u. des antiperniciösen Leberfaktors nicht erkannt werden. (J. Lab. clin. Med. 32. 1398. Nov. 1947. Cleveland, O.)

KUNZMANN. 4587

G. Mouriquand, V. Edel und R. Chighizola, *Über eine Zweiphasenwirkung verschiedener Vitamine, die parenteral verabreicht wurden.* Vff. besprechen eine Doppelwrkg. parenteral injizierter Vitamine (*Aneurin* u. *Ascorbinsäure*) u. stellen fest, daß die Art der Verabreichung für das Wirken solcher Substanzen von Bedeutung ist. (C. R. Séances Soc. Biol. Filiales 141. 945—46. Sept. 1947. Lyon.) BAERTICH. 4587

N. B. Guerrant und O. B. Fardig, *Der Thiamin- und Riboflavin Gehalt von ganzem Weizen, nicht angereichertem und angereichertem Mehl und daraus hergestellten Broten.* Vff. untersuchten den relativen *Thiamin*(I)- u. *Riboflavin*(II)-Geh. von ganzem Weizen, angereichertem u. nicht angereichertem Mehl ein u. derselben Herkunft u. von daraus gewonnenen Broten an 450 jungen, in 38 Vers.-Gruppen aufgeteilten Ratten. Vor Vers.-Beginn wurden die Ratten einer 2wöchigen Gewöhnungsperiode unterworfen u. anschließend 8 Wochen gefüttert. Genaue Angaben zur Versuchsführung bringt das Original. Die Ergebnisse zeigen, daß angereichertes Mehl dem nicht angereicherten hinsichtlich des I- u. II-Geh. deutlich überlegen ist u. auch besser als der ganze Weizen betreffs dieser Vitamine abschneidet. Die aus ganzem gemahlenem Weizen u. angereichertem Mehl verfügbare I-Menge (wenn 30% der Kost aus diesen Mehlen bestehen) liegt nur wenig unter der für Ratten optimalen Menge, während das verfügbare II deutlich unzureichend ist. Indessen enthielt das angereicherte Mehl mehr II als der ursprüngliche Weizen. Wachstumstesten u. Vitaminbestimmungen zufolge zeigten aus gemahlenem Weizen u. angereichertem Mehl hergestellte Brote gute I- u. II-Aufnahme. Zu den Verss. benutztes dunkles Brot u. Milchbrot zeigten sich deutlich unterlegen gegenüber Broten aus ganzem gemahlenem Weizen oder aus angereichertem Mehl, was I betrifft u. etwas unterwertig als Quellen für II. (J. of Nutrit. 34. 523—42. 10/11. 1947. Pennsylvania State Coll., Dep. of Agric. and Biol. Chem.) SCHORMÜLLER. 4587

G. de Muralt, *Freies und Gesamtaneurin in den peripheren Nerven und im Zentralnervensystem einiger Säugetiere.* Es wird eine Meth. zur Best. von freiem *Aneurin* (I) beschrieben, bei der das gebildete *Thiochrom* mit einer Photozelle fluorimet. bis zur unteren Grenze von 10^{-9} g mit einer Genauigkeit von $\pm 10\%$ erfaßt werden kann. Das untersuchte Nervengewebe wurde 1 Std. mit InHCl bei 98° extrahiert. Vorverss. ergaben, daß unter diesen Bedingungen keine Hydrolyse von *Cocarbonylase* eintritt. Gesamtaneurin wurde mit dem *Phycomycestest* nach SCHOPFER ebenfalls mit einer Erfassungsgrenze von 10^{-9} g u. einer Genauigkeit von $\pm 15\%$ bestimmt. Das Nervengewebe enthält stets freies u. gebundenes I. Unterschiede zwischen dem freien I-Geh. von peripherem Nervengewebe u. dem des Zentralnervensyst. wurden nicht gefunden. Das Zentralnervensyst. enthält jedoch mehr Gesamt-I als die peripheren Nerven. Bei gleichbleibendem Geh. an freiem I werden beim Kaninchen im Winter geringere Gesamt-I-Werte gefunden, als im Sommer. Die Gehh. von freiem I (gebundenem I) im Nervengewebe von Kaninchen, Ratte, Hund u. Kalb bewegen sich zwischen $0,2$ — $0,8 \mu\text{g/g}$ ($0,2$ — $3,2 \mu\text{g/g}$). (Int. Z. Vitaminforsch. 19. 74—101. 1947. Bern, Hallerianum, Inst. de Physiol.) LOCH. 4587

K. T. H. Farrer, *Die thermische Zersetzung von Vitamin B₁.* 3. Mitt. *Der Einfluß von Kupfer auf den Zersetzungsgrad von Aneurin in Pufferlösungen bei 100°.* (2. vgl. Biochem. J. 39. [1945.] 261.) Vf. bestimmt nach den früher beschriebenen Verff. den Einfl. zweier verschied. Cu-Konz. auf den Zersetzungsgrad von *Aneurin* (I) in Ggw. 5 verschied. Pufferlsgg. bei pH -Werten zwischen 3 u. 6,8. In Phosphat (II)- u. II-Phthalat-Lsgg. beschleunigt Cu den Zersetzungsgrad von I bei allen untersuchten pH -Werten; die Beschleunigung nimmt mit erhöhter Cu-Konz. zu. In II-Lsgg., die Tartrat, Citrat oder Glycin enthalten, wird Beschleunigung wie Verlangsamung der I-Zers. durch Cu verursacht; die Änderungen in der Rk-Geschwindigkeit sind auf die Ggw. Cu enthaltender komplexer Anionen zurückzuführen, die in den Lsgg. als positive oder negative Katalysatoren der I-Zerstörung wirken. Eine Bestätigung dieser Annahme findet Vf. in der Tatsache, daß einerseits Fe, Zn u. Ni ohne Einfl. auf die I-Zers. in II-Lsgg. sind, andererseits alle 3 Metalle die Rk.-Geschwindigkeit in II-Lsgg. zu verändern vermögen, die Citrat enthalten, mit dem alle 3 Metalle komplexe Anionen bilden. (Biochem. J. 41. 162—66. 1947. Melbourne, Australien, Kraft Walker Cheese Co., Proprietary Ltd.) SCHORMÜLLER. 4587

K. T. H. Farrer, *Die thermische Zersetzung von Vitamin B₁.* 4. Mitt. *Der Einfluß der Konzentration von Puffersalzen auf den Zersetzungsgrad von Aneurin bei 100°.* (3. vgl. vorst. Ref.) An 3 verschied. Pufferlsgg. zwischen den Konz. $0,2$ — $0,02$ mol. u. den pH -Werten $3,9$ — $7,0$ wird der Einfl. der Konz. von Puffersalzen auf die Zers. von *Aneurin* (I) untersucht. In Phosphat (II)-Pufferlsgg. unter pH 6 hängt der Geschwindigkeitskoeff. k von der Konz. der Puffersalze ab. Diese Wrkg. scheint durch Citrat in II-Citronensäurepuffern aufgehoben u. durch Phthalat in II-Phthalatpuffern verstärkt zu werden. In II-Pufferlsgg. bei pH 5 steigt der Geschwindigkeitskoeff. steil bei Konz. von etwa

mol./39 u. mol./19 an. In II-Phthalatpufferlsgg. bei pH 5,9 indessen ändert sich das Verhältnis zwischen Geschwindigkeitskoeff. u. Konz. fortlaufend über denselben Konzentrationsbereich. (Biochem. J. 41. 167—69. 1947.)

SCHORMÜLLER. 4587

O. Wiss, Vergleichende Untersuchungen über den Vitamin B₁-Gehalt von Nahrungs- und Heilmitteln. Eine Reihe von Präpp. verschied. Zus. wurden auf ihren B₁-Geh. nach der Bradycardie- u. der Thiochrom-Meth. sowie auf mikrobiol. Wege mit *Phycomyces blakesleeanus* u. *Lactobacillus fermentum* untersucht. Dabei ergab sich für die mikrobiol. Meth. ein viel weiterer Anwendungsbereich als für die chem., die nur bei einfach zusammengesetzten Präpp. in Frage kommen kann. (Helv. physiol. pharmacol. Acta 5. C 67—C 68. Okt. 1947. Basel, Univ., Physiol.-Chem. Inst.)

HELLMANN. 4587

K. P. Jakobsohn und M. D. Azevedo, Über die enzymatische Zerstörung von Thiamin. Einige Garnelenarten wurden mit recht einfachen Mitteln auf das Vorhandensein eines Enzyms geprüft, das Thiamin zerstört u. welches von WOOLLEY (C. 1943. I. 2104) im Karpfen aufgefunden wurde. *Carassius* u. *Tellinae* zeigten eine solche Aktivität. Trockenpulver, die mittels Aceton hergestellt wurden, zeigten gleiche Aktivität u. hatten den Vorteil, kein Vitamin zu adsorbieren. (Arch. Biochemistry 14. 83—86. 1947. Lisbon, Port., Inst. Rocha Cabral.)

LOCH. 4587

Torsten Wikén und Gunnar Ägren, Untersuchungen über das Vorkommen des Thiamin inaktivierenden Faktors in Geweben von Rind, Taube, Kröte und Brasse mit Hilfe der Phycomycesmethode. Extrakte aus Leber, Milz, Muskeln u. Darm des Kalbes u. der Kuh, aus Eingeweiden u. Muskeln der Taube, der Kröte u. der Brasse wurden auf ihre Thiamin (I) inaktivierende Wrkg. durch die Phycomycesmeth. untersucht. Die Gewebeextrakte des Kalbes u. der Kuh hatten während einer 2- bzw. 18std. Incubation bei 40° keine I zerstörende Wrkg. (bei Verwendung von 1 bzw. 5 γ I/ml Reaktionsfl.). Die Extrakte aus den Eingeweiden u. Muskeln der Taube u. der Kröte waren für 1 γ I/ml Reaktionsfl. während 2std. Incubation inaktiv. Eingeweide u. Muskeln der Brasse (*Abramis brama* Lin.) enthalten beträchtliche Mengen des I inaktivierten Faktors. Diese Extrakte zerstören während 2std. Incubation das I (1 γ /ml Reaktionsfl.) zu 25—50%. Durch 5 Min. Kochen werden die I inaktivierenden Faktoren aus den Eingeweide- u. Muskelextrakten der Brasse zerstört. (Ark. Kem., Mineralog. Geol., Ser. A 24A. Nr. 36. 1—18. 1947.)

K. F. MÜLLER. 4587

A. Aschkenasy und G. J. Rolland, Wirkung des Methionins und des Thiamins auf die durch Intoxikation mit Tetrachlorkohlenstoff experimentell erzeugten Blut- und Leberveränderungen. Eine bis zum Exitus verlängerte Intoxikation mit CCl₄ führt bei erwachsenen Ratten (16 bzw. 9 Versuchstiere) nur zu einer sehr mäßigen Anämie mit normoblastosem Blut. Methionin (I) u. Thiamin (II) verhüten die Anämie nicht, sondern verstärken sie sogar trotz der appetitanregenden Wirkung. I verzögert den Gewichtsabfall u. erhöht die Überlebenszeit, II hat auf das Gewicht die entgegengesetzte Wirkung. Dosierung 0,120 g I bzw. 0,080 g II täglich. (C. R. Séances Soc. Biol. Filiales 141. 1163—65. Dez. 1947.)

KUNZMANN. 4587

Imre Magyar, Hungerödem und Thiaminmangel. 12 Patienten mit Hungerödemen wurden 2 mg Thiamin (I) intravenös injiziert u. in Abständen von 2 Std. der Harn auf unterschiedene I-Mengen untersucht. Nur 5 Patienten schieden in der ersten Harnportion weniger als 18% I aus, wiesen also I-Mangel auf. I-Mangel ist demnach keine allg. Begleiterscheinung des Hungerödems, welches auch durch I-Therapie nicht geheilt werden kann. (Int. Z. Vitaminforsch. 19. 66—69. 1947. Budapest, Univ., I. Med. Klin.)

LOCH. 4587

Chr. Engel und J. B. Stolte, Die Bestimmung der Brenztraubensäure im menschlichen Blut und deren Abhängigkeit vom Thiaminmangel. Im Blut von Ratten u. Tauben mit Thiamin (I)-Mangel wurden erhöhte Mengen bisulfidbindender Substanzen gefunden, deren Hauptanteil Brenztraubensäure (II) darstellt. Der Normalnüchternwert der II beim Menschen beträgt im Mittel 0,53 mg% (0,3—0,9 mg%). Bei Beriberi wurden erhöhte Werte gefunden, die nach I-Gaben wieder normal wurden. Bei Diabetes, Tabes, infektiöser Polyneuritis u. Hungerödem waren die II-Werte normal. Die Best. der II gibt ein klareres Bild über das Ausmaß des Vitaminmangels als sich aus der Best. des I ergeben würde. (Acta brev. neerl. Physiol., Pharmacol., Microbiol. E. A. 15. 61—62. 1947. Batavia, Tjikini Hosp. and Hyg. Inst.)

LOCH. 4587

Emil Aberhalden, Hervorrufung einer Thiamin-Avitaminose bei Tauben und Ratten mittels Thiaminase. Ratten u. Tauben wurden mit Karpfenfleisch, -eingeweiden, poliertem Reis oder Pferdefleisch gefüttert. B₁-Avitaminose tritt eher nach Fütterung mit Karpfen als mit poliertem Reis ein. Beide Fütterungsarten hatten eine geringere Empfindlichkeit der Tiere gegen Acetylcholin zur Folge. Die Organe der mit Karpfen gefütterten Tiere wurden nach der Thiochrommeth. untersucht. Sie waren jeglicher

*Thiamin*vorräte entledigt. (Z. Vitamin-, Hormon- u. Fermentforsch. [Wien] 1. 55—63. 1/8. 1947. Zürich.) LOCH. 4587

Emil Abderhalden, *Thiaminase*. (Vgl. vorst. Ref.) Übersicht über Geschichte, Vork. u. Wrkg. von *Thiaminase*. (Z. Vitamin-, Hormon- u. Fermentforsch. [Wien] 1. 186—90. 1/8. 1947. Zürich.) LOCH. 4587

Akiro Sato und **Takeishi Naito**, *Die wahrscheinliche Erklärung der Meinungsverschiedenheiten über die Fähigkeit menschlicher Milch zur Säureneutralisierung in Fällen von kindlicher Beriberi*. (Vorl. Mitt.) Die Feststellung früherer Autoren, daß eine Abnahme dieser Fähigkeit ebenso bei gesunden Personen vorkommt, wird darauf zurückgeführt, daß bei den Kontrollpersonen wahrscheinlich solche mit latenter Beriberi vorhanden waren oder auch solche mit okkulten Menstruation. Auf Grund von Unterss. mit Anwendung der ARAKAWA-Rk. wird festgestellt, daß das Neutralisierungsvermögen bei Fällen mit kindlicher Beriberi häufiger auftritt als bei offensichtlich gesunden Personen. (Tohoku J. exp. Med. 49. 26. 17/10. 1947. Sendai, Univ., Fac. of Med., Dep. of Ped. [Orig.: engl.] SCHWABOLD. 4587

E. C. Grob, *Kritische Untersuchung des Thiochromtestes und seine Brauchbarkeit zur Aneurinbestimmung in pflanzlichem Material*. Ausgehend von dem mehrfach erhobenen Befund, daß bei *Aneurin* (I)-Best. in pflanzlichem Material mit dem Phycomyces-Test u. dem Thiochrom(II)-Test ungleiche Resultate erhalten werden, untersuchen Vff. krit. den II-Test hinsichtlich seiner Brauchbarkeit zur I-Best. in pflanzlichem Material. Dabei zeigte sich, daß der II-Test infolge der Anwesenheit von Stoffen, welche die II-Fluoreszenz beeinträchtigen, bei pflanzlichen Extrakten oft zu niedrige Resultate liefert. Als solche Stoffe werden die in Pflanzmaterial oft weit verbreiteten mehrwertigen Phenole, Gallussäure, Gerbstoffe, Ascorbinsäure u. Cystin festgestellt. Sie vermögen schon in geringen Mengen einen beträchtlichen Teil des II zu reduzieren. Daneben bewirken verschied. Metallionen, bes. Cu⁺⁺, außerdem Fe⁺⁺⁺ u. Mn⁺⁺, eine Zerstörung von II. Verss., durch Adsorption an Frankonit KL oder durch Vorbehandlung der zu untersuchenden Extrakte mit Isobutanol die erwähnten reduzierenden Verb. von I zu trennen, verliefen ergebnislos. Erhöhung der Oxydationsmittelmenge hebt die Wrkg. der reduzierenden Stoffe nur teilweise auf, Methanol vermag gegen überschüssige Oxydationsmittel nur beschränkte Schutzwrg. zu entfalten. (Int. Z. Vitaminforsch. 19. 179—93. 1947. Bern, Univ., Botan. Inst. u. Garten u. „Hallerianum“.) SCHORMÜLLER. 4587

R. Wolff und **R. Karlin**, *Das Leber-Riboflavin und die Widerstandsfähigkeit gegenüber Anoxyhämie bei der Maus. Riboflavin (I)* spielt im Stoffwechsel der Zucker als Katalysator bei Oxydo-Red.-Prozessen eine Rolle; bei experimenteller Anoxyhämie wirken sich die Rkk. durch eine Hyperglykämie sowie eine in der Leber stattfindende Neubldg. der Zucker aus. Bei Verss. der Vff. über die Toleranz bei Anoxyhämie wurde festgestellt, daß die Wrkg. von I bei männlichen Tieren schwächer als bei weiblichen ist, wobei wegen der begrenzten Zahl der Vers.-Tiere kein endgültiger Schluß gezogen werden kann. Es zeigt sich aber in dem I der Leber ein ausgesprochener Effekt bei experimenteller Anoxyhämie. (C. R. Séances Soc. Biol. Filiales 141. 772—74. Juli 1947. Nancy, Fac. de méd., Labor. de chim. biol.) BAERTICH. 4587

Imre Magyar, *Klinische Untersuchungen über Riboflavin*. 48 Patienten mit verschied. Diagnosen wurde nach Entleerung der Blase in Abständen von 2 Std. 3mal 10 mg *Riboflavin* (I) intramusculär injiziert. Jeweils 2 Std. nach Injektion wurden die mit dem Harn ausgeschiedenen I-Mengen festgestellt. Insgesamt wurden im Mittel 35% I wiedergefunden. Bei niedrigeren Werten muß nicht unbedingt I-Hypovitaminose vorliegen. Nur wenn die drei Werte steigende Tendenz zeigen, ist auf Hypovitaminose zu schließen, bei nahezu gleichbleibenden liegen Störungen der Exkretion von Seiten der Leber oder Niere vor. (Int. Z. Vitaminforsch. 19. 70—74. 1947. Budapest, Univ., I. Med. Clin.) LOCH. 4587

Andrew Góth, *Die Feststellung eines Riboflavinmangels nach einem einfachen Verfahren*. Wenn 2 Std. nach intramusculären Injektionen von 3 oder 5 mg *Riboflavin* (I) die I-Ausscheidung weniger als 25—30% beträgt, so besteht eine Hypovitaminose. Um diese durch ein schnelles Verf. feststellen zu können, wird einer verd. Harnprobe, die vor der Injektion entnommen wurde, bei Beobachtung im UV-Licht, so viel von einer bekannten I-Lsg. zugesetzt, bis die Fluoreszenz sich mit einer 2. Harnprobe deckt, die 2 Std. nach der Injektion entnommen wurde. Hieraus läßt sich der durch die injizierte I-Menge hervorgerufene Überschuß ermitteln. Hierdurch werden die Einfl. von Verunreinigungen u. Eigenfluoreszenz eliminiert, weswegen eine Adsorption, Elution u. Oxydation überflüssig wird. Über die klin. Anwendung der Meth. wird berichtet. (Z. Vitaminforsch. 18. 217—22. 1947. Budapest, Szent János Hosp., I. Med. Dep.) LOCH. 4587

D. W. Kent-Jones, *Mikrobiologische Vitaminbestimmungen*. Diese erste Veröffentlichung einer Artikelserie ist eine Einführung in die Technik der mikrobiolog.

Vitaminbestimmungen u. enthält eine Arbeitsvorschrift nach allg. Gesichtspunkten. (Rev. Fermentat. Ind. aliment. 2. 55—57. April 1947.) LOCH. 4587

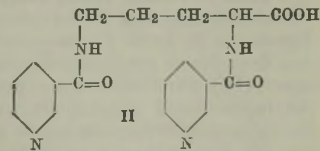
D. W. Kent-Jones, *Mikrobiologische Vitaminbestimmungen*. 2. Mitt. *R. boflavin*. (1. vgl. vorst. Ref.) Es wird die Kultur von *Lactobacillus Helveticus* (*casei* ε), sowie die Herst. des Grundmilieus beschrieben. Dazu wird u. a. eine alkal. Peptonlsg. photolysiert, u. eine Komplementlsg. aus Hefe hergestellt. Zur Unters. von Nahrungsmitteln werden diese mit 0,1nHCl zerkleinert u. autoklaviert, nachdem gegebenenfalls Fett mit Ae. extrahiert wurde. Vor der Einsaat müssen die Keime mit *Riboflavin* (I) aktiviert werden. Nach 72std. Bebrütung werden die Proben mit NaOH gegen Bromthymolblau titriert. Der I-Geh. wird durch Vgl. mit der Kurve der Standardproben erhalten. Einwandfreier u. statist. auswertbar ist ein zweites Verf., in dem man den Zuwachs an verbrauchter NaOH je g Untersuchungssubstanz durch den Zuwachs an verbrauchter NaOH je γI (Standardproben) dividiert, wobei man als Ergebnis den Geh. an I in γ/g erhält. (Rev. Fermentat. Ind. aliment. 2. 223—27. Dez. 1947.) LOCH. 4587

L. Chevillard und **M.-T. Schanno**, *Eine mikrobiologische Bestimmung von Vitamin B₂ im Blut*. Mittels einer fluorometr. Meth. fanden Vff. bei Rindern 0,103, bei Schafen 0,163, bei Kaninchen 0,30 u. bei Meerschweinchen 0,306 bis 0,325 mg Vitamin B₂/cm³ Blut. (C. R. Séances Soc. Biol. Filiales 141. 558. Juni 1947. Coll. de France.)

BAERTICH. 4587

S. A. Singal, **V. P. Sydenstricker** und **Julia M. Littlejohn**, *Die Wirkung einiger Aminosäuren auf das Wachstum und die Nicotinsäure-Anreicherung der Ratte bei niedriger Casein-Diät*. Bei 9% Casein enthaltender Diät wird das Wachstum von Ratten in beschränktem Ausmaß verbessert, wenn zusätzliche Nicotinsäure (I) oder L-Tryptophan (II) gegeben werden. Gleichzeitig erhöht sich der I-Geh. der Leber. Zugabe von Histidin, Valin, Threonin, Lysin zu der niedrigen Proteindiät bewirken eine ausgeprägte Abnahme des Wachstums, die aber nicht von einer Abnahme der I in der Leber begleitet ist. Gaben von I oder II heben die Wachstumsverzögerung nicht nur auf, sondern erlauben auch n. Wachstum. Wenn Lysin aus der Aminosäuremischung fortgelassen wird, sind die Ergebnisse im wesentlichen ähnlich. Es besteht kein Anlaß zu der Annahme, daß in der Leber ein mit Säuren hydrolysierbares I-Deriv. vorhanden ist, das, wie früher berichtet, im Urin von Ratten vorhanden sein sollte, wenn sie II erhielten. (J. biol. Chemistry 171. 203—07. Nov. 1947. Augusta, Ga., Univ., School of Med., Dep. of Biochem. and Med.) HEYNS. 4587

W. J. Dann und **Jesse W. Huff**, *Dinicotinylnornithin: Ein Stoffwechselprodukt des Nicotinsäureamids bei Kücken*. Der Geh. der Exkremente von Kücken an Nicotinsäure (I) nach Fütterung mit I wurde stets höher gefunden, wenn zuvor mit 2nKOH hydrolysiert wurde, wodurch die Anwesenheit eines weiteren Stoffwechselprod., welches I in irgendwie gebundener Form enthielt, bewiesen wurde. Aus 640 g Trockensubstanz der gesammelten Exkremente gelang es, mit der beschriebenen Meth. 700 mg der fraglichen Substanz zu isolieren. Das K-Salz hatte einen Schmelzpunkt von 236°, war in W. u. A. lösl., in Ae., Aceton u. Chlf. unlöslich. Die Elementaranalyse ergab C 53,79; H 4,30; N 14,58; K 10,39 entsprechend C₁₇H₁₇O₄N₄K (theoret.: C 53,67; H 4,5; N 14,73; K 10,28) mit einem Mol.-Gew. 380,4. Der I-Geh. der Verb. betrug 64,7%. Die Pyridinrk. mit CNBr ließ den Schluß zu, daß ungebundener Pyridin-N in 3wertiger Form vorlag. Die Hydrolyse konnte nicht mit HCl, sondern nur mit KOH durchgeführt werden. Die negative Ninhydrinrk. war im Hydrolysat positiv. Immerhin bewies die Stabilität Säuren gegenüber, daß das durch Ninhydrin nachweisbare Amin oder die Aminosäure nur durch eine Peptidbindung gehalten werden konnte. Aus dem Hydrolysat konnte I isoliert u. einwandfrei nachgewiesen werden. Die andere Komponente wurde durch Schmelzpunkt u. Mol.-Gew. als Ornithin erkannt. Das Stoffwechselprod. hat die Struktur von Dinicotinylnornithin (II). — 8 Literaturangaben. (J. biol. Chemistry 168. 121—127. 1947. Durham, N. C., Univ., School of Med., Dep. of Physiol., Pharmacol. and Nutrit.) LOCH. 4587



B. S. Schweigert und **P. B. Pearson**, *Der Einfluß des Vitamin B₆-Mangels bei Ratten und Mäusen auf die Fähigkeit, Tryptophan in N¹-Methylnicotinsäureamid und Nicotinsäure umzuwandeln*. Ratten u. Mäuse bei einem Grundfutter aus Rohrzucker, Casein, Salzen u. Maisöl, das durch Vitamine (A, D, B-Gruppe) ergänzt wurde, erhielten gruppenweise Zulagen von Vitamin B₆(I), Tryptophan (II) oder beiden. Die Umwandlung von II in N¹-Methylnicotinsäureamid u. Nicotinsäure stieg auf den 5fachen Betrag an, wenn gleichzeitig I gegeben wird. Die Umwandlungsprodd. wurden im gesammelten Urin bestimmt. Wenn II intraperitoneal gespritzt wurde, schieden die Tiere weniger

von diesen Umwandlungsprodd. aus, als wenn II verfüttert wurde. Daß aber überhaupt welche gebildet wurden, beweist, daß sie nicht bakteriellen Ursprungs sind. — 15 Literaturangaben. (J. biol. Chemistry 168. 555—61. 1947. Texas, Agric. and Mechan. Coll., Agric. Exp. Stat., Nutrit. Labor.) LOCH. 4587

F. Rosen und Wm. A. Perlzweig, *Das Versagen der Indol-3-essigsäure, bei der Ratte Pellagra hervorzurufen*. KODICEK, CARPENTER u. HARRIS (C. 1947. 68) berichteten über die pellagraerzeugende Wrkg. von Weizen, die durch dessen Geh. an *Indol-3-essigsäure* (I) bedingt sein soll. Die Nachprüfung durch die Vff. in Vers., bei denen Ratten eiweißarme Kost mit 10 mg% I erhielten, ergab, daß weder Wachstum, *Nicotinsäure*-ausscheidung noch Appetit u. Befinden verändert wurden. Die von KODICEK beobachteten Erscheinungen scheinen durch Eiweißfaktoren bedingt gewesen zu sein. (Arch. Biochemistry 15. 111—14. 1947. Durham, N. C., Univ., Dep. of Biochem.) LOCH. 4587

Alexander Mueller und Sereck H. Fox, *Chemische Bestimmung von Niacin*. Die *Bromcyan-Anilin-Meth.* zur Best. von *Nicotinsäure* (I) u. *I-Amid* (II), die keine exakten Ergebnisse liefert, wurde modifiziert unter Verwendung eines NH_3 -Puffers (III) an Stelle von Anilin oder eines anderen Amins. Die Rk. von 1 cm^3 I-Lsg. (ca. $1-15 \gamma$ I/cm³) u. 2 cm^3 III (0,1 mol. NH_3 , 0,5 mol. K_2HPO_4 , 2,0 mol. NH_4Cl) mit 5 cm^3 10%ig. BrCN-Lsg. liefert eine kanariengelbe Färbung, deren maximale Intensität bei 410μ innerhalb 2—3 Min. nach Reagenzzugabe gemessen wird. Die NH_3 -Meth. ist empfindlicher, genauer ($\pm 1\%$) u. von p_{H} , Salzgeh. u. Verdünnung weit weniger beeinflusst als die frühere. II wird zweckmäßig mit konz. HCl vor der Best. zu I hydrolysiert. (J. biol. Chemistry 167. 291—92. 1947. Detroit, Gelatin Products Corp.) K. MAIER. 4587

N. Grossowicz und E. Sherstinsky, *Eine verbesserte mikrobiologische Methode zur Bestimmung von Nicotinsäure unter Verwendung von Proteus HX 19*. Vff. beschreiben eine Modifikation der mikrobiol. *Nicotinsäure*(I)-Best. nach LWOFF u. QUERIDO (C. R. Séances Soc. Biol. Filiales Associées 129. [1938.] 1039) unter Verwendung des nicht-pathogenen Keimes *Proteus HX 19*, wobei der Nährlsg. *Caseinhydrolysat* u. *Nitrat* zusätzlich zugegeben u. die Teströhrchen in Schrägstellung bebrütet werden. Hierdurch wird die Empfindlichkeit der Rk. auf das 10fache erhöht u. in den Bereich von 0,005—0,1 $\gamma/10 \text{ cm}^3$ Lsg. verschoben. I-Werte von Gemüse, Früchten, Blut u. Urin werden angegeben. (J. biol. Chemistry 167. 101—05. 1947. Jerusalem, Hebrew Univ., Dep. of Hyg. and Bacteriol.) K. MAIER. 4587

T. N. Ramachandra Rao, Sorab P. Mistry und M. Sreenivasaya, *Mikrobiologische Bestimmung von Niacin mittels einer nicht-identifizierten aus Cocospalmwein isolierten Spezies von Saccharomyces*. Bei steigenden Zusätzen von Niacin (I) zur Nährlsg. der C. 1947. E. 1710 beschriebenen Spezies von *Saccharomyces* wurde gezeigt, daß Mengen von 0—0,04 γ/cm^3 bei photoelektr. Verfolgung des auf I reagierenden Wachstums bestimmt werden können. — 100 cm^3 Nährmedium enthalten: 5 g Glucose; 0,4 g Ammoniumsulfat; 10 mg Asparaginsäure; 1,2 mg *l*-Tryptophan; 4 mg *l*-Cystin; 4 mg *d,l*-Methionin; 80 (γ) Thiamin; 80 Riboflavin; 80 Pyridoxin; 80 Pantothensäure; 80 *p*-Aminobenzoesäure; 100 Biotin; 200 Inosit; 12,5 cm^3 „Salzlösung“, 10,0 cm^3 Citratpuffer (p_{H} 4,6). (Current Sci. 16. 146. Mai 1947. Bangalore, Indian Inst. of Science, Sect. of Fermentation Technology.) HESSE. 4587

Curt C. Porter, Irwin Clark und Robert H. Silber, *Die Wirkung von Analogen des Pyridoxins auf den Tryptophanstoffwechsel bei der Ratte*. (Vgl. C. 1948. E. 436.) Da *Pyridoxin* (I) beim *Tryptophan*(II)-Stoffwechsel, dessen n. Abbauprod. *Kynurenin* (III) mit dem Harn ausgeschieden wird, eine Rolle spielt u. bei I-Mangel auch *Xanthurensäure* (IV) auftritt, konnte durch Best. dieser Prodd. die biolog. Wirksamkeit von Analogen des I untersucht werden. *Desoxyypyridoxin* (V) (2,4-Dimethyl-3-oxy-5-oxy-methylpyridin) steigerte bei n. gefütterten Ratten die IV-Ausscheidung. Die Erhöhung der III-Ausscheidung nach II-Zulagen konnte durch gleichzeitige Zulage von V gesteigert werden. Bei Ratten mit leichtem I-Mangel trat nach Verabfolgung von *Methoxyypyridoxin* (VI) (2-Methyl-4-methoxymethyl-3-oxy-5-oxy-methylpyridin) eine Verringerung der III- u. IV-Ausscheidung ein, während bei n. Tieren in gelinder Form eine Erhöhung hervorgerufen wurde. I konnte die Wrkgg. von V u. VI verhindern. 4-*Pyridoxinsäure*, ein Abbauprod. des I, wurde auch nach VI-Verabfolgung ausgeschieden. Während V störend in den II-Stoffwechsel eingreift, wird die Ätherbindung in VI wahrscheinlich gelöst, wobei biolog. akt. I entsteht. (J. biol. Chemistry 167. 573—79. 1947. Rahway, N. J., Merck Inst. for Therap. Res.) LOCH. 4587

D. P. Sadhu und Samuel Brody, *Pyridoxin, Ketosäuren und spezifisch dynamische Wirkung*. Vff. nehmen an, daß Aminosäuren, die der oxydativen Desaminierung unterliegen, eine große spezif. dynam. Wrkg. (I) haben, da hierbei viel Energie frei

wird. Aminosäuren, die der reversiblen Transaminierung unterliegen, sollen dagegen geringe I haben. Es wird weiter angenommen, daß die I einer Aminosäure außer von ihrer elektrost. Konfiguration auch von der An- oder Abwesenheit von katalyt. Systemen (Apo- u. Co-transaminase, α -Ketosauren, Glucose (II)) abhängt. Um dies zu prüfen, wurden Glutaminsäure (III) u. Tyrosin (IV) an Ratten mit oder ohne Zusatz von Pyridoxin (V) u. Brenztraubensäure (VI) gefüttert u. I (O_2 -Verbrauch) gemessen. — Vff. finden, daß die verschied. I z. T. von der Natur der Desaminierung abhängen: I wird bei Zusatz von V u. VI u. Fütterung von III u. IV an V-Mangeldiät- oder Hungerratten, anscheinend nicht bei Glycin, erniedrigt. I von II wird wahrscheinlich durch Zusatz von V erniedrigt, da aus Glucose VI entsteht. (Amer. J. Physiol. 151. 342—44. 1/12. 1947. Columbia, Univ. of Missouri, Dep. of Dairy Husbandry.)

HECKER. 4587

A. A. Ormsby, A. Fisher und F. Schlenk, *Bemerkungen zur colorimetrischen Bestimmung von Pyridoxin, Pyridoxal und Pyridoxamin*. Diazotierte Sulfanilsäure (I) gibt mit Pyridoxin eine orange, mit Pyridoxamin eine orange bis rosa u. mit Pyridoxal (II) eine gelbe Färbung, wodurch die Verbb. unterschieden werden können. Die Intensität ist nach 1 Min. am größten. Die Farbe verblaßt schnell nach 3 Minuten. Die entphosphorylierte prosthet. Gruppe einer *Transaminase* bildet ebenfalls mit I einen Farbstoff, der dem des II ähnelt. (Arch. Biochemistry 12. 79—81. 1947. Houston, Tex., Univ., Dep. of Biol. Chem.)

LOCH. 4587

Fritz Lipmann, Nathan O. Kaplan, G. David Novelli, L. Constance Tuttle und Beverly M. Guirard, *Das Coenzym für Acetylierungen — ein Pantothen säurederivat*. Vff. haben das Enzym, das die Acetylierung arom. Amine u. des *Cholins* aktiviert, durch Abänderung der Reinigungsprozesse in einer 700mal stärker akt. wirkenden Form hergestellt. Bei der Unters. auf B-Vitamine wurde mit fortschreitendem Reinheitsgrad nach *Clarase-Papain*-Behandlung *Pantothen säure* (I) gefunden. Durch Best. des β -Alanin-Geh. u. Vgl. mit den Aktivitäten verschied. Präpp. wurde der I-Geh. des Coenzym zu 10% bestimmt. — 8 Literaturangaben. (J. biol. Chemistry 167. 869—70. 1947. Austin, Tex., Univ., Biochem. Inst.)

LOCH. 4587

E. Stangl, *Die klinische Bedeutung der Pantothen säure bei Erkrankungen der Respirationorgane*. Entzündliche Erkrankungen des Respirationstraktes wurden durch lokale oder intravenöse Anwendung von *Pantothen säure*, z. T. mit *Calciumgluconat*, in wenigen Tagen geheilt. Es werden 15 Krankheitsfälle beschrieben. (Schweiz. med. Wachr. 77. 1249—50. 29/11. 1947. Davos, Sanatorien Stolzenfels u. Sonnenberg.)

LOCH. 4587

Gilberto G. Villela, *Über die Bestimmung von Pantothen säure durch den Wachstumstest von Neurospora*. 2—10 γ /cm³ *Pantothen säure* (I) sind in reinen u. in verd. Lsgg. mit dem Neurosporatest auch in Ggw. anderer B-Vitamine nachweisbar. In Leberextrakten kann I mit dieser Meth. best. werden. 0,5—1 cm³ Harn geben ein deutliches Wachstum. Die Ergebnisse werden genauer, wenn der Harn mit Aktivkohle oder Fullererde behandelt wurde, dabei ging I in die Filtrate. In der Kontrolle wurden 5 γ Ca-Pantothenat zum Harnfiltrat gegeben. (Bull. Soc. Chim. biol. 29. 763—67. Juli/Sept. 1947. Rio de Janeiro, Inst. Oswaldo Cruz, Labor. de Biochim.)

CARLS. 4587

Luisa Gallerani, *Biotin (Vitamin H). Zusammenfassende Übersicht*. Die Arbeiten, die zur Entdeckung des *Biotins* (I) führten, werden zusammengefaßt. Von den Eigg. werden aufgeführt: wasserlös. farblose Nadeln, die bei 220—232° schmelzen u. die Bruttoformel C₁₀H₁₆O₃N₂S besitzen. Es ist weitverbreitet, größere Mengen finden sich in Milch, Leber, Nieren, Hefe, Reishaut, am meisten im Eigelb des Huhnes. Pilze, Pflanzen, höhere Tiere u. Vögel benötigen I. Die Antivitaminwrkg. des *Avidins* wird besprochen. Der Bedarf des Erwachsenen wird mit 0,1—0,3 mg angegeben. Zur biolog. Best. dient der Rattentest. Zum Schluß werden die klin. Anwendungsmöglichkeiten angegeben. — 17 Literaturangaben. (Russ. Clin. Terap. Sci. affini 46. 47—51. April/Sept. 1947.)

LOCH. 4587

Lemuel D. Wright und Helen R. Skeggs, *Eine Methode zur Bestimmung der Fähigkeit von Biotinanalogen, mit Avidin Verbindungen zu bilden*. Durch das beschriebene Verf. wird die „relative Affinität“ des *Avidins* (I) zu *Biotin*(II)-analogen, die selbst keine oder nur geringe mikrobiolog. Wirksamkeit haben, quantitativ bestimmt. Die Meth. umfaßt 3 Schritte: 1) Best. der Wirksamkeit von II gegenüber *Lactobacillus arabinosus* durch Trübungsmessung nach HARRIS u. andere. 2) Best. der Aktivität des I-Präp. (Konz. 50 E./g) + II, indem steigende Mengen I (20—200 γ) einer konstanten Menge (0,00250 γ) II zugesetzt werden u. das relative Wachstum von *L. arabinosus* gemessen wird. 3) Best. des relativen Wachstums bei Ggw. von II (0,00250 γ) + steigenden Mengen des II-Analogen + I (100 γ). Die „relative Affinität“ wird willkürlich als

das Verhältnis der Konz. des II-Analogen zur II-Konz. ausgedrückt, bei der die Hälfte des II zum Wachstum für den Testorganismus zur Verfügung steht. Bei diesem Punkt hat sich die eine Hälfte des I mit dem II u. die andere Hälfte mit dem II-Analogen verbunden. Die Meth. wurde auf die erreichbaren räumlichen II-Isomeren angewendet. I hat keine bes. Affinität zu *l*-Biotin oder *dl*-Allobiotin, zeigt aber gewisse Affinität zu *dl*-Epiallobiotin. Es wird gefolgert, daß die Fähigkeit eines II-Analogen, mit I eine Verb. zu bilden, dann am größten ist, wenn im Mol. des II-Analogen ein cis-Harnstoffring vorhanden ist. (Arch. Biochemistry 12. 27—33. 1947. Glenolden, Pa., Sharp and Dohme, Inc., Med. Res. Div.) K. F. MÜLLER. 4587

Leonora Mirone und Leopold R. Cerecedo, Die günstige Wirkung von Xanthopterin auf die Lactation und die von Biotin auf die Vermehrung und Lactation von Mäusen bei synthetischem Futter. Die Lactation von Mäusen stieg bei einem Grundfutter, das hauptsächlich aus Casein, Zucker, Fett, Crisco, Salzen u. Vitaminen bestand, durch Zugabe von 5 mg Xanthopterin (I) um 100%, durch 20 γ Folsäure (II) um 66%, durch 200 γ Biotin (III) um 83% u. durch 20 γ II + 200 γ III um 100%. Die Würfe erhöhten sich von 5,4 (Grundfutter) auf 5,8 (+ 5 mg I), 6,4 (+ 20 γ II), 6,4 (+ 200 γ III) u. 7,2 (+ 20 γ II + 200 γ III). (Arch. Biochemistry 15. 324—26. 1947. New York, Fordham Univ., Dep. of Biochem.) LOCH. 4587

R. H. Hopkins und R. J. Pennington, Die Bestimmung des Vitamin B₆-Komplexes. Vff. bestimmen nach dem von ATKIN u. Mitarbeitern (C. 1946. II. 1212) angegebenen Verf. mikrobiolog. mit *Saccharomyces carlsbergensis* unter Einführung geringer Abänderungen den Vitamin B₆(I)-Geh. verschied. Nahrungsmittel. Daneben wurde der I-Geh. auf Grund von 2 chem. Methoden (Colorimetrie mit diazotierter Sulfanilsäure u. Indophenolr. nach HOCHBERG u. Mitarbeitern, C. 1946. II. 927) ermittelt u. die erhaltenen Werte krit. mit denen des mikrobiolog. Verf. verglichen. Vff. kommen zu dem Schluß, daß sich die nach verschied. Methoden erhaltenen Werte hinsichtlich der Extraktion des I aus natürlichen Quellen ohne die Annahme unbekannter, I-akt. Substanzen erklären lassen. Unters. über die Wirksamkeit der benutzten Heferasse bei anderen Vitaminen zeigen, daß diese Hefe auch zur Best. von Biotin u. Inosit dienen kann. (Biochem. J. 41. Nr. 1. 110—14. 1947. Birmingham, Univ., Dep. of Brewing and Ind. Fermentation.) SCHORMÜLLER. 4587

R. Montezemolo, Die wichtigsten Biotinbestimmungsmethoden. Mit großer Genauigkeit lassen sich noch Biotin (I)-Mengen bestimmen, die in 2 ml bei einer Verdünnung von 1:5·10¹¹ enthalten sind, wenn man das Wachstum von Hefe, mit der die Untersuchungslsg. 16 Std. bebrütet wird, durch Trübungsmessung bestimmt. Die Nährslg. besteht aus 20 g Zucker, 3 g (NH₄)₂SO₄, 2 g KH₂PO₄, 0,25 g MgSO₄·7H₂O, 0,25 g CaCl₂·2H₂O, 1 mg H₃BO₃, 15 mg ZnSO₄, 1 mg MnCl₂, 0,5 mg FeCl₃, 0,1 mg CuSO₄·5H₂O, 0,1 mg KJ, 0,1 mg Asparaginsäure, 5 mg Inosit, 0,5 mg Alanin u. 20 γ Thiamin in 1000 H₂O. Die Messung wird mit einem Thermolement durchgeführt, dessen Herst. u. techn. Einzelheiten beschrieben sind. Für gefärbte oder trübe Legg. wird eine zweite Bestimmungsmeth. angegeben, bei der *Lactobacillus casei* als Organismus verwendet wird, der in den angegebenen Nährslg. eine der I-Menge entsprechende Menge Säure bildet, die mit 0,1nNaOH unter Verwendung von Bromthymolblau titriert wird. — 4 Literaturangaben. (Rass. Clin. Terap. Sci. affini 46. 52—57. April/Sept. 1947. Ist. Serono, Labor. Biol.) LOCH. 4587

R. Montezemolo, Eine neue, leichte Schnellmethode zur Bestimmung von Biotin. Man bereitet eine Nährslg. aus 10 g Traubenzucker, 1 g Pepton, 5 g NaCl, 1 g K₂HPO₄, 2,5 g (NH₄)₂SO₄, 0,25 g MgSO₄·7H₂O u. 3,5 g CaCO₃, die mit W. auf 1000 ml aufgefüllt u. sterilisiert wird. Hiervon werden 100 ml in EINHORNsche Gärröhrchen mit einer bis 50 ml reichenden Graduierung u. kleine aber stets gleiche Mengen einer reinen Hefesuspension gegeben. Einige werden als Kontrollen gelassen, zu anderen werden die Untersuchungslsgg. zugesetzt. Nach 24std. Bebrütung bei 30° werden die gebildeten CO₂-Mengen abgelesen. Wenn mehr als in den Kontrollen gebildet wird, so zeigt dies die Ggw. von Biotin (I) an. Zur quantitativen Schätzung werden noch einige Röhrchen, die bekannte Zusätze von I erhalten, dazugenommen, nach mehreren Zeiten abgelesen u. durch Kurven verglichen. — 4 Literaturangaben. (Rass. Clin. Terap. Sci. affini 46. 58—63. April/Sept. 1947.) LOCH. 4587

M. L. Scott, L. C. Norris und G. F. Heuser, Die wahrscheinliche Identität von *Streptogenin* mit dem Faktor S und die Wichtigkeit dieses Faktors bei der Ernährung von Hühnern. Ein in Bierhefe enthaltener Wachstumsfaktor für Kücken kann durch A.-Fraktionen in einen Faktor R (Folsäureconjugat) u. einen Faktor S (I) getrennt werden. Die Vermutung, daß I mit *Streptogenin* (II) ident. sein könnte, wurde in Fütterungsvers. an ♂ Leghornkücken geprüft. Von den in verschied. Futterzusammensetzungen enthaltenen Proteinquellen erwies sich autoclaviertes Eiklarprotein am un-

günstigsten für Wachstum u. Hämoglobinbildung. Durch Zulage von 10% Hefe oder 2,2% Rohcasein konnte n. Entw. erzielt werden. Hingegen bewirkten Biotinzulagen keine Verbesserung von Wachstum u. Hämoglobinbildung. Auch Fischmehl, bekannt als gute Quelle für den „tier. Proteinfaktor“, konnte die Entw. der Kücken nicht begünstigen. Durch Hitzebehandlung von Casein soll die Verwertung von Lysin (III) u. Histidin (IV) eingeschränkt werden. Negative Ergebnisse nach Zulage von III u. IV zu Futter mit autoclaviertem Eiklar bewiesen, daß dies für Eiklar nicht zutrifft. 6 Wochen bei diesem Mangelfutter gehaltene Tiere erholten sich wieder, wenn sie Rohcasein erhielten, was durch Zulagen von Fischmehl, III, IV, Methionin u. Biotin nicht erreicht wurde. Im übrigen zeigten die Vgl. der Wachstumskurven eine deutliche Abhängigkeit vom II-Geh. der einzelnen Futterbestandteile, die auf der Grundlage von 1000 mg E. für 1 g trockene Bierhefe errechnet wurden. — 14 Literaturangaben. (J. biol. Chemistry 167. 261—72. 1947. Ithaca, Cornell Univ., Agric. Exp. Stat.)

LOCH. 4587

J. J. Pfiffner, S. B. Binkley, E. S. Bloom und B. L. O'Dell, *Isolierung und Charakterisierung des Vitamins B₆ aus Leber und Hefe. Das Vorkommen eines säurelabilen Faktors gegen die Kückenanämie in der Leber.* Nach einleitender ausführlicher Zusammenstellung der literaturbekannten Prüfmethode u. Beobachtungen, die bislang zur Austestung u. Anreicherung dienen, wird die Isolierung des antianäm. Vitamin B₆ (I) aus Schweine- u. Pferdeleber beschrieben. Die Anreicherung wurde nach drei Kriterien verfolgt: UV-Absorption, wachstumsstimulierende Aktivität für Lactobacillus casei bzw. Streptococcus faecalis u. Heilung einer ernährungsbedingten Kückenanämie. Die einzelnen Stufen der Anreicherung waren nacheinander: Heißwasserextraktion der begrenzt autolytierten Leber, Adsorption an Amberlit IR-4 (vgl. MYERS, EASTES u. MYERS, C. 1942. II. 1161) u. Elution mit alkoh. NH₃, Adsorption an Superfiltral u. Elution mit alkoh. NH₃, Adsorption an Norit u. Elution mit alkoh. NH₃, Butanolextraktion, Methanolextraktion, Fällung mit Ba(OH)₂, dann Zn-Acetat u. Fällung mit 10%ig. HCl beim p_H 2,8. Die Reinigung erfolgte durch Lösen in überschüssiger HCl (bis 0,1 n), Abzentrifugieren unlösl. Pigmente, Hinzufügen äquival. Mengen NaOH u. Umkristallisieren aus Wasser. — I bildet sehr flache schwachgelbe Kristalle (größte beobachtete 0,17 · 0,03 · 0,002 mm). Sie zeigen Pleochroismus (tiefere Farbe parallel der Längsrichtung), α -Index 1,560 ($\pm 0,005$), γ -Index 1,760 ($\pm 0,005$). I hat keinen F. u. wird oberhalb 250° dunkel; Löslichkeit in W. 0,0016 mg/cm³ bei p_H 3 u. 25°; 0,1% bei 100°; schwach lösl. in Methanol, weniger in A. u. Butanol, unlösl. in Aceton u. Chf., ziemlich lösl. in Essigsäure, Phenol u. Pyridin. I hat saure u. bas. Eigg.; UV-Spektrum bei p_H 11,3 u. 1 (vgl. Original). Die analyt. Daten ergaben C₁₅H₁₉O₆N₇ oder C₂₁H₂₀O₆N₈ (C₂₁ später ausgeschlossen!). — I-Methylester (II), C₁₉H₁₇O₄N₇(OCH₃)₂, wurde zur Erleichterung der I-Darst. aus Schweine- u. Pferdeleber dadurch gewonnen, daß das Prod. nach der Zn-Salz-Fällung mit methanol. HCl verestert wurde. II, kleine Plättchen aus 50%ig. Methanol, weniger lösl. in W. als I, löslicher in organ. Lsg.-Mitteln. UV-Absorption wie I, biolog. weniger als 10% der I-Wirksamkeit. — Bei der II-Darst. aus Pferdeleber wurden folgende Anreicherungsmaßnahmen angewendet: Amberlit-IR-4- u. Norit-Adsorption, neutrale u. saure Butanolextraktion, Bereitung der Ba- u. Zn-Salze, Veresterung. II aus Schweine- u. Pferdeleber war identisch. — Während die rohen Leberextrakte ihre biolog. Wirksamkeit durch Säure-Einw. zu 65—75% verlieren, ist I relativ säurestabil. Daraus wird auf das Vork. eines weiteren säurelabilen antianämischen Faktors (III) in der Leber geschlossen, dessen Anreicherung auf ca. 5% gelang. III befindet sich größtenteils im Filtrat der Zn-Fällung von I, es ist für Streptococcus faecalis wirksamer (1 $\frac{1}{2}$ —2fach) als für Lactobacillus casei. III dürfte mit II strukturell eng verwandt sein. — Aus Hefe, die eine hohe Wirksamkeit im Kückentest u. eine geringere im mikrobiol. Test aufweist, konnte durch enzymat. Spaltung mit Schweinenieren-Trockenpulver I in Freiheit gesetzt werden, das in beiden Testen wie I aus Leber wirkt. Es konnte nach gleichen Methoden wie I aus Leber isoliert werden. Analog wurde aus Hefe II dargestellt. — II läßt sich aus I mit methanol. HCl darstellen; I kann aus II zurückgewonnen werden. — I-Diäthylester, C₁₉H₁₇O₄N₇(OC₂H₅)₂, aus I mit 2%ig. alkoh. HCl, 36 Std., 20°, Kristalle ohne F. aus 50%ig. Methanol u. 25%ig. Dioxan. II-Dihydrochlorid, C₁₉H₁₇O₄N₇(OCH₃)₂ · 2HCl, aus II in methanol. HCl durch Fällen mit Aceton, Kristalle ohne F. — I-Ag-Salz, C₁₉H₁₇O₆N₇Ag₂, aus I in heißem W. mit AgNO₃, gelb, mikrokristallin. — I-Dinatriumsalz, C₁₉H₁₇O₆N₇Na₂, aus I mit 0,1 n NaOH u. Fällen mit Methanol, gelboranges, mikrokristallines Pulver. — I-Diamid, C₁₅H₂₁O₄N₃, aus II in NH₃-W., 3 Tage, 20°, amorphes oranges Pulver ohne F., UV-Spektrum ähnlich dem des I mit höherer Extinktion bei 365 m μ ; wird von L. casei oder S. faecalis nicht als Wuchsstoff verwendet. — Die Beziehungen von I zu Pteroylglutaminsäure u. anderen antianäm. Faktoren, bes.

auch aus grünen Pflanzen, werden diskutiert. (J. Amer. chem. Soc. 69. 1476—87. Juni 1947. Detroit, Mich., Parker, Davis & Co.) OFFE. 4587

E. L. R. Stokstad, Doris Fordham und Anna de Grunigen, Die Inaktivierung von Pteroylglutaminsäure (Leber-Lactobacillus casei-Faktor) durch Licht. Lsgg. von Pteroylglutaminsäure (I) in W. oder A. (20%) wurden der Bestrahlung durch Tageslicht (300—600 Kerzen pro Quadratfuß) oder Fluoreszenzlicht (32 Kerzen pro Quadratfuß) ausgesetzt. Nach 1, 6, 24 Std. wurden in den vom Tageslicht bestrahlten Lsgg. 22,2, 56 u. 26% *p*-Aminobenzoylglutaminsäure (II) gefunden. Die biol. Aktivität (Streptococcus faecalis R-Test) fiel dabei auf 76, 12 u. 0,15% ab. Warum nach 24 Std. weniger II gefunden wird, als nach 6 Std., ist noch nicht geklärt. Durch Fluoreszenzlicht wurden in 24 Std. 55,5% II gebildet, wobei die Aktivität auf 37% sank. Die Spaltung der I findet zwischen dem arom. N u. dem am Pterin hängenden Methylen-C-Atom statt. Sie verläuft am schnellsten bei p_H 7,0; alkal. Lsgg. sind wesentlich stabiler. (J. biol. Chemistry 167. 877—78. 1947. Pearl River, N. Y., Lederle Labor.)

LOCH. 4587

Sisir Kumar Ganguly und Priyanath Sen-Gupta, Über den Aminosäuregehalt von Leberpräparaten. Der Aminosäuren (Histidin-, Arginin-, Lysin-, Tyrosin-, Tryptophan-, Methionin-) Geh. von Rindsleber u. von einem durch enzymat. Hydrolyse daraus hergestelltem Leberpräp. ist größenordnungsmäßig gleich. Das Leberpräp. ist ein besserer Wachstumsfaktor für *Lactobacillus casei* u. wird als besseres Therapeuticum bei solchen Anämiefällen angesehen, wo Leber verordnet ist. (J. Indian chem. Soc. 24. 338—40. Aug. 1947. Calcutta, Bengal Immunity Res. Labor.) K.F.MÜLLER. 4587

Gustav J. Martin, Jack Moss und Souren Avakian, „Folsäure“-Aktivität von N-[4-{Chinazolinyll-(4)-benzoyl]-glutaminsäure. Auf der Suche nach Verb., welche Folsäure (I) zu verdrängen vermögen, wurde 4-Chlorchinazolin mit *p*-Aminobenzoyl-(+)-glutaminsäure zu N-[4-{Chinazolinyll-(4)-benzoyl]-glutaminsäure (II), F. 240—242°, kondensiert. II zeigte jedoch als Wuchsfaktor nur 0,1—0,01 der I-Wirkung. (J. biol. Chemistry 167. 737. 1947. Philadelphia, Nat. Drug Co.) K. MAIER. 4587

R. Benigni, Die Folsäure, das neue antianämische Vitamin. Es werden Vork., chem. Konst. u. Bedeutung der Folsäure bei der Therapie verschied. Formen der Anämie u. Sprue referiert. Auf das Vork. des Eisen-Folsäurekomplexes in Spinat wird hingewiesen. (Fitoterapia 18. 5—7. Okt./Dez. 1947.)

LOCH. 4587

J. R. P. O'Brien, Ernährung: antianämische Faktoren. Übersicht. Unter Hinweis auf die Literatur der letzten Jahre (76 Zitate) wird eine Zusammenfassung gegeben, wobei folgende Verb. Erwähnung finden: Vitamin M u. B₆, der Noritluatfaktor, der *L. casei*-Faktor, Faktor U, Folsäure u. der *S. lactis* R-Faktor. Weiterhin werden besprochen die Pterine u. makrocyt. Anämiefaktoren. (Annu. Rep. Progr. Chem. 43. 296—306. 1946, herausgegeben. 1947.)

R. KÖNIG. 4587

H. Bénard, P. Rambert und Melik Ogandjanoff, Die Wirkung der Folsäure bei normalem Tier. Bei der Best. über die Wirksamkeit antianäm. Präpp. beim n. Tier zeigt sich eine Vermehrung der roten Blutkörperchen, die zwischen 600 000 bis 2 300 000 liegen, sowie Änderungen in den Werten der Retikuloocyten, die von 1,9 bis auf 9,6/100 im Mittel ansteigen. (C. R. Séances Soc. Biol. Filiales 141. 742—43. Juli 1947.)

BAERTICH. 4587

Thomas H. Jukes und E. L. R. Stokstad, Vergleich zwischen der Verwertung von Pteroylglutaminsäure und Pteroyltriglutaminsäure durch Hühnchen bei synthetischem Futter. SCOTT u. Mitarbeiter veröffentlichten Unterss. (C. 1946. II. 83 u. 1215), in denen sie gefunden hatten, daß Pteroyltriglutaminsäure (I) wachstumsfördernde u. anämieverhütende Wrkgg. nur zeigt, wenn sie gleichzeitig mit dem Lacton entweder von 2-Methyl-3-oxy-4-oxy-methyl-5-carboxypyridin (II) oder 2-Methyl-3-oxy-4-carboxy-5-oxy-methyl-pyridin verfüttert werden. Es wurden neue Verss. mit einem synthet. Futter aus Stärke, Gelatine, Salzen, Sojaöl, Cellophan, Vitaminen u. 1% Succinylsulfathiazol gemacht, das junge Hühnchen nebst Zulagen von Pteroylglutaminsäure (III), I oder I + II erhielten. I hatte gleiche Wrkgg. wie III auf Wachstum u. Anämieschutz, wenn gleiche Mole verglichen wurden. Durch gleichzeitige Verabfolgung von II-Lacton konnte die Ausnutzung von I nicht gesteigert werden. (J. biol. Chemistry 168. 563—87. 1947. Pearl River, N. Y., Amer. Cyanamid Co., Lederle Laborr. Div.)

LOCH. 4587

H. G. Petering und R. A. Delor, Unfähigkeit von Thymin, bei der Ratte Folsäure zu ersetzen. Thymin besitzt bei Ratten, die ein Folsäuredefizit haben, weder eine heilende noch eine verhütende Wirkung. Es kommt zu keiner Besserung des Wachstums u. des Blutbildes. (Science [New York] 105. 547—48. 23/5. 1947. Kalamazoo, Mich., Upjohn Co., Res. Labor.)

KIMMERLE. 4587

Gilberto G. Villela, Pteroylglutaminsäure (Folsäure) und die toxische Wirkung des Neoursphenamins. Wss. Leberextrakte setzen die Giftigkeit einiger tox. Stoffe, darunter

auch die von *Neoparsphenamin* (I), herab. Diese Wrkg. wird nicht durch *Folsäure* (II) bedingt, die vielmehr die Toxizität von I erhöht, wenn Mäusen, die die letale Dosis erhielten, vorher II injiziert wurde. (Arch. Biochemistry 15. 157—58. 1947. Rio de Janeiro, Inst. Oswaldo Cruz, Biochem. Labor.) LOCH. 4587

Gertrude Rodney, Marian E. Swendseid und Ann L. Swanson, Tyrosinooxydation durch Lebern von Ratten mit Pteroylglutaminsäuremangel, der durch Sulfasuccidin hervorgerufen wurde. Bei perniziöser Anämie ist der Abbau von *Tyrosin* (I) gestört. Da bei dieser Krankheit Mangel an *Pteroylglutaminsäure* (II) besteht, wurden Vers. durchgeführt, den I-Abbau zu untersuchen, wenn nur II-Mangel besteht. Ratten erhielten in einer synthet. Kost *Sulfasuccidin* (III), bis sich eine Leukopenie entwickelte. Ihre Lebern wurden homogenisiert. Der im *WARBURG*-App. gemessene O₂-Verbrauch für I war bei Lebern n. Tiere höher, u. wurde durch zugesetztes III nur unwesentlich erniedrigt. Der O₂-Verbrauch durch I wurde jedoch bei den Lebern der Mangeltiere erhöht, wenn II den Homogenaten zugesetzt wurde. Die Ergebnisse beweisen die Abhängigkeit des I-Abbaus von *Pteroylglutaminsäure*. (J. biol. Chemistry 168. 395—96. 1947. Detroit, Parke, Davis and Co., Res. Laborr.) LOCH. 4587

B. L. Hutchings, J. H. Mowat, J. J. Oleson, E. L. R. Stokstad, J. H. Boothe, C. W. Waller, R. B. Angier, J. Semb und Y. Subbarow, Pteroylasparaginsäure, ein Antagonist für Pteroylglutaminsäure. (Vgl. C. 1949. E. 5037.) *Pteroylasparaginsäure*, *N*-(4-[[{2-Amino-4-oxy-6-pteridyl)-methyl]-amino]-benzoyl)-asparaginsäure (I) wurde aus *p*-Aminobenzoylasparaginsäure (II), 2,3-Dibrompropionaldehyd (III) u. 2,4,5-Triamino-6-oxy-pyrimidin (IV) synthetisiert. — Die Verb. erwies sich als Antagonist zu *Pteroylglutaminsäure* (V) für das Wachstum von *Küchen*, *Lactobac. casei* u. *Streptococcus faecalis* R. Bei letzteren wurde auch die Verhinderung der Verwertung von *Pteroylsäure*, *Pteroyl-γ-glutaminylglutaminsäure* u. *Pteroyl-γ-glutaminyl-γ-glutaminylglutaminsäure* festgestellt. Sie scheint spezif. für das diese Verb. ausnutzende Syst. zu sein, da gegenüber *Thymin* bei *L. casei* keine Einw. festgestellt wurde. Unterss. bei *Ratte* u. *Escherichia coli* zeigten keine Einmischung in den Stoffwechsel der V u. ihrer Derivate.

Versuche: *p*-Nitrobenzoylasparaginsäure, C₁₁H₁₀O₇N₂, aus Asparaginsäure (dargestellt aus *Bactosparagin*) u. *p*-Nitrobenzoylchlorid, F. 145—147°, [α]_D²⁰ +26,3° (2% in nNaOH). — II, C₁₁H₁₂O₆N₂; 100 g vorst. Verb. in 700 cm³ Eisessig u. 300 cm³ W. wurde mit PtO₂ bei 45° bis zum Verbrauch der theoret. Menge H₂ hydriert. Ausbeute 45 g, F. 171—173°, [α]_D²⁵ —10,7° (2% in nHCl). — Darst. von I: Zu Lsg. von 68,5 g Dihydrochlorid von IV u. 40 g II bei p_H 4,0 wurde eine Lsg. von III in A. gegeben. Rohausbeute 71 g, enthielt 13,65 g I. Nach Entfernung von Verunreinigungen mit BaCl₂ u. A., Fällung bei p_H 3,0, Behandlung mit Kohle, wurde mit MgO das stabile Mg-Salz dargestellt, C₁₆H₁₄N₂O₆Mg_{1,5}·H₂O, Nadeln, Ausbeute 1,133 g. Verss., die freie Säure zu kristallisieren, ergaben Zerfall in Asparagin- u. *Pteroylsäure*. — Zwecks intramuskulärer Injektion wurde das Mg-Salz mit einer Spur NaHCO₃ zerlegt. (J. biol. Chemistry 170. 323—28. Sept. 1947. Pearl River, N. Y., Amer. Cyanamid Co., Lederle Labor. Div.) G. ANDERS. 4587

M. Lourau, Rolle der Leber und des Magens bei der Synthese des Antipernicioso-Faktors. Die Theorie nach CASTLE wird durch experimentelle Unterss. bestätigt. Der gastr. Faktor kommt in der Leber vor u. ist ein thermolabiler Vorläufer des thermostabilen hepatis. Faktors. (Bull. Soc. Chim. biol. 29. 768—72. Juli/Sept. 1947. Paris, Inst. de Biol. physico-chim.) KIMMERLE. 4587

H. A. Painter und S. S. Zilva, Der Einfluß der l-Ascorbinsäure auf die Sprengung des Benzolringes von l-Tyrosin nach Verfüterung großer Portionen an Meerschweinchen. Bei Verabfolgung von mehr als 0,1 g l-Tyrosin/Tag scheiden Meerschweinchen *Oxyphenylverb.* mit dem Harn aus, von denen die *p*-Oxyphenylbrenztraubensäure gesondert bestimmt wurde. Diese Erscheinung tritt nur bei gleichzeitigem l-Ascorbinsäureentzug auf, woraus aber noch nicht gefolgert werden kann, daß dieses Vitamin auch dann mit dem Tyrosinabbau verknüpft ist, wenn Tyrosin in normalen Mengen eingenommen wird. Einmalige Dosen bewirkten eine größere Ausscheidung von Phenylverb., als wenn die Zufuhr intermittierend erfolgte, wobei sich das Verhältnis zu Ungunsten der *p*-Oxyphenylbrenztraubensäure verschob. (Biochem. J. 41. 511—19. 1947. London, Lister Inst.) LOCH. 4587

Aladár B. L. Beznák, Margit Beznák und Zsuzsanna Gáspár-Rády, Die Wirkung der verlängerten Zufuhr von l-Ascorbin- und d-Gluconsäure auf Körpergewicht, Nahrungs-, Wasser- und Salzlösungsaufnahme bei Albinoratten. (Arch. Biol. hungarica [2] 17. 294—308. 1947. Budapest, Péter Pázmány Univ., Inst. of Physiol. u. Tihany Lake Balaton, Hungarian Biol. Res. Inst.) LÜPNITZ. 4587

Aladár B. L. Beznák, Margit Beznák und Zsuzsanna Gáspár-Rády, Die Wirkung der verlängerten Zufuhr von l-Ascorbin- und d-Gluconsäure auf Gewicht-, Fett-, Protein-,

Glycogen- und Vitamin C-Gehalt einiger Organe von Albinoratten. (Vgl. vorst. Ref.) (Arch. Biol. hungarica [2] 17. 309—18. 1947.) LÜPNITZ. 4587

F. Meidinger, *Das Vitamin C als Antisulfonamidfaktor.* Durch Injektion von *Sulfathioharnstoff* (I) (2255 R.P.) in die Haut entwickelt sich bei Ratten eine Nekrose, die durch Permeabilitätsveränderungen der Capillaren verursacht wird u. durch gleichzeitige Injektion von Vitamin C (II) an Umfang verliert. Die Best. der Blutkonz. durch Auszählen der Erythrocyten zeigte eine Erhöhung von 20%, wenn die Ratten nur mit I behandelt wurden, wogegen die Erhöhung bei gleichzeitiger Injektion von I u. II nur 13% beträgt. Diese Erhöhung kommt durch das Austreten von Blutplasma zustande. Andererseits wurde keine Erniedrigung der Vitamingehh. von Nebenniere u. Leber nach I-Injektion beobachtet. In bezug auf die Permeabilität der CapillargefäÙe erweist sich II also als Antagonist der Sulfonamide. Ein solcher Antagonismus könnte zwischen diesen beiden Substanzen auch für Bakterien bestehen. (Z. Vitaminforsch. 18. 222—28. 1947. Vitry/Seine, Labor. des Usines Rhône-Poulenc.)

LOCH. 4587

B. M. Ssumzow, *Gebundene Ascorbinsäure in Pflanzengewebe und ihre Bedeutung für die Ernährung.* GUHA (J. Indian chem. Soc. 16. [1939.] 481, 549) hat eine Meth. zur Isolierung „gebundener“ *Ascorbinsäure* (I) („Ascorbigen“) aus Kohlsaft (Adsorption an Kohle, Elution mit A.-Chlf.) beschrieben. Die antiskorbut. Wrkg. derartiger Präpp. im Vgl. zu „freier“ I wird an skorbut. Meerschweinchen geprüft. Die gebundene I kam teils als solche, teils nach vorausgegangener Hydrolyse (5 Min. langes Kochen mit 0,6%ig. HCl unter CO₂ u. Neutralisieren mit NaOH) zur Anwendung. Beim Vgl. krist. I u. hydrolysierten „Ascorbigen“ zeigte sich annähernde Gleichwertigkeit beider Präpp., bezogen auf gleichen Reduktionswert; Dosen von ca. 1,4 mg täglich vermochten vollentwickelten Skorbut zu heilen. Vom nichthydrolysierten „Ascorbigen“ war dagegen die 2—3fache Dosis zur Erzielung gleicher Wrkg. erforderlich. Da gebundene I (ohne Hydrolyse) bei der Titration mit 2,6-Dichlorphenolindophenol nicht erfaßt wird, besteht die Möglichkeit einer erheblichen Divergenz zwischen den Resultaten der chem. u. biolog. I-Bestimmung. In 3 Bestimmungen an Sauerkrautsäften lag der Anteil der gebundenen I zwischen 28 u. 55% der Gesamt-I. Durch kurzes Erwärmen der Säfte (5 Min. auf offener Flamme oder 5—15 Min. auf dem kochenden W.-Bad) gelingt es, die Menge der freien I erheblich (30—100%) zu erhöhen; noch längeres Erwärmen (z. B. 25 Min. auf dem W.-Bad) setzt die Werte wieder beträchtlich herab. (Биохимия [Biochimia] 12. 539—44. Nov./Dez. 1947. Moskau, I. Med. Inst., Lehrstuhl für Biochemie.)

FRANKE. 4587

G. Barac, R. Busset und M. Geiser, *Ascorbinsäure und die Stabilisierung gegen Sauerstoff von Bilirubin in alkalischem Milieu.* Die Stabilisierung von Bilirubin (I) in alkal. Milieu durch Ascorbinsäure (II) wird durch die langsame Oxydation der enolartig gebundenen H-Atome bei einer Konz. von 100 mg/1000 an II bedingt. Neuere Unterss. über das Auftreten von H₂O₂ bei dieser Oxydation deuten darauf hin, daß I unter diesen Bedingungen unverändert bleibt. (C. R. Séances Soc. Biol. Filiales 141. 947—50. Sept. 1947. Liège, Univ., Inst. de Clin.)

BAERTICH. 4587

Vincent Massa, *Ascorbinsäure und Atmungsstoffwechsel der Leukocyten.* Bei Meerschweinchen wird bei einer Peritonitis ein Exsudat gewonnen, daß ca. 83% polynucleare u. 17% mononucleare Leukocyten enthält. In der WARBURG-App. wurde der O₂-Verbrauch der Leukocyten durch 0,025—0,1% Ascorbinsäure gesteigert. 0,2% u. mehr wirkten tox. u. senkten den O₂-Verbrauch. (Bull. Soc. Chim. biol. 29. 732—34. Juli/Sept. 1947. Sfax, Tunesien.)

KIMMERLE. 4587

E. Frommei, M. Favre und J. Aron, *Die medikamentöse C-Hypervitaminose des Blutes.* 17. Mitt. (16. vgl. C. 1946. II. 932.) Am Beispiel des *Antipyrins* (vgl. 3. Mitt., C. 1946. I. 1258) zeigen Vff., daß mit der nach intramuskulärer Injektion bei Meerschweinchen auftretenden Hypovitaminose der großen Organe wie Leber, Lungen, Nieren, Nebennieren, Herz u. Gehirn, eine Hypervitaminose des Blutes kompensator. einhergeht, u. zwar betrifft diese bes. die Serumfraktion. Die Verss. zeigen, daß die *Ascorbinsäure* eine außerordentlich leicht mobilisierbare Verb. für den Organismus darstellt. (Helv. physiol. pharmacol. Acta 5. 1—5. 1947. Genf, Univ., Therapeut. Inst.)

HELLMANN. 4587

Frank Wokes, *Oxalsäureextrakt bei Prüfung auf Vitamin C.* Bei der Extraktion von Vitamin C mittels 1—2% Oxalsäure werden durchschnittlich 98—99% der durch 5% Metaphosphorsäure erzielten Beträge erhalten, wobei die Proteinfällung unterbleibt bei gleichzeitiger Hemmung der Ascorbinsäure-Oxydase. (Analyst 72. 63. Febr. 1947.)

EGGSTEN. 4587

Günther Wendland, *Die Gesamtvitamin C-Bestimmung.* Nachprüfung des Vorgehens von GÜNTHER (vgl. C. 1943. II. 732). Die elektrolyt. Best. des Gesamtvitamins C

wird abgelehnt, da eine quantitative elektrolyt. Red. von Dehydroascorbinsäure nicht möglich ist u. außerdem durch die elektrolyt. Red. auch Fe^{3+} zu Fe^{2+} red. wird, das sich bei der anschließenden Best. mit Dichlorphenolindophenol störend bemerkbar macht. (Pharmazie 2. 261—63. Juni 1947. Hamburg, Krankenhausapotheke Heideberg.)

JUNKMANN. 4587

Ernst Günther, *Die Gesamtvitamin C-Bestimmung*. Vf. bedauert, seine früheren Verss. nicht fortsetzen zu können. Er bezweifelt jedoch nunmehr, daß die Dehydroascorbinsäure bei der Vitamin C-Best. bes. Beachtung verdient u. vermutet, daß man sie vernachlässigen kann, wenn man Sorge dafür trägt, daß sie nicht bei der Best. gebildet wird. Er fordert zur Diskussion auf u. empfiehlt die von SCHWARZE u. Vf. (C. 1948. I. 385) neuerdings vorgeschlagene Bestimmungsmethode. (Pharmazie 2. 263—64. Juni 1947. Leipzig, Anst. f. Vitaminforsch. u. Vitaminprüf.)

JUNKMANN. 4587

Y. Raoul, *Mikrobestimmung von Vitamin C in 0,1 oder 0,05 cm³ Capillarblut durch eine einfache Methylenblaumethode*. Eine Modifikation der Meth. von BUTLER u. Mitarbeitern (C. 1946. II. 933) wird angegeben. Ein THUNBERG-Röhrchen ist dabei notwendig. (Bull. Soc. Chim. biol. 29. 728—32. Juli/Sept. 1947. Paris, Fac. de Pharmac., Labor. d'Hyg. et Centre de Rech. de l'Hôp. Foch.)

KIMMERLE. 4587

Otto A. Bessey, Oliver H. Lowry und Mary Jane Brock, *Die quantitative Bestimmung von Ascorbinsäure in kleinen Mengen weißer Blutkörper und Plättchen*. Durch Zusatz von isoton. K-Oxalatlg. (1,6%) kann die Gerinnung kleiner, aus der Fingerbeere entnommener Blutproben verhindert werden, ohne daß Ascorbinsäure (I) aus den weißen Blutkörperchen oder Blutplättchen austritt. Durch fraktioniertes Zentrifugieren werden die Blutkörperchen von den Erythrocyten getrennt. Sie werden in Trichloressigsäure aufgeschwemmt u. in aliquoten Teilen I durch Photometrieren der mit Dinitrophenylhydrazin u. 65% H_2SO_4 erhaltenen rohen Farbe, sowie der säureunlös. P im gewaschenen Rückstand bestimmt. Hierfür wird dieser mit H_2SO_4 u. Perchlorsäure naß versetzt u. mit einem Phosphatreagens, das 1.4-Aminonaphtholsulfosäure u. Ammoniummolybdat enthält, versetzt u. ebenfalls photometriert. Da in Vorverss. der durchschnittliche Geh. an säureunlös. P zu 3.34 mMol/100 g ermittelt wurde, kann dieser zur Best. der Menge der weißen Blutkörperchen u. Blutplättchen herangezogen werden. — 12 Literaturangaben. (J. biol. Chemistry 168. 197—205. 1947. New York, Public Health Res. Inst. of The City of New York, Div. of Nutr. and Physiol.)

LOCH. 4587

E. Géro, *Die Schutzwirkung von Vitamin P bei der Oxydation von Ascorbinsäure*. (Vgl. C. 1947. E. 555.) Vf. untersucht die oxydationshemmende Wrkg. der Catechine (1/10 000) auf Ascorbinsäure u. dehnt die Arbeiten auf Vitamin P (Citrin, BAYER) aus. Zur Feststellung gleicher Wrkkg. ist eine größere Menge an Citrin erforderlich. (C. R. Séances Soc. Biol. Filiales 141. 566—67. Juni 1947. École des Hautes Études, Labor. de physiol.)

BAERTICH. 4587

Birger Ekman, *Citrin und der Stoffwechsel einiger Indole und Benzolverbindungen*. Citrin (I) u. Benzidin, per os gegeben, verursachen erhöhte Ausscheidung von Ascorbinsäure, während die Ausscheidung von Phenol (II) durch I erniedrigt wurde. Dabei wurde gleichzeitig eine entgiftende Wrkg. festgestellt, die vielleicht durch Rk. der oxydierten Flavone mit II zustande kommt. Die Unterss. wurden an Meerschweinchen durchgeführt. (Kungl. fysiogr. Sällsk. Lund Förh. 17. 141—54. 1947. Lund, Sweden, Univ., Dep. of Physiol. Chem.)

LOCH. 4587

Birger Ekman, *Die Zersetzung von Indol und Benzolverbindungen durch Flavone in vitro und eine Methode zur Standardisierung von Citrinpräparaten*. (Vgl. vorst. Ref.) Durch Flavone (I) (Quercetin (II), Hesperitin u. Citrin (III)) wird die Oxydation von Ascorbinsäure (IV) in einem Medium, das 0,1% FeSO_4 u. 0,1% H_2O_2 enthält, katalyt. beschleunigt. Dabei treten die oxydierten I in ihrer Chinonform intermediär als Sauerstoffüberträger auf. Wenn man die I durch Titration mit KMnO_4 in ihre Chinone überführt u. danach IV oder Indol, Phenol oder Sulfanilamid darauf einwirken läßt, kann man aus deren Umsetzungsprodd. die Aktivität der I berechnen. Diese werden auf reines II bezogen. So kann man den Wert von III-Präpp. aus Hagebutten, Heidelbeeren u. Preiselbeeren bestimmen. (Kungl. fysiogr. Sällsk. Lund Förh. 17. 155—69. 1947.)

LOCH. 4587

A. Vinet und P. Meunier, *Oxydation und Wasserlöslichkeit von Vitamin A*. Bei der Oxydation von freiem oder acetyliertem Vitamin A (I) entsteht eine Verb., die sich durch ihre Löslichkeit in W. u. ein charakterist. Absorptionsspekt. mit 2 Maxima bei 282 u. bei 235 μ auszeichnet. Zur Darst. wurden 2 g eines Axerophthol-Konzentrates (71%ig.) in peroxydfreiem Ae. gelöst. Nach Zugabe von 70 cm^3 einer 0,05 mol. Phtalmonopersäure-Lsg. in Ae. füllte man mit Ae. auf 200 cm^3 auf u. ließ 20 Std. im Dunkeln stehen. Nach beendeter Rk. wurde mit gesätt. NaHCO_3 -Lsg. (3mal) u. mit dest. W.

gewaschen. Anschließend erfolgte Extraktion der vereinigten Waschfl. mit Chloroform. Die Ausbeute an dem rohen Oxydationsprod. (II) von I betrug nach Abdampfen des Chlf. 22 mg. Die Oxydation von acetyliertem I führte zur gleichen Verbindung. Auf Grund der charakterist. Eigg. wird angenommen, daß sich II von I unterscheidet durch eine sek. gebundene OH-Gruppe in 10-Stellung u. Verschiebung der 3 ersten Doppelbindungen, so daß 2 voneinander völlig getrennte Systeme mit konjugierten Doppelbindungen entstehen. II gibt mit SbCl_3 nicht die übliche Blau-, sondern eine von rot in braun übergehende Färbung. (Bull. Soc. Chim. biol. 29. 25—30. Jan./März 1947. Paris, Labor. Chim. Biol. de la Fac. des Sci.) EBEN. 4587

Eugène V. Rouir, *Betrachtung über die Verteilung von Vitamin A in der Leber des Hundes*. Die Unters. ergab eine gleichmäßige Verteilung in den verschied. Leberlappen. (Bull. Soc. Chim. biol. 29. 754—55. Juli/Sept. 1947. Liège, Univ., Inst. de Clin. et de Policlin. Méd.) KIMMERLE. 4587

J. Mareq und E. Rouir, *Beitrag zur Untersuchung der Beziehungen zwischen dem Vitamin A-Gehalt der Milch und dem Carotiningehalt des Futters bei Milchkühen*. Vff. betonen die Wichtigkeit der Milch für die Vitamin A(I)-Versorgung der Kinder u. halten den niedrigen I-Geh. in den Monaten Februar u. März für die Ursache der hohen Sterblichkeit u. der vielen Frühgeburten der Kälber, die auf 12% beziffert werden. Bei Verss., in denen bei der Stallfütterung 4,9 kg Luzerneölkuchen mit 90 mg β -Carotin (II)/kg verabfolgt wurden, konnte keine wesentliche Steigerung des II- u. I-Geh. der Milch erzielt werden. Dieser Mißerfolg kann verschied. Ursachen haben: Das biolog. Wertverhältnis zwischen II u. I ist nicht genügend bekannt, die Form, in der II verabfolgt wird, spielt eine Rolle, die mangelnde Sonnenbestrahlung kann einen Einfl. haben. Wenn die Kühe wieder auf die Weide getrieben werden, steigt der I-Geh. der Milch rapide an. Es wird die Forderung aufgestellt, dem Anbau, der Verarbeitung u. der Konservierung der Futtermittel erhöhte Aufmerksamkeit zu schenken. (Bull. Inst. agronom. Stat. Rech. Gembloux 16. 30—42. 1947.) LOCH. 4587

D. B. Parrish, G. H. Wise und J. S. Hughes, *Die Form des Vitamins A in Colostrum und Milch*. Nach Verseifung von Milch- oder Colostrumproben wurde der Gesamt-Vitamin A(I)-Geh. ermittelt. In Parallelproben wurden ohne vorherige Verseifung aus schwach ammoniakal. Lsgg. die Lipoide extrahiert, wobei nacheinander A., Ae. u. Skellysolve B als Extraktionsmittel angewandt wurden. Diese wurden chromatographiert, um Carotin (II), freies I u. verestertes I zu trennen. I liegt in der Milch prakt. vollständig als Ester vor, im Colostrum zu 96—99%. Die Milch enthielt 87—90% der Carotinoide als II, beim Colostrum wurden 91—96% II gefunden. — 14 Literaturangaben. (J. biol. Chemistry 167. 673—78. 1947. Manhattan, Kansas Agric. exp. Stat.) LOCH. 4587

G. S. Fraps, *Der Einfluß des Carotiningehaltes des Futters auf die Fruchtbarkeit weißer Ratten und die Qualität der Jungen*. (Vgl. C. 1946. II. 1515.) Neben dem Grundfutter erhielten weibliche weiße Ratten in den einzelnen Versuchsgruppen 0,5, 1,0, 2,0, 4,0 u. 8,0 Teile Carotin in Form von Alfalfamehl auf 1 Million Teile Futter. Die Anzahl der Würfe stieg dabei von 24 bis 36 mit einer Gesamtzahl von 154 resp. 251 Jungen. Der Prozentsatz der Lebendgeborenen steigt von 68 bis 96. Auch die Prozentzahl der Jungen, die nach dem Absetzen mehr als 40 g wogen, zeigte von 33 bis 100 steigende Tendenz. (Arch. Biochemistry 13. 295—97. 1947. Texas, A. & M. Coll.) LOCH. 4587

G. S. Fraps, *Vorzeitiger Tod weißer Ratten, die mit geringen Mengen von Carotin verschiedener Quellen gefüttert werden*. Ratten, die 0,1 γ Carotin in 1 g Futter erhielten, hatten eine Lebenszeit von 307 Tagen, wenn das Vitamin als Mais gereicht wurde. Bei krist. β -Carotin in Öl betrug sie 277 Tage, bei Dorschleberöl 203 Tage, etwa gleich der bei Alfalfamehl. Auch das Körpergew. zeigte ähnliche Unterschiede. Die Erhöhung des Carotinh. auf das Doppelte beeinflusste das Körpergew. nur geringfügig, verlängerte aber die Lebenszeit auf mehr als das Doppelte. — 12 Literaturangaben. (Arch. Biochemistry 15. 239—43. 1947. Texas, Coll. Stat., Texas Agric. Exp. Station. Div. of Chem.) LOCH. 4587

Fred H. Mattson, John W. Mehl und Harry J. Deuel jr., *Untersuchungen über den Stoffwechsel der Carotinoide*. 7. Mitt. *Der Ort der Umwandlung von Carotin in Vitamin A bei der Ratte*. (Vgl. C. 1948. E. 1102.) Junge Ratten, deren Mütter schon während des Nährens eine Vitamin A(I)-Mangelkost erhielten, wurden I- frei gefüttert u. bekamen mit der Schlundsonde Baumwollsaatöl mit Tocopherol. Darauf wurden Leber u. Darm auf Carotin (II) u. I untersucht. Beide enthielten einen nichtspezif. Farbstoff, der bei 450 $\mu\mu$ absorbiert u. somit II vortäuscht, andererseits entwickelte sich mit CARE-PRICE-Reagens eine bernsteingelbe Farbe, die bei 620 $\mu\mu$ absorbiert u. I vortäuscht. Unter Berücksichtigung dieser Erscheinungen wurde festgestellt, daß nach Fütterung eine

einmaligen hohen Dosis I dieses in der Leber gespeichert, aber in der Darmwand nach kurzer Zeit nicht mehr feststellbar ist. Nach Verabfolgung von II erscheint I zuerst in der Darmwand u. erst 4 Std. später in der Leber. Bei parenteraler Verabfolgung von II ist die Verwertung nur gering, wobei es wahrscheinlich auf dem Blutwege oder mit der Galle in den Darm gelangt, wo es teils in I umgewandelt oder ausgeschieden wird. Der Ort der Umwandlung ist die Darmwand. (Arch. Biochemistry 15. 65—73. 1947. Los Angeles, Univ., School of Med., Dep. of Bioch. and Nutr.) LOCH. 4587

J. B. Neilands, *Die Umwandlung von Carotin zu Vitamin A in Fischen*. Schellfische (*Gadus callarias*) u. Hummern (*Homarus americanus*) wurden in Gruppen eingeteilt, von denen jeweils eine Futter mit hohem Carotin(I)-Geh. bekam. Obgleich große individuelle Unterschiede festgestellt werden konnten, lassen die Verss. doch die Deutung zu, daß I zu Vitamin A (II) umgewandelt wird. II ist in der Leber sehr stabil. Der Geh. steigt scheinbar während der Laichzeit an, weil die Leber durch Fettverlust leichter wird. (Arch. Biochemistry 13. 415—19. 1947. Halifax, Canada, Atlant. Fisheries Exp. Stat.) LOCH. 4587

M. S. Kreula, *Die Resorption des Carotins von Karotten durch den Menschen und die Anwendung der quantitativen Chromoxyd-Indicator-Methode bei den Resorptions-Versuchen*. Carotin (I) wird im Magen-Darm-Kanal aus Karotten besser resorbiert, wenn diese zusammen mit Fett genommen werden. Um den resorbierbaren Anteil zu bestimmen, wurden 3 Versuchspersonen neben einer I-freien Grundkost täglich 100 g einer Zubereitung, die aus 580 g geraspelten Karotten u. 116 g Olivenöl bestand, gegeben. Wurde die Tagesportion auf einmal genommen, so wurden 50%, in 2 Portionen genommen, wurden 63—70%, während bei fettfreier Kost nur 10% resorbiert werden konnten. Diese Zahlen wurden aus der mit den Faeces ausgeschiedenen Menge errechnet, wozu die gesamten Faeces gesammelt werden mußten. Dieses umständliche Verf. kann erleichtert werden, wenn den Karottenportionen nach EDIN [1926.] gleichzeitig Cr_2O_3 (4,0 g/Tag) zugesetzt werden, das quantitativ wieder mit den Faeces ausgeschieden wird. Durch das Verhältnis Cr_2O_3 :I läßt sich aus kleinen Faecesproben die täglich ausgeschiedene Menge I berechnen, ohne daß die gesamten Faeces gesammelt werden müssen. Nach beiden Methoden ausgeführte Bestimmungen bewiesen die Brauchbarkeit der Indicatormethode. (Biochem. J. 41. 269—73. 1947. Helsinki, Biochem. Inst.) LOCH. 4587

Lucie Randoin und Jean Causeret, *Aufstellung eines ausgeglichenen Kostsatzes für junge weiße Ratten, bestimmt mittels biologischer Verfahren durch die Gaben an Vitamin A und D*. Junge, in den Vers. zu nehmende weiße Ratten müssen nach der Absetzung von der Mutter ausreichend ernährt werden, ohne Reserven an Vitamin A u. D sowie an Ca u. Phosphor anzusammeln, was das Ergebnis des biol. Vers. u. U. fälschen könnte. Vff. setzen an die Stelle der zwar erprobten, aber kostspieligen, oft nicht realisierbaren Kostsätze nach STEENBOCK (Science [New York] 58. [1923.] 449) sowie nach COWARD u. Mitarbeitern (Biochem. J. 26. [1932.] 679) eine eigene, vor allem auf Getreidebasis (Weizen, Roggen, Gerste, Mais; nicht Hafer) beruhende einfache u. wohlfeile Diät: feingemahlenes Vollkornmehl 88%, Getreidekeime 5%, Handelscasein 5%, Ca-Lactat 1,5%, NaCl 0,5%. Die Diät wird ergänzt durch kleine Mengen von Frischgemüse (Karotten, Kohlrüben, grüner Salat usw.). Säugende Muttertiere u. Junge erhalten sonst keine Zulage. Die Diät ist im genannten Labor. seit mehr als 2 Jahren bei der Aufzucht u. bei Vers. mit Vitamin A u. D mit Erfolg im Gebrauch (vgl. Original). (Bull. Soc. sci. Hyg. aliment. Alimentat. ration. 35. 14—22. 1947. Labor. de Physiol. de la Nutrition de l'École des Hautes-Études de Recherches sur l'Alimentation rationnelle de l'Inst. nat. de la Recherche agronomique.) TAUFEL. 4587

F. Škaloud, *Die Beziehung des Vitamins A zum Zahngewebe und zu den umgebenden weichen Teilen*. Mangel oder Überschuß an Vitamin A rufen bei der Ratte auch bei ausgeglichener Versorgung mit den Vitaminen C u. D Störungen in der Entw. der Zähne hervor. (Int. Z. Vitaminforsch. 19. 20—34. 1947. Prag.) LOCH. 4587

R. Johns, H. Hoch und J. R. Marrack, *Vitamin A-Stoffwechsel bei Nierenkrankheiten*. Bei langdauernden Nierenkrankheiten wurden mit dem Urin geringe Mengen Vitamin A (I) ausgeschieden, während bei kurzfristigen Schäden die Mengen n. blieben. In schweren Fällen wurden 1000 I. E./Tag ausgeschieden. Bei hohen I-Werten im Serum wurde der Überschuß durch den freien Alkohol bedingt. Wenn hohe Serawerte durch große Vitamindosen hervorgerufen werden, so wuchs die Esterfraktion. Das Verhältnis Ester: Gesamtvitamin war im Urin höher als im Serum. In der Leber von Nierenkranken wird nur wenig I gefunden, was durch die Ausschwemmung mit dem Harn verständlich ist. (Biochem. J. 41. LIII. 1947. London, Hosp., Dep. of Chem. Pathol.) LOCH. 4587

Eugène V. Rouir, *Betrachtungen über die Bestimmung des Vitamins A und des Carotins in zusammengesetzten Medien mittels Antimontrichlorid*. Vf. bespricht das Wesen u. die Schwierigkeiten der *Vitamin A(I)*-Best. mit Hilfe der *CARR-PRICE*-Reaktion. Er gibt Vorschriften für die Reinigung der gebrauchten Reagenzien u. empfiehlt den Gebrauch eines Photozellencolorimeters. Die *Carotin*-Werte werden gleichfalls in Chloroformlsgg. bestimmt, wobei ein Filter mit Durchlässigkeit zwischen 440—470 μ verwandt wird. Hieraus läßt sich die Extinktion feststellen, die *Carotin* mit *Antimontrichlorid* verursacht, u. die von der Gesamttextinktion in Abzug zu bringen ist, um die *I*-Werte zu erhalten. Es werden Ausführungsbeispiele für Schweineleber, Blut u. Milch gegeben, bei denen bes. durch schonende Verseifungsmethoden Rücksicht auf die leichte Zerstörbarkeit des *I* genommen wird. (Bull. Inst. agronom. Stat. Rech. Gembloux 16, 3—18. 1947. Gembloux, Station de Zootechnie.) LOCH. 4587

H. Tastaldi, *Photometrische Bestimmung von Vitamin A*. 1. Mitt. *Reaktion nach Carr und Price*. Erörterung der Best.-Meth. für Vitamin A nach *CARR* u. *PRICE* (Biochem. J. 20. [1926.] 497). — 159 Literaturangaben. (Bull. Soc. Chim. biol. 29, 734—42. Juli/Sept. 1947. São Paulo, Bras., Univ., Labor. de Clin. biol.) KIMMERLE. 4587

H. Tastaldi, *Photometrische Bestimmung von Vitamin A*. 2. Mitt. *Einfluß verschiedener Faktoren auf die Reaktion nach Carr-Price*. (1. vgl. vorst. Ref.) Eine Beeinflussung der *CARR-PRICE*-Meth. ist durch andere blaue Farbstoffe gegeben sowie durch die Ableszeit, Temp., Feuchtigkeit, Konz. an Vitamin A u. verwandten Estern. Mit SbCl_3 wird selten eine reine blaue Farbe gebildet. Grüne u. gelbe Pigmente können vorhanden sein. Es muß wasserfreies Chlf. benutzt werden. Cholesterin u. α -Tocopherol beeinflussen die Rk. nicht, β -Carotin reagiert mit SbCl_3 . Cholesterin in großen Mengen (250 E.) kann die Intensität der Farbbldg. um 20% herabsetzen. (Bull. Soc. Chim. biol. 29, 742—47. Juli/Sept. 1947.) KIMMERLE. 4587

H. Tastaldi, *Photometrische Bestimmung von Vitamin A*. 3. Mitt. *Natürliche Störungen der Reaktion nach Carr und Price*. (2. vgl. vorst. Ref.) Haileberöl enthält Substanzen, die die Farbbldg. mit SbCl_3 stören. Es kann zu Unterschieden bis zu 50% kommen. (Bull. Soc. Chim. biol. 29, 748—53. Juli/Sept. 1947.) KIMMERLE. 4587

B. B. Migicovsky und **A. R. G. Emslie**, *Beziehungen von Calcium, Phosphor und Vitamin D*. 1. Mitt. *Der Einfluß der Calcium- und Phosphordiät auf Körpergewicht und Knochenasche von Kücken*. Weiße Leghorn-Eintags-Kücken wurden bei einer Grunddiät mit wechselnden Mengen von Ca als CaCO_3 , P als KH_2PO_4 u. *Vitamin D (I)* gefüttert u. nach 3 Wochen das Körpergew. u. der Aschegeg. einer entfetteten Tibia bestimmt. Das Verhältnis von Ca/P in der Nahrung wird zwischen 0,6 u. 3,0 variiert. Die Erhöhung von Ca/P führt zu höherem Körpergew. u. zu erhöhtem Aschegeg. im Knochen. Bleibt P konstant, sinkt das Gew. infolge weiterer Ca-Zufuhr ab. Bei hohem Ca/P senkt I das Körpergew.; bei mittlerem Ca/P erhöht I nur die Asche, das Gew. bleibt unbeeinflusst; bei niedrigem Ca/P hat I die beste Wirkung. Wird Ca/P konstant gehalten, aber die absol. Zufuhr variiert, so änderte sich die prozentuale Knochenasche ohne I entsprechend dem Mineralspiegel. I steigert immer, unabhängig von der Diät, die Knochenasche. (Arch. Biochemistry 13, 175—83. 1947. Ottawa, Canada, Exper. Farm, Vitamin and Physiol. Res. Labor.) KLINGMÜLLER. 4587

René Houet, *Untersuchungen über die Speicherung von Vitamin D beim Säugling*. Die Resorption täglicher *Vitamin D(I)*-Gaben wird an Hand von Ca- u. P-Best. in den Faeces bei einem rachit. Kinde eingehend untersucht. Der tägliche I-Bedarf bei Säuglingen liegt zwischen 250 bis 300 E., wird aber bei Verabreichung von Thyreoidin auf 400 bis 500 E. erhöht. Der Einfl. der Schilddrüse auf den I-Stoffwechsel wird diskutiert. (Bull. Soc. Chim. biol. 29, 306—07. Jan./März 1947. Liège, Clin. des Maladies de l'Enfance.) EBEN. 4587

John W. Frost, **F. William Sunderman** und **Irving S. Leopold**, *Anhaltende Hypercalcämie und metastatische Calcification der Sclera nach dem Gebrauch von Vitamin D bei der Behandlung von rheumatischer Arthritis*. In einem Fall von rheumat. Arthritis, die mit *Vitamin D* behandelt wurde, wurde der Ca-Stoffwechsel über 42 Monate beobachtet. 8 Monate nach der Behandlung bestand noch Hypercalcämie u. eine relativ hohe Ca-Ausscheidung mit dem Harn. Dazu kam eine Funktionsminderung der Niere. Charakterist. waren Ca-Depots in der Sclera u. Cornea. (Amer. J. med. Sci. 214, 639—44. Dez. 1947. Philadelphia, Pa., Univ.) KUNZMANN. 4587

H. Gounelle, **R. Sassier** und **J. Marche**, *Vergleichende Wirkung oral und intramusculär verabfolgter hoher Vitamin D₂-Dosen bei Hunden*. Die Wrkg. einer 4wöchigen Behandlung mit täglich 1,15 mg *Vitamin D₂*/kg Körpergew. an Hunden richtet sich nach der Art der Verabfolgung. Bei intramusculärer Verabfolgung keine Wrkg., bei Verabfolgung per os Tod nach Azotämie, Glykämie, Calcämie u. Phosphorämie mit be-

deutender Ca-Erhöhung im Lungen-, Nieren- u. Magengewebe. (C. R. Séances Soc. Biol. Filiales 141. 216—19. März 1947. Hôp. Foch, Centre de rech.) LOCH. 4587

Jacques Charpy und Pierre Pichat, *Die Wirkungshemmung des Vitamins D₂ im Falle einer toxischen Überdosierung beim Menschen durch gleichzeitige Verabreichung von Thiolen (Cystein)*. Cystein hemmt gleichzeitig die antituberkulöse u. tox. Wrkg. von Vitamin D₂ bei starker Überdosierung. Es werden mehrere klin. Fälle beschrieben. (C. R. Séances Soc. Biol. Filiales 141. 929—31. Sept. 1947. Lyon.) BAERTICH. 4587

G. H. Bell, J. W. Chambers und I. M. Dawson, *Die mechanischen und strukturellen Eigenschaften der Knochen von Ratten nach rachitogener Kost*. Von mehreren Gruppen von Ratten, die mit rachitogener STEENBOCK-Diät u. teilweisen Fett-, Eiweiß- u. Vitamin-Zulagen gefüttert waren, wurden die Knochen untersucht. Nach 3 Wochen zeigten die meisten Ratten Lähmungen auf der Hinterhand, die auch durch Vitamin E nicht verhindert werden konnten. Die Schenkelknochen hatten geringere Länge u. Dicke gegenüber denen der Kontrolltiere, u. das Verhältnis anorgan. Bestandteile zu organ. war geringer. Das Verhältnis Ca:P änderte sich nicht u. betrug 2. Die mechan. gewessene Bruchfestigkeit richtet sich nach dem Aschegehalt. Kristallograph. Unters. mittels Röntgenstrahlen zeigten keine Abweichungen in Größe, Kristallsyst. u. Anordnung sowohl der anorgan. wie der organ. Bestandteile. Zum Unterschied bei den Epiphysen ist in der Diaphyse eine ausgeprägte Längsorientierung der Kristalle zu bemerken. Die Bilder, die von den anorgan. Bestandteilen erhalten wurden, gewinnen an Klarheit, wenn die Knochen deproteinisiert wurden, wodurch deformierende Kräfte, die zwischen Protein u. Kristallen wirksam sind, beseitigt wurden. Die Rattenknochen zeigen keine rachit. Deformationen wie beim Menschen, die auch bei diesem nicht auf mechan. Beanspruchung sondern auf eine Störung der Ordnung des Bauplanes zurückgeführt werden. (J. Physiology 106. 286—300. 31/7. 1947. Glasgow, Univ., Inst. of Physiol. and Dep. of Chem.) LOCH. 4587

M.-F. Champeau und Raoul Lecoq, *Histologische Untersuchungen an Knochenveränderungen bei der Ratte nach experimenteller Rachitis*. Vff. führten nach üblicher Fixierung der Knochen in 10%ig. Formol von Ratten, die während 21 Tage mit einer Spezialnahrung auf der Grundlage von Pepton u. Kohlenhydraten gefüttert u. im Dunkeln gehalten wurden, Unters. nach den üblichen Methoden durch. Bereits nach 2 bis 4 Tagen begannen sich patholog. Erscheinungen zu zeigen, die sich bis zum 7. u. 10. Tage vermehrten; sie begannen in den Knorpelmassen u. drangen von außen nach innen. Die schwammig werdenden Knochensubstanzen zeigen knorpelartig ausgebildete Flächen, eine netzartige Zers. sowie das Auftreten von mehr oder weniger starken Verfärbungen. (C. R. Séances Soc. Biol. Filiales 141. 993—94. Okt. 1947. St. Germain-en-Laye, Hôp., Labor. anatom. pathol.) BAERTICH. 4587

Raoul Lecoq und M.-F. Champeau, *Histologische und histochemische Änderungen der Knochen bei Ratten und Meerschweinchen, die verschiedenen Rachitis verursachenden Diätformen unterzogen wurden*. (Vgl. vorst. Ref.) Die morpholog. Entw. der Rachitis, die durch eine verschiedenartig bedingte Ernährung verursacht wird, kann sehr stark variieren. Die stärksten histolog. Änderungen u. die typ. Merkmale treten nach einer Diät nach RANDOIN u. LECOQ auf. Die Unters. der Chondroitin-Schwefelsäure ergibt, daß die Knorpel in ihrem Bau vollkommen verändert sind, bevor die radiolog. u. histolog. Änderungen am Knochen direkt erkennbar werden. Außerdem besteht ein eigenartiges Gleichgewicht bei dem rachit. Tier zwischen dem P-Geh. u. der Phosphatase im Blut, wobei der P im Blut abnimmt u. sich im Knochen anhäuft, während sich die Phosphatase umgekehrt verhält. Die Pathogenese der Rachitis erscheint somit in einem neuen Licht. (C. R. Séances Soc. Biol. Filiales 141. 995—96. Okt. 1947.) BAERTICH. 4587

Nils Olsson, *Bericht über die an der Versuchsanstalt für Tierhaltung der Landwirtschaftlichen Hochschule ausgeführten D-Vitaminbestimmungen vom 1. 7. 1945 bis 30. 6. 1946*. Etwa 100 Fischlebertrane, bestrahlte Hefen u. a. Vitaminpräpp. wurden im Tiervers. an Kücken auf ihre antirachit. Wrkg. geprüft. (Lantbrukshögskolan, Husdjursförsöksanst., Medd. 1947. Nr. 24. 3—8.) BECKMANN. 4587

G. Pirlot und E.-V. Rouir, *Bestimmung des Vitamins D₂ in den Bestrahlungsprodukten des Ergosterins*. Die Best. von Vitamin D₂ (I) in Ggw. der verschied. Bestrahlungsprodd. des Ergosterins ist durch einfache UV-Absorptionsspektroskopie infolge der Überlagerung der Absorptionsbanden der verschied. Substanzen ziemlich schwierig. Dagegen gelingt die Best. leicht, wenn man nach SOBEL u. Mitarbeitern (C. 1946. II. 1857) die Lsg. des I in Chlf. mit 1.3-Dichlorhydrin u. einigen Tropfen Acetylchlorid behandelt. Die Lsg. wird zunächst gelblich, dann sehr schnell grünblau, stabilisiert sich innerhalb 20 Min. u. bleibt während 2 Std. stabil. Das Absorptionsmaximum für I in dieser Lsg. ist 6250 Å, während das für Ergosterin bei 5000 Å liegt. (Bull. Soc.

chim. belges 56. 296—308. 1947. Liège, Univ., Labor. du Centre d'analyse spectrale moléculaire.) GOTTFRIED. 4587

V. Lasareff und E. V. Rouir, *Möglichkeiten der direkten spektrophotometrischen Bestimmung von Vitamin D₂ in reiner Lösung und in Gegenwart von Kalksalzen*. Bestimmt wurde zunächst die Empfindlichkeit der direkten spektrophotometr. Best. von Vitamin D₂ (I) in alkoh. Lsg. auf Grund der UV-Absorption der Lösung; sie ergab sich zu mehr als 1 γ pro 100 cm³ Lösung. Es wurde ferner festgestellt, daß das UV-Absorptionsspektr. des I unverändert bleibt bei Ggw. von Monocalciumphosphat, Calciumgluconat u. Calciumglycerophosphat. I kann daher nach der obigen Meth. ohne vorherige Entfernung der Kalksalze bestimmt werden. (Bull. Soc. chim. belges 56. 369—77. 1947. Liège, Univ., Inst. de Clin. et de Pathol. méd.) GOTTFRIED. 4587

E. L. Hove und P. L. Harris, *Beziehung zwischen α -Tocopherol und Proteinstoffwechsel*. 2. Mitt. *Die gesteigerte Ausnutzung von Casein durch α -Tocopherol, Hefehydrolysat oder Xanthin in dem zur Beurteilung der Proteinqualität dienenden Rattenwachstumstest*. Zur Klärung der Widersprüche zwischen Befunden von HOVE (Proc. Soc. exp. Biol. Med. 63. [1946.] 508) über den Einfl. von *d.* α -Tocopherol (I) auf das Wachstum von Ratten, die mit einer etwa 5% Protein enthaltenden Kost gefüttert waren, wurde die Klärung dieser Widersprüche in neuen Verss. angestrebt. Als Grundlage diente die von OSBORNE u. Mitarbeitern (J. biol. Chemistry 37. [1919.] 223) angegebene Meth. zur Best. der Proteinqualität. I erhöht die Ausnutzbarkeit von Caseinprotein für das Wachstum junger Ratten, wenn der Caseingeh. im Futter zwischen 6 u. 12% liegt. Bei einem Caseingeh. über 12% oder unter 6% in der 4-Wochen-Testperiode der Versuchsdauer zeigt sich diese günstige Wrkg. von I nicht. I verringert das Auftreten von Magengeschwüren u. das Ausbleichen der Schneidezähne, wie dies bei caseinarm ernährten Ratten auftritt. Ein durch enzymat. Verdauung erhaltenes Hefeproteinkonzentrat („Basamin-Busch“ von AUHEUSER BUSCH, Inc. St. Louis, Mo.) oder 0,1% Xanthin in der Kost sind gleich I imstande, die Verwertung von Proteincasein zu steigern. Hefeprotein vermag I als Schutzstoff gegen Depigmentierung zu ersetzen. (J. of Nutrit. 34. 571—79. 10/11. 1947. New York, Rochester, Dist. Products Inc., Biochem. Dep.) SCHORMÜLLER. 4587

Eero Uroma, *Der das Haarwachstum in Alopeciafällen anregende Einfluß von „Evitol“ (Öl mit α -Tocopherol, das aus Weizenkeimen hergestellt wurde.)* Es wird über 6 Alopeciafälle berichtet, die erfolgreich mit Evitol, das α -Tocopherol enthält, behandelt wurden. Das Haar begann in den meisten Fällen an ungewöhnlichen Stellen zu wachsen, fiel aber später dort wieder aus. Die Kopfhaut bewuchs erst nach einiger Zeit der Behandlung. Vf. läßt die Möglichkeit offen, daß nicht Vitamin E, sondern andere Substanzen, die im Evitol enthalten sind, wirksam waren. Da nach Alopecia oft spontane Selbstheilung eintritt, wäre die Wirksamkeit von Evitol nicht so sicher erwiesen, wenn nicht die erwähnten ungewöhnlichen Umstände mitgespielt hätten. (Ann. Med. exp. Biol. fenn. 25. 221—26. 1947.) LOCH. 4587

B. Benzze, *Die quantitative Bestimmung des Tocopherols (Vitamin E) auf Grund der Farbreaktion nach Furter und Meyer*. Es wird die von FURTER u. MEYER (C. 1939. I. 4077) angegebene colorimetr. Best.-Meth. für Tocopherol (I) geprüft, welche auf der Bldg. des o-chinoiden Farbstoffes „Tocopherolrot“ (SMITH u. Mitarbeiter, C. 1940. I. 559; JOHN u. EMTE, C. 1941. II. 895) beim Aufkochen von I mit HNO₃ beruht u. die für I spezif. ist. Vf. präzisiert die Arbeitsbedingungen (wesentlich ist Vermeidung einer Überoxydation) u. erzielt bei deren Einhaltung an reinen hergestellten alkoh. u. öligen *d.l.* α -I-Lsgg. (β -I verhält sich ebenso) 24 Std. beständige Farbtintensitäten, die dem LAMBERT-BEERSchen Gesetz entsprechen u. deren colorimetr. Auswertung Abweichungen von maximal 1—2% ergeben soll. Acetyl-I muß vorher verseift werden. Ae., PAe., CCl₄ u. Chlf. stören u. sind vorher zu entfernen. (Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. 282. 152—57. Dez. 1947. Budapest, Ungar. Chem. Reichsanstalt.) HAUPT. 4587

J. E. Galimard, *Pyramidon-Behandlung und Verminderung von Vitamin K*. Durch intravenöse Injektion von Pyramidon (I) entsteht eine vorübergehende Hypoprothrombinämie, die durch Leberprozesse bedingt ist. Vitamin K oder 4-Methylnaphthochinon sind Antagonisten. In vitro besitzt I keine Wrkg. auf die Prothrombinaktivität. (Bull. Soc. Chim. biol. 29. 641—44. Juli/Sept. 1947. Versailles, Centre départemental de Cardiol.) KIMMERLE. 4587

J. E. Galimard, *Natriumsalicylat-Stoffwechsel*. 6. Mitt. *Salicylate und K-Avitaminose*. (5. vgl. C. 1946. II. 1554.) Na-Salicylat verursacht eine geringe K-Avitaminose. Es scheint indirekt über Leberprozesse zu wirken. (Bull. Soc. Chim. biol. 29. 635—41. Juli/Sept. 1947. Versailles, Centre départemental de Cardiol. et Rhumatol.)

KIMMERLE. 4587

W. Goetsch, *Beiträge zur biologischen Analyse des Vitamin T-Komplexes*. Es werden die Wrkgg. von *Torutilin* (I), einem *Vitamin T* (II)-Präp., auf *Drosophila*, *Maus*, *Rana temporaria*, *Buffo vulgaris*, *Periplaneta orientalis*, *Lasius niger*, *Calandra granaria*, *Planaria maculata* u. Mucorpilze beschrieben. Danach kommen assimilationsanregende, entwicklungsbeschleunigende u. lebensfördernde Wrkgg. zur Geltung. I soll enthalten: Vitamin B-Komplex, Aminosäuren u. T-Faktor. Die Wachstumssteigerung der Pilze sowie die Entw. von *Drosophila* dienen als biol. Test auf II. (Z. Vitamin-, Hormon- u. Fermentforsch. [Wien] 1. 87—110. 1/8. 1947. Graz, Univ.)

LOCH. 4587

Lowell E. Hokin und Warren S. Rehm, *Die Wirkung verdünnter Salzlösungen auf das Magenwandpotential und auf die Absonderung von Salzsäure*. In Hundeverss. ersetzten Vf. eine 0,5%ig. Salzlsg., die sich in Kontakt mit der Schleimhaut von sekretliefernden Magenteilen befand, durch stärker verdünnte Salzlsgg. u. stellten dabei eine Verkleinerung der Potentialdifferenz zwischen den Magenwänden, jedoch keine deutlichen Veränderungen in der Menge der abgesonderten HCl fest. Ausführliche Unterss. über die Größe von Diffusionspotentialen zwischen HCl-Lsgg. in einem dem Magensaft vergleichbaren Konz. u. Salzlsgg. wurden angestellt, um zu zeigen, daß obige Verminderung der Potentialdifferenz auf eine Erhöhung des Diffusionspotentials zwischen dem Magensekret u. der mit ihm in Verb. stehenden Versuchsfl. zurückzuführen ist. Ferner wird geschlossen, daß die verminderte Potentialdifferenz nicht einer Änderung der elektr. Eigg. des Magens zuzuschreiben sei. Diagramme u. Einzelangaben sind dem Original zu entnehmen. (Amer. J. Physiol. 151. 380—90. 1/12. 1947. Louisville, Ky., Univ., School of Med., Dep. of Physiol.)

MEINER. 4594

Eugeniusz Kodejszko, *Die Menge des Mucins des Magens in normalem Zustand und in pathologischen Fällen (des Magens, des Duodenums, der Gallenblase und bei perniziöser Anämie)*. Die chem. Struktur, die physikal. Eigg. u. die Funktion des Mucins in n. Zustand u. seine wahrscheinliche Rolle bei der Pathogenie der Magengeschwüre, des Verdauungskanal, der Gallenblase u. der perniziösen Anämie zahlreicher Patienten werden angegeben. Die Schwankungen des Mucingeh. sind (ohne Zahlenangaben) zusammengestellt. (Sprawozdania Posiedzeń Wydziału IV, Towarzystwo Naukowe Warszawskie (C. R. Séances Cl. IV, Soc. Sci. Lettres Varsovie 39/40. 75—78. 1945/46, herausgeg. 1947. Warschau, Univ., 2. Med. Klinik.)

WESLY. 4594

Håkan Winberg, *Die Benutzung der Dialyse zur Gewinnung von Enterogastron*. (Vorl. Mitt.) (Vgl. C. 1948. E. 931.) Vf. beschreibt eine Meth. zur Gewinnung von *Enterogastron*, einem Faktor, der die Magensaftsekretion hemmt. Sie stellt eine Verbesserung des von IVY u. Mitarbeitern angegebenen Verf. dar, indem durch Dialyse die akt., hochmol. Substanz von niedermol. Hemmungsstoffen getrennt werden kann. (Acta chem. scand. 1. 351—52. 1947. Södertälje, Schweden, AB Astra.)

SCHORMÜLLER. 4594

H. J. Vonk, *Das Vorhandensein von Gallensäuren und die Resorption von Fettsäuren bei den Wirbellosen*. Gallensäure spielt bei Wirbellosen die gleiche Rolle wie bei Wirbeltieren bei der Resorption von Fetten. (Bull. Soc. Chim. biol. 29. 94—96. Jan./März 1947. Utrecht.)

LÜRNITZ. 4594

Peter R. Morrison, *Eine automatische Apparatur zur Bestimmung des Sauerstoffverbrauchs*. Vf. beschreibt ein geschlossenes Syst. für die automat. Messung des O₂-Verbrauchs. Ein genau kalibriertes Spirometer wird kymograph. kontrolliert, während das Spirometer automat. durch eine elektr. kontrollierte Klappenvorrichtung wieder gefüllt wird (Einzelheiten u. Abb. vgl. Orig.). (J. biol. Chemistry 169. 667—79. Aug. 1947. Cambridge, Harvard Univ., Biol. Labor.)

BAERTICH. 4595

Morton Galdston und A. C. Wollack, *Sauerstoff- und Kohlendioxidspannung in der Alveolarluft und im arteriellen Blut von gesunden jungen Erwachsenen in Ruhe und nach Arbeitsleistung*. Verss. an 9 jungen Männern. Die O₂-Spannung in der Alveolarluft betrug im Mittel 98 mm Hg (89—103 mm) u. des arteriellen Blutes im Mittel 97 mm Hg (87—102 mm), die CO₂-Spannung in der Alveolarluft im Mittel 41 mm Hg u. im arteriellen Blut 42 mm Hg. Nach mäßiger Arbeitsleistung (Fahrradergometer, 2—12 Min. mit 600—1200 kgm/Min.) war die O₂-Spannung in der Alveolarluft 115 mm Hg u. im arteriellen Blut 110 mm Hg, die CO₂-Spannung 44 bzw. 41 mm Hg. Die Best. der CO₂-Spannung nach der direkten Meth. von RILEY u. der indirekten auf Grund der HENDERSON-HASSELBACHSchen Gleichung ergaben gut übereinstimmende Werte. (Amer. J. Physiol. 151. 276—81. 1/12. 1947. Maryland, Army Chem. Center, Med. Div., Clin. Res. Sect.)

LOHMANN. 4595

George Burch, Paul Reaser und James Cronvich, *Natrium-Umsatzgeschwindigkeiten bei normalen Personen und bei Patienten mit kongestiver Herzschwäche*. N. Personen, in Behandlung befindliche Patienten mit kongestiver Herzschwäche (KHS) u. a. erhielten intravenös ²⁴NaCl. Dessen Übergang in Interstitialfl., Harn, Schweiß u. a. wurde mittels

GEIGER-MÜLLER-Zählers verfolgt. — Ergebnisse: Das Na diffundiert in mindestens 2 Geschwindigkeiten durch die Gefäßwand. Beim n. Menschen diffundieren jede Min. 32% des gesamten Plasma-Na durch die Gefäßwand. Die schnellere Diffusion erfolgt offenbar im Austausch zwischen Plasma u. Interstitialfl., die langsamere zwischen Plasma u. Glaskörper- u. Gehirn-Rückenmarksflüssigkeit. Mit einer 3., noch geringeren Geschwindigkeit erfolgt möglicherweise die Diffusion im Austausch mit Knochen, Dentin u. Schmelz. Die Na-Diffusionsgeschwindigkeit war bei den Patienten mit KHS, die Na-arme Diät erhielten, größer als bei n. Personen. Die Umsatzgeschwindigkeit des Na in der Interstitialfl. der KHS-Patienten war 50% der der n. Personen, wohingegen das Plasma-Na jener doppelt so schnell umgesetzt wurde wie bei diesen. Diese Erscheinungen sind von Bedeutung für die Ödembildung. Die Na-Ausscheidung ist geringer bei den KHS-Patienten als bei den n. Personen. Dies ist nicht ausschließlich in der Na-armen Diät jener begründet. Die Na-Ausscheidung durch beide Nieren war im allg. annähernd gleich, doch zeigten sich auch, in einzelnen Fällen beträchtliche, Unterschiede (Ureterenkatheterismus, nur bei den n. Personen angewandt). (J. Lab. clin. Med. 32. 1169—91. Okt. 1947. New Orleans, La., USA, Tulane Med. School, Charity Hosp., Dep. of Med., Tulane School Electr. Engng.)

DEGNER. 4596

Roger Crosnier, Pierre Girard, Jean Renault und Simone Goussault, *Nutzbarmachung von im Brot in Form des Carbonats eingenommenen Calciums durch den menschlichen Organismus*. (Vgl. C. 1947. 742.) Die Unterss. zeigen, daß Ca-Carbonat, das im Brot enthalten war, vom Organismus zurückgehalten wird. 4 Erwachsene erhielten täglich je 2,5 g CaCO₃. (J. de Physiol. 39. 331—38. 1947. Paris, Labor. Central des Rech. de l'Armée.)

KIMMERLE. 4596

Jean Millis und Fay B. Reed, *Wirkung des Natriumalginats auf die Calciumabsorption*. Wurden 8 g Na-Alginat (I) in 3 Portionen täglich an Erwachsene 7 Tage lang oral verabreicht u. der Ca-Geh. der Kost bzw. des Harns u. Faeces bestimmt, so konnte kein Einfl. des I auf die Ca-Absorption ermittelt werden. (Biochem. J. 41. 273—75. 1947. Melbourne, Australia, Univ., Dep. of Biochem.)

H. P. FIEDLER. 4596

William Bloom, Howard J. Curtis und Franklin C. McLean, *Die Ablagerung von ¹⁴C in Knochen*. Autoradiogramme der Knochen von Ratten nach Verabreichung von ⁸⁹Sr u. ³²P ergaben Depots in der Metaphyse u. in geringerem Maß im Knochenbau von Diaphyse u. Epiphyse. Die Ablagerung von ¹⁴C ergab ein anderes Bild; nach Injektion von markiertem BaCO₃ bzw. NaHCO₃ erscheint ¹⁴C in erster Linie in den Bezirken fertiger Knochen, aber nicht in merklichen Mengen in frisch abgelagertem Knochensalz. Der ¹⁴C-Geh. der Knochen nahm im Lauf von 4 Monaten nicht merkbar ab, während im weichen Gewebe ein großer Schwund an ¹⁴C nachweisbar war. (Science [New York] 105. 45. 10/1. 1947. Chicago, Univ., Metallurgical Labor., Monsanto Chem. Comp., Clinton Labors.)

DOSSMANN. 4596

A. J. Held, *Nimmt das Zahngewebe des Erwachsenen am mineralischen Stoffwechsel teil?* Auf Grund eigener Verss. kommt Vf. zu dem Schluß, daß das Zahngewebe an dem regulierenden Einfl. des Ca-Haushaltes des Knochensyst. nicht teil hat. (Schweiz. med. Wschr. 77. 316—18. 8/3. 1947. Genf, Univ., Zahnärztl. Inst.)

DOSSMANN. 4596

J. G. Hansen und H. Møllgaard, *Untersuchungen über die Wirkung von Milchsäure auf Calcium- und Phosphorstoffwechsel*. Starke Milchsäuregärung in den Eingeweiden von Schweinen bewirkt gesteigerte Resorption von Ca u. Phosphat u. führt dadurch zu erhöhter Knochenbildg.; Wachstum u. Gesundheitszustand von Ferkeln werden dadurch gefördert. Die Resorption aus dem Darm erfolgt als einfache Adsorption von Ca⁺⁺ u. H₂PO₄⁻ u. teilweise auch als komplexes Ca-Phospholactat, das bis p_H 5 stabil ist, bei steigendem p_H aber langsam dissoziiert. Gallensäuren üben wahrscheinlich eine ähnliche Wrkg. auf die Absorption aus wie Milchsäure. (Acta physiol. scand. 14. 158 bis 170. 30/9. 1947. Copenhagen, Agricult. exp. Stat., Physiol. Labor.)

GOEBEL. 4596

L. Képinov, *Jahreszeitliche Unterschiede im Kohlenhydratstoffwechsel bei Fröschen*. 2. Mitt. *Mechanismus der jahreszeitlichen Unterschiede in der Glykogenolyse bei Fröschen*. (1. vgl. C. 1946. II. 625.) Das winterliche Absinken der Leberglykogenolyse ist auf die niedrige Außentemp. zurückzuführen, wie durch Abkühlungsverss. im Sommer auf +14° u. durch Erwärmungsverss. im Winter auf 30° belegt wurde. Diese Regulationen werden von der Hypophyse aus gesteuert, denn hypophysectomierte Tiere sprechen auf Temperatureinflüsse nicht mehr an. (Bull. Soc. Chim. biol. 29. 252—55. Jan./März 1947. Paris, Inst. de Biol. physico-chim.)

KLINGMÜLLER. 4596

Akira Iizuka, *Untersuchungen über die den Kohlenhydratstoffwechsel regulierende Tätigkeit der Leber*. 1. Mitt. *Einfluß des intravenösen von in die Leber ein- und aus ihr abfließenden Blutes auf den Blutzucker- und Blutmilchsäurespiegel*. Kaninchenblut aus

der Carotis u. der Lebervene wird in die Ohrvene in einer Dosis von 5 ml/kg/Min. infundiert u. 30, 60 u. 90 Min. nach der Infusion der *Blutzucker (BZ)* u. die *Blut-Milchsäure (I)* bestimmt. Carotisblut bewirkt Hyperglykämie u. Hypolactatämie, Lebervenenblut senkt beide. Wird die Leber durch Unterbindung des Duct. Choledochus oder durch P geschädigt, bzw. das reticuloendotheliale Syst. durch Tusche blockiert, steigern Carotis- u. Lebervenenblut beide **BZ** u. **I**; Lebervenenblut ist weniger wirksam. — Die Leber kann somit den Geh. von Glucose u. Milchsäure im Blut sehr fein regulieren. Die Blockierung des reticuloendothelialen Syst. wirkt sich wie eine Leberschädigung aus. (Tohoku J. exp. Med. 49. 131—44. 17/10. 1947. Sendai, Tohoku Imp. Univ., Med. Klin. [Orig.: dtsh.])

KLINGMÜLLER. 4596

Akira Iizuka, *Untersuchungen über die den Kohlenhydratstoffwechsel regulierende Tätigkeit der Leber*. 2. Mitt. *Beeinflussung der Wirkung des Insulins auf Blutzucker und Blutmilchsäure durch Leberpassage*. (1. vgl. vorst. Ref.) Kaninchen bekommen 5 I. E. Insulin pro kg; dann wird das Carotisblut 2 anderen Tieren intravenös injiziert, wobei der Geh. an *Glucose* u. *Milchsäure* im Blut stärker gesenkt wird als vom Lebervenenblut. Wenn aber die Leberparenchymzellen durch P oder Choledochusunterbindung u. das reticuloendotheliale Syst. durch Tusche geschädigt wird, wirken beide Blutarten gleich. (Tohoku J. exp. Med. 49. 145—55. 17/10. 1947. [Orig.: dtsh.])

KLINGMÜLLER. 4596

Akira Iizuka, *Untersuchungen über die den Kohlenhydratstoffwechsel regulierende Tätigkeit der Leber*. 3. Mitt. *Beeinflussung der Adrenalinwirkung auf Blutzucker und Blutmilchsäure durch Leberpassage*. (2. vgl. vorst. Ref.) Vf. injiziert Kaninchen 0,5 mg *Adrenalin (I)*-Lsg. in die Ohrvene, entnimmt nach 5 Min. Blut aus der Carotis- u. Lebervene u. infundiert es gesunden Kaninchen in die Ohrvene. — Carotisvenenblut bewirkt eine geringe Hyperglykämie, Lebervenenblut eine Hypoglykämie mit anfänglich geringer Steigerung. Beide Blutarten senken die Milchsäure im Blut. Nach Leberschädigung mit P oder Choledochusunterbindung wird in jedem Fall der Blutzucker u. die Blutmilchsäure erhöht. — Nach Blockierung des reticuloendothelialen Syst. (RES) mit Tusche wird der Blutzucker u. die Blutmilchsäure sofort gesenkt. — Somit wird I in der Leber, aber ohne Beteiligung des RES, zerstört. Das RES verstärkt vielleicht wegen seiner initialen Blutzuckersteigerung bei intakter Leber die Wrkg. von I. (Tohoku J. exp. Med. 49. 157—66. 17/10. 1947. [Orig.: dtsh.])

KLINGMÜLLER. 4596

F. Schmid, *Untersuchungen über den Ort der Bildung von Glucuronverbindungen im Organismus*. Menthol, an Glucuronsäure gebunden, zeigt keinerlei tox. Wrkg., wird aber beim Frosch zum Lähmungsgift, wenn dieser keine Glucuronsäurebindung infolge Verlustes seiner Glykogenreserven vornehmen kann. Die Synth. der Glucuronverbb. ist mit dem Stoffwechsel der Kohlenhydrate verbunden, wobei die Leber nur als Depotorgan für Glykogen eingeschaltet wird. Die Verss. wurden an *Rana temporaria* durchgeführt. (C. R. Séances Soc. Biol. Filiales 141. 909—11. Sept. 1947. Strasbourg, Fac. de méd., Inst. de pharmacol.)

BAERTICH. 4596

James B. Allison, Robert D. Seeley und Frederick P. Ferguson, *Die Bestimmung der Indices der Stickstoffbilanz von Eiweißhydrolysaten bei Hunden*. Die Beziehung von absorbiertem Stickstoff (AN) zu durch Urin abgegebenem (UN) wird durch die Gleichung $UN = (I - K)(AN) + UN_0$ beschrieben, wobei UN_0 die Ausscheidung von Stickstoff im Urin bei stickstofffreier Kost u. K den Index der Stickstoffbilanz des entsprechenden Hydrolysats bedeuten. UN_0 ist eine Funktion des Eiweißvorrates, die mit abnehmender Reserve abnimmt. K ist konstant im Bereich einer negativen Bilanz, vorausgesetzt, daß UN_0 größer als 70 mg Stickstoff pro Kilogramm Körpergewicht ist. Wenn UN_0 kleiner ist, wird K variabel. Es werden hohe Werte für K bei Hunden gefunden, deren Eiweißvorrat erschöpft war. — Die Menge des ausgeschiedenen α -Aminostickstoffs u. die des Harnstoffstickstoffs nehmen über die Kontrollwerte hinaus während u. nach der Verfütterung zu. Die Werte des Ammoniakstickstoffs werden nicht verändert. — Die Werte für K sind bei oraler Eingabe höher als bei intravenöser. (J. biol. Chemistry 171. 91—100. Nov. 1947. New Brunswick, Rutgers Univ.)

HEYNS. 4596

Pierre Gonnard, *Das Methionin in der Biologie*. Zusammenfassende Beschreibung der Eigg. von *Methionin*. Bes. auf die Bedeutung als essentielle Aminosäure u. bei den Methylierungsvorgängen wird näher eingegangen. Schließlich wird noch die Wrkg. bei physio-patholog. Verhältnissen u. einige therapeut. Anwendungen besprochen. (Ann. pharmac. franç. 5. 318—33. Mai 1947.)

V. PECHMANN. 4596

A. Neuberger, *Die Rolle der d-Aminosäuren bei Ernährung und Stoffwechsel der Haustiere*. (Vgl. C. 1948. E. 438.) Vf. betrachtet kurz das Verh. der d-Aminosäuren

beim Stoffwechsel u. weist auf das Verf. der Markierung der d-Aminosäuren mit D hin, das in Fragen der Konfigurationsänderung gute Dienste geleistet hat. Vf. sieht die schwierigste Frage darin, die am Tier als Gesamtheit erzielten Ergebnisse mit denen in Übereinstimmung zu bringen, die an isolierten Geweben oder Enzymen gemacht worden sind. So steht die bedeutende Aktivität der d-Aminosäureoxydase auf d-Aminosäuren bei Verss. in vitro in krassem Gegensatz zu der Langsamkeit, mit der diese Verbindungen im Tierkörper umgewandelt werden. Es scheint, als ob die Schnelligkeit der Absorption im Organismus nicht von der opt. Isomerie abhängig ist u. daß der Anteil der Reabsorption der Niere für l- u. d-Aminosäuren unterschiedlich ist. Möglicherweise dringen d-Aminosäuren weniger leicht in andere Zellen ein, oder ist d-Aminosäureoxydase in vivo weniger akt., als es bei Verss. in vitro den Anschein hat. (Biochem. J. 41. XXXV. 1947. Hampstead, Nat. Inst. for Med. Res.)

NEHRING. 4596

C. R. Grau, *Beziehungen zwischen Phenylalanin und Tyrosin im Huhn.* (Vgl. C. 1947. E. 934.) Hühner werden mit einer genau angegebenen Diät gefüttert, die zusätzlich folgende Bestandteile enthält. a) 1% Phenylalanin (I) u. 2% Tyrosin (II); b) 2% I; c) 2% II. Die Hühner werden 8 Tage lang täglich gewogen, 12 Tage auf Diät gehalten, getötet u. auf I, II u. Gesamt-N analysiert. Diät a + b zeigten ungefähr gleiche Wrkg. im Wachstum, während die Tiere, die nur mit 2% I gefüttert wurden, 2,5% an Gewicht pro Tag verloren. Dies bestätigt die unentbehrliche Anwesenheit von I. Die Hühner benötigen 0,6—0,8% I für optimales Wachstum zusätzlich einer gleichen Menge entweder an I oder an l-Tyrosin. Unter günstigsten Bedingungen wird 35% zugeführtes I in Körpereiß eingebaut. Da dieser Wert ident. mit der Gesamt-N-Zunahme ist, scheint es, daß beide opt. Isomeren vom Huhn verarbeitet werden. Der Geh. von I u. II in der Diät hat keinen Einfl. auf den Aminosäuregeh. im Gewebeprotein. (J. biol. Chemistry 170. 661—69. Sept. 1947. Berkeley, Calif., Univ., Coll. of Agric., Div. of Poultry Husbandry.)

WOLLWEBER. 4596

Anthony A. Albanese, Virginia Irby und Marilyn Lein, *Die Ausnutzung von d-Aminosäuren durch den Menschen.* 7. Mitt. Phenylalanin. (6. vgl. C. 1946. II. 1537.) d-Phenylalanin (I) wird im Stoffwechsel auf verschied. Wegen umgewandelt. Einmal erfolgt Oxydation zu Phenylbrenztraubensäure, die weiter zu l-Phenylalanin umgewandelt werden kann; oder die Oxydation führt zu d-Tyrosin u. dessen weitere Oxydation zu aliphat. Säuren. Ein Teil des I wird im Harn wieder ausgeschieden. Die quantitativen Verhältnisse unterliegen bei verschied. Versuchspersonen großen Schwankungen. Dies wird auf qualitative oder quantitative Unterschiede im d-Aminosäureoxydasegeh. der Gewebe verschied. Individuen zurückgeführt. (J. biol. Chemistry 170. 731—37. Okt. 1947. New York, Univ., Coll. of Med.)

W. KOCH/Berlin. 4596

Sanford O. Byers, Meyer Friedman und Morton M. Garfield, *Harnsäure und Allantoin im Blut von Ratten nach Nieren- und Leberektomie.* Der Einfl. der Leber u. Nieren auf den Geh. an Harnsäure (I) u. Allantoin (II) im Blut n. ernährter männlicher Albinoratten wurde mit verfeinerten analyt. Methoden nachgeprüft. Bei intakten Tieren lag der Geh. an I im Mittel bei 1,5 mg-%, an II bei 1,8 mg-%. Unmittelbar nach doppelseitiger Nierenektomie (NE) stieg II dauernd steil an (50 mg-% nach 72 Std.), während I prakt. gleich blieb. Nach Leberektomie (LE) nahm I schnell zu u. II blieb unverändert oder sank ab. Zusätzliche LE 15 Std. nach der NE sistierte das Ansteigen von II sofort u. bewirkte eine Zunahme des vorher konstanten I-Gehalts. Diese Befunde sprechen für eine vollständige Überführung von I in II u. zwar hauptsächlich, wenn nicht ausschließlich, durch die Leber. (Amer. J. Physiol. 150. 677—81. Okt. 1947. San Francisco, Calif., Harold Brunn Inst. for Cardiovascular Res., Mount Zion Hosp.)

SCHULENBURG. 4596

J. Beattie, *Stoffwechselstörungen nach Verletzungen.* Bei gut ernährten Personen erreicht die Harn-N-Ausscheidung nach Verletzungen am Ende der 1. Woche ein Max., die N-Ausscheidung fällt allmählich wieder ab u. erreicht bei weniger schweren Verletzungen nach 2—3 Wochen wieder den Normalwert. Sie kann dann noch weiter absinken: nach 2—3 Monaten ist jedoch der Normalwert endgültig erreicht. Die hohe N-Ausscheidung kann durch hohe Eiweißgaben während der ersten 7—10 Tage vermindert, jedoch nicht völlig unterdrückt werden. Bei weiteren hohen Eiweißgaben kann eine positive N-Bilanz erzielt u. so der Eiweißverlust des Organismus kompensiert werden. Die Größe des N-Verlustes hängt ab vom Ernährungszustand des Patienten u. der Schwere der Verletzung. Der Einfl. der Bettruhe ist relativ gering. Unterernährte Personen zeigen nach Verletzungen keine oder nur eine geringe Veränderung ihres Eiweißstoffwechsels, die lediglich von der Schwere der Verletzungen abhängt. Der N bei den hohen Eiweißverlusten rührt vom Abbau von Körperzellen her u. kann durch Eiweißdiät weitgehend ausgeglichen werden. Der Mechanismus dieser Stoffwechsel-

störung ist unbekannt, im Urin finden sich während der negativen Phase große Mengen corticosteroider Substanzen, wahrscheinlich aus der Nebennierenrinde. Ob diese erhöhte Ausscheidung mit der erhöhten N-Ausscheidung in Verb. steht, ist nicht sicher. Der Bedarf des Organismus an *Ascorbinsäure* (*Vitamin C*) ist nach Verletzungen scheinbar erhöht, was mit einer erhöhten Beanspruchung der Nebennierenrinde u. der Leber sowie der geschädigten Gewebe zusammenhängen mag. Die erhöhte *Ca*-Ausscheidung im Urin nach Verbrennungen ist insofern von Bedeutung, als unlös. *Ca*-Phosphat zur Steinbildg. führen kann. (Brit. med. J. 1947. II. 813—17. 22/11.)

FUHRMANN. 4596

R. A. McCance und Elizabeth Wilkinson, *Reaktion erwachsener und saugender Ratten auf die Verabreichung von Wasser und hypertonischen Harnstoff- und Salzlösungen*. Als Beitrag zur Prüfung der Nierenfunktion gleich nach der Geburt wurden Verss. mit hypert. Lsgg. an Ratten durchgeführt. Erwachsene ausgedürstete Tiere reagierten auf orale Zufuhr 10%ig. NaCl-Lsgg. mit Red. des osmot. Druckes im Harn u. einer starken Diurese, bei der das Minutenvol. schon nach 1 Std. auf mehr als das 20fache anstieg u. in 5 Std. 27% des festen Salzes ausgeschwemmt wurde. Gleichzeitig fiel der %Geh. des Harnstoffs (I) im Harn. Die Clearances beider Stoffe waren am größten auf dem Höhepunkt der Diurese. Bei neugeborenen Tieren stieg der Chloridgeh. im Blut nach intraperitonealer oder oraler Zufuhr (Schlundsonde) stärker als bei erwachsenen; der osmot. Druck im Harn nahm nur wenig zu, aber ohne Diurese u. mit Ausscheidung von nur 6% der Prüfmenge in 5 Stunden. Hyperton. I-Lsgg. verhielten sich bei beiden Gruppen ähnlich. Bei Verabreichung von W. (5% des Körpergew.) antworteten die erwachsenen ausgedürsteten u. n. Tiere mit einer stark u. schnell einsetzenden Diurese, die bei den Jungtieren ausblieb. Der Übergang von der Reaktionsart der Jungtiere zu der von erwachsenen beginnt am 4. Tag nach der Geburt u. ist am 12. abgeschlossen. (J. Physiology 106. 256—63. 31/7. 1947. Cambridge, Dep. of Exp. Med.)

SCHULENBURG. 4597

Karl H. Beyer, Lemuel D. Wright, Helen R. Skeggs, Horace F. Russo und Grace A. Shaner, *Renale Umsetzung (clearance) essentieller Aminosäuren. Ihre gegenseitige Verdrängung bei der Reabsorption durch die Nierentubuli*. Im Hinblick auf die wechselseitige Verdrängung von Substraten bei der Beanspruchung eines allg. Transportmechanismus im Nierensyst. u. auf das verschied. Verh. essentieller *Aminosäuren* (I) bei der Reabsorption (RT) durch die Nierentubuli — solche mit ausgesprochenem RT-Maximum u. solche mit innerhalb physiolog. Grenzen vollständiger RT — wurden bestimmte I-Paare aus beiden Gruppen auf ihre gegenseitige Beeinflussung bei der renalen Umsetzung (clearance) u. RT. im Glomeruli-Tubuli-Syst. bei verschied. I-Spiegel im Plasma untersucht. 2 Gruppen sind zu unterscheiden: 1. mit konkurrierendem Verh., wenn die Menge der zur RT. dargebotenen I sich der funktionellen Kapazität, eine von diesem I-Paar zu reabsorbieren, nähert; 2. mit deutlicher Verträglichkeit bei der RT. Zu 1. gehört als Beispiel für I, die einzeln gut reabsorbiert werden, das Paar Leucin (II) + Isoleucin (III), bei dem II die RT. für III herabsetzt. Bei der Kombination Arginin (IV) + Lysin (V), beide mit geringer RT., sank die RT. von IV, ebenso bei dem Paar IV u. Histidin (VI), von dem IV wenig, VI gut reabsorbiert wird. Zu 2. gehören die Paare Glycin (VII) + III, VII + II, IV + II, VII + IV. Die Ergebnisse sprechen für die Existenz mehrerer selektiver Vorgänge bei der RT. Ein 1. Transportmechanismus scheint sich auf IV, V u. VI zu erstrecken, ein 2. betrifft die Monoamidomonocarbonsäuren II u. III, ein 3. VII, da selbst bei Darreichung großer Mengen keine Beeinflussung der RT. von I der beiden andern Gruppen nachzuweisen war. Die Verss. wurden an Hunden durchgeführt. (Amer. J. Physiol. 151. 202—10. 1/11. 1947. Glenolden, Pa., Sharp and Dohme, Inc., Med. Res. Div., Dep. of Pharmacol.)

SCHULENBURG. 4597

W. D. Lotspeich, *Die Reabsorption von anorganischem Sulfat in den Tubuli der Nieren des normalen Hundes*. Das anorgan. Sulfat (I), das beim Stoffwechsel S-haltiger Aminosäuren entsteht, zeigt einen sehr konstanten Plasmaspiegel; beim n. Hund 1,2—1,8 Millimol/Liter. Der konstante Plasmaspiegel hängt von der Reabsorption von I in den Tubuli ab. Vff. haben 23 Verss. zur Unters. der Reabsorption an 2 dreisierten weiblichen Bastardhunden ausgeführt, den Urin während 10 Min. mittels Katheter gesammelt u. nach der Hälfte der Zeit eine Blutprobe aus der vena jugularis entnommen. Durch kontinuierliche Infusion wurden 20 Min. vor Versuchsbeginn Kreatinin u. Na₂SO₄ in Konz. von 1,2—20 Millimol/Liter Plasma gegeben. Vff. beobachteten, daß I durch einen akt. Mechanismus absorbiert wird, der eine Begrenzung der Reabsorptionskapazität (II) aufweist. Bei n. Geh. von I im Plasma u. n. Filtrationsgeschwindigkeit der Glomeruli wird I quantitativ reabsorbiert. Schon bei leichtem Ansteigen der Belastung der Tubuli wird II der Tubuli schnell überschritten u. der

Überschuß mit dem Urin ausgeschieden. Die Sulfatschwelle der Niere ist also sehr scharf. Unter n. Bedingungen ist der Reabsorptionsmechanismus für I unabhängig von dem für Cl' u. Phosphat. Bei Infusion hypert. NaCl-Lsgg. fällt die II für I sehr merklich ab, was Vff. als einen spezif. osmot. Effekt infolge Auftretens großer Mengen Na' u. Cl' im Glomerulifiltrat deuten. Vff. geben eine theoret. Interpolation dieses Effekts. (Amer. J. Physiol. 151. 311—18. 1/12. 1947. Syracuse, N. Y., Univ., Coll. of Med., Dep. of Physiol.)

HECKER. 4597

John L. Ayer, William A. Schiess und Robert F. Pitts, *Unabhängigkeit der Phosphat-reabsorption und der glomerulären Filtration beim Hund*. Über die Zusammenhänge zwischen tubulärer Reabsorption von Phosphat u. glomerulärer Filtration bestehen widersprechende Ansichten. Zur Klärung wurden an 2 unter abgestufter Proteindiät gehaltenen Hündinnen 18 Verss. gemacht, bei denen der Reabsorptionsmechanismus durch genügend hohe Belastungen stets voll beansprucht wurde. Es zeigte sich, daß die Höhe der Phosphatreabsorption, ausgedrückt in Millimol/Min., ähnlich der bei Glucose u. abweichend von der bei Chloriden u. Bicarbonat, für ein gegebenes Tier konstant, begrenzt u. unabhängig von der glomerulären Filtration ist, auch wenn diese durch wechselnden Proteingeh. der Diät in weiten Grenzen (64,2—108 cm³/Min.) variiert wurde. (Amer. J. Physiol. 151. 168—73. 1/11. 1947. Syracuse, N. Y., Univ., Coll. of Med., Dep. of Physiol.)

SCHULENBURG. 4597

J. A. Barclay, W. T. Cooke und R. A. Kenney, *Bestimmung des Glomerularfiltrationsverhältnisses, des renalen Plasmaflusses und der Tubularmasse beim Menschen durch multiple Injektion*. Vom ruhenden Probanden werden aus einer Vene 15 cm³ Blut als Blindprobe entnommen u. 40 cm³ 10%ig. Mannitol-Lsg. in 1—2 Min. durch die gleiche Nadel gegeben. Dann werden in die Achselgrube 2%ig. Procain u. 6 cm³ 35%ig. Diodon oder 4 cm³ 20%ig. p-Aminohippursäure, gemischt mit 14 cm³ 10%ig. Mannitol-Lsg. subcutan injiziert, 600—900 cm³ W. getrunken, 25 Min. nach der Diodon-Injektion die Blase entleert, der Harn verworfen, die 1. Blutprobe, 15—20 cm³, entnommen, laufend nach Möglichkeit ohne Katheter Harn gesammelt u. alle weiteren 30—40 Min. je nach Versuchsdauer Blutproben entnommen. Unmittelbar nach Entnahme der letzten Harnprobe wird eine weitere Blutprobe entnommen u. 20 cm³ 35%ig. Diodon intravenös injiziert; nach 15 Min. wird wieder Blut entnommen u. 15 Min. später nochmals eine Harnprobe. Best. des Diodons nach BARCLAY u. KENNEY (Biochem. J. 39. [1945.] 375), der p-Aminohippursäure nach GOLDRING u. CHASIS (Hypertension and Hypertensive Disease, New York 1944) u. des Mannitols nach VORIS, ELLIS u. MAYNARD (C. 1946. I. 1030). (J. Physiology 106. 1 P—2 P. 15/3. 1947.)

H. P. FIEDLER. 4597

Roy P. Forster, *Untersuchung einiger Faktoren, welche die Aktivität der Glomeruli in der Kaninchenniere ändern*. Filtrationsleistung u. Zahl der funktionierenden Glomeruli, sowie renaler Plasmafluß wurden erhöht, wenn durch eine Magenfistel W. zugeführt wurde, während Ae.-Inhalation entgegengesetzt wirkte. Die Verss. zeigten die Eignung des Kaninchens für Forschungen auf dem Gebiet der Nierenphysiologie. (Amer. J. Physiol. 150. 523—33. 1/10. 1947. Hanover, New Hamps., Dartmouth Coll., Dep. of Zool.)

EBERLE. 4597

Agnete Braestrup, *Die Zuckerschwelle der Niere. I. Mitt. Vergleich zwischen der Belastungsmethode und der Schwelle, bestimmt als Rückresorption von Zucker*. Als Zuckerschwelle der Niere gilt die Blutzuckermenge, bei der die Nieren Glucose in so großen Mengen auszuscheiden beginnen, daß sie mit bräuchlichen chem. Methoden nachweisbar werden. Bei der Belastungsmeth. wird der Zucker in Urin u. Blut bestimmt; Schwierigkeiten beim Sammeln des Urins, der bestimmten Blutzuckerwerten entsprechen soll, da die Glykosurie bis $\frac{3}{4}$ Std. später als das Blutzuckermaximum eintreten kann. Vf. verwertet den Clearance-Begriff von MÖLLER, McINTOSH u. VAN SLYKE (J. clin. Invest. 6. [1928.] 427) als Maß der Blutmenge, die je Min. vollständig von dem fraglichen Stoff durch Diurese gereinigt wird, indem die Glomeruli ein Ultrafiltrat des Bluts bilden, aus dem in den Tubuli „Schwellenstoffe“ einschließlich Glucose zurückresorbiert werden. (Nierenfunktionstheorie von CUSHY-REHBERG, Biochem. J. 20.

[1926.] 447 u. 461). $\frac{U \cdot V}{B} = Cl$, worin U = Urinkonz., V = Diurese je Min., B = Blutkonz., Cl = „Clearance“ bedeuten. Vf. bestimmt die Kreatinin-Clearance je Min., den nicht resorbierten Blutzucker nach der Formel $\frac{U_{Kr} \cdot U_Z \cdot V}{U_{Kr} \cdot V}$, den korrigierten Wert des nicht-resorbierten Blutzuckers durch Multiplikation mit 1,4, um die Kreatininclearance in die Inulin-clearance umzurechnen, u. die korrigierte Rückresorption von Glucose in mg% Blut durch Abzug des vorgenannten Wertes vom Blutzuckerwert in der Mitte

der Beobachtungszeit. Die Zuckerschwelle wird angegeben als Mittelwert zwischen dem höchsten Blutzuckerwert ohne Glykosurie u. dem niedrigsten mit Glykosurie. Die nach den verschied. Methoden bestimmten Schwellenwerte stimmten gut überein. (Nord. Med. 34. 1299—1302. 6/6. 1947.) GABEL. 4597

Agnete Braestrup, *Die Zuckerschwelle der Niere*. 2. Mitt. (1. vgl. vorst. Ref.) Die Zuckerschwelle ist individuell verschieden u. jeweils ziemlich konstant, doch etwas steigernd in den ersten halben Std. nach Beginn der Glykosurie, u. nach 2 $\frac{1}{2}$ bis 3 Std. Dauer etwas niedriger als anfangs. (Nord. Med. 34. 1348—49. 13/6. 1947.) GABEL. 4597

L. G. Huis in 't Veld und **A. Querido**, *Bemerkung über die 17-Ketosteroidumwandlung bei Insuffizienz der Nieren*. Bei einem männlichen, chron. anäm. u. uräm. Patienten mit renaler Insuffizienz wurden die im Harn ausgeschiedenen neutralen 17-Ketosteroido, unverseift u. verseift, durch Extrahieren mit Bzl., Chromatographieren der Extrakte u. partielles Eluieren quantitativ bestimmt. Die Gesamtausscheidung zeigte sich wider Erwarten kaum niedriger als bei gesunden Probanden; sie betrug 10,7 mg/24 Std., von denen nur 0,3 mg in freier Form vorlagen. Vff. schließen aus diesem Befund, daß die Niere an der Veresterung der 17-Ketosteroido unbeteiligt ist. (Acta brev. neerl. Physiol., Pharmacol., Microbiol. E. A. 15. 37—38. 1947. Leyden, Univ., Hosp., Abt. f. innere Med.) KLOCKMANN. 4597

Laurance W. Kinsell, **Harold A. Harper**, **Harry C. Barton**, **George D. Michaels** und **Harry A. Weiss**, *Die Schwundhöhe intravenös verabreichten Methionins aus Plasma bei Patienten mit Leberschaden*. Nach intravenöser Verabreichung von 50 cm³ 3%ig. dl-Methioninlsg. verschwindet von dem l-Isomeren ein bestimmter, vorauszusagender Bruchteil aus dem Blutplasma. Der Schwund beträgt für n. männliche Individuen 30—180 Min. nach der Injektion im Mittel 410 μ g je Stunde. Da der Proteinstoffwechsel bei Patienten mit Leberschaden gestört ist, infolgedessen auch l-Methionin langsamer abgebaut wird u. langsamer aus dem Plasma verschwindet, schließen Vff. aus dem Schwund pro Zeiteinheit auf die Schwere der Leberkrankheit u. empfehlen diese Meth. gleichzeitig als neue Leberfunktionsprüfung. Die Technik der Best. von Methionin in Blut u. Urin wurde schon früher beschrieben (Verwendung von Mikroorganismen). An Hand von 13 Leberkranken wird die Meth. geprüft u. mit wenig Ausnahmen als brauchbar gefunden. Die Ausscheidung von l-Methionin im Urin ist minimal, die d-Form dagegen wird sehr rasch (35% während der ersten 3 Std. nach Injektion) entleert. Der d-Methioninblutspiegel zeigt einen anfänglich höheren, dann aber auch rascher absinkenden Wert als für das l-Isomere. (Science [New York] 106. 589—90. 12/12. 1947. Univ. of California, Med. School; Univ. of San Francisco; U. S. Naval Hosp., Oakland.) STEGEMANN. 4597

Ju. A. Petrowski und **Ss. L. Wosskoboinik**, *Änderungen des Gallensäuregehalts der Galle bei experimenteller Leberschädigung*. Unter dem Einfl. von äther. Ölen wird bei gesunder Leber der Gallensäure (I)-Geh. u. die Gallenmenge erhöht. Wie Verss. an Hunden mit experimenteller Gallenblasenfistel ergaben, nimmt der I-Geh. der Galle bei Leberschädigungen durch P oder CCl₄ ab. Die I-Zunahme nach Zufuhr von Pfefferminzöl (II) verschwindet hierbei. Durch die Leberschädigung wird die Gallenmenge vermindert (weniger stark als die I-Menge). Die Erhöhung der Gallenmenge durch II bleibt erhalten. Cholesterin- u. Bilirubin-Geh. der Galle, Zuckergeh. des Blutes u. Auftreten des Methylenblaus in der Galle nach subcutaner Injektion werden durch die Leberschädigung nur wenig verändert. (Бюллетень Экспериментальной Биологии Медицины [Bull. exp. Biol. Med.] 23. 18—21. Lwow, Med. Inst., Lehrstuhl für Pharmakol.) FRANKE. 4597

Dino Merlini, *Über die ω -Oxydation der gesättigten Fettsäuren von C₁ bis C₇ durch das Herz*. Unter Anknüpfung an frühere Arbeiten (C. 1943. I. 1182), wonach der Herzmuskel Acetessig-, β -Oxybutter- u. Buttersäure oxydativ angreift, werden analoge Verss. mit Herzgewebe (Kaninchen) in vitro unter Einsatz der Na-Salze sowie der Methylester von Ameisen-, Essig-, Propion-, Butter-, Valerian-, Capron- u. Heptansäure ausgeführt. Ermittelt wird bei Incubationsverss. in der WARBURG-App. (38,5° C; RINGER-Bicarbonatlsg. mit Phosphatpuffer auf p_H 7,2 eingestellt) der Sauerstoffverbrauch; Gegenüberstellung der gemessenen Werte jeweils für Salz u. Methylester der gleichen Säure. Es zeigt sich, daß das Kaninchenherzgewebe instande ist, die genannten Säuren sowohl in Salz- wie in Esterform oxydativ anzugreifen, wobei der Umsatz bei den Estern intensiver ist als bei den Salzen. Da der Methylalkohol nicht in Mitleidenschaft gezogen wird, muß sich der Angriff bei den Estern auf die jeweilige Säure erstrecken. Daraus wird unter Hinweis auf das vorliegende Schrifttum gefolgert, daß infolge der Blockierung der Carboxylgruppe durch Veresterung der oxydative Umsatz

sich auf dem Wege der ω -Oxydation vollzieht. (J. de Physiol. 39. 499—504. 1947. Pisa, Univ., Ist. di Patol. Gen. e Batteriol.) TÄUFEL. 4597

Albert Wollenberger, *Über die Reserven an energiereichem Phosphat des insuffizienten Herzens*. Bei gesunden Hunden im postresorptiven Zustand wurde ein *Herz-Lungen-Präp.* (STARLING) angelegt u. mit defibriertem Blut durchströmt. Das Herz wurde insuffizient, weil der arterielle Druck auf 80 mm Hg u. der venöse auf 110 mm Hg oder infolge Pentobarbital, Chlorbutanol, Paraldehyd, Diphenylhydantoin, Procain, Tebracain, Chinacrin u. Mersalyl eingestellt wurde. Sofort nach den cardiodynam. Messungen am Herzen wurde 3—5 g von der Muskulatur der Herzspitze in fl. N₂ abgetötet, homogenisiert u. die säurelös. Fraktionen [anorgan. P, Kreatin-P (I) u. P von Adenylpolyphosphat (II)] bestimmt. Im insuffizienten Herzen war II n., aber I größer als im Herzen in situ. I wurde chem. sicher nachgewiesen. Zwischen I u. Gesamtkreatingeh. im STARLING-Präp. bestanden keine Korrelationen. Es besteht im dekompensierten Herzen eine mangelnde Verwertung an energiereichem P u. nicht eine verminderte Bildung. (Amer. J. Physiol. 150. 733—45. Okt. 1947. Boston, Harvard Med. School, Dep. of Pharmacol.) KLINGMÜLLER. 4597

K. Bailey, *Strukturelle Muskelproteine*. Übersicht. Die Muskelproteine werden in 2 Gruppen eingeteilt: 1. Proteine (I) mit einer strukturellen Funktion, 2. lösl. I des Sarkoplasmas. Vor allem werden die I der Muskelfaser, die das Zusammenziehen verursachen, besprochen. An neuen Bestandteilen wurde gefunden das *Actin* u. *Tropomyosin*. Die Struktur der Muskelfaser wird auf Grund elektronenopt. u. röntgenograph. Unters. besprochen. Ferner werden besprochen: *Myosin* u. *Adenosintriphosphatase*. — 54 Literaturzitate. (Annu. Rep. Progr. Chem. 43. 280—87. 1946, ausgeg. 1947.) R. KÖNIG. 4597

Fritz Buchthal, Adam Deutsch, G. G. Knappeis und Agnete Munch-Petersen, *Über die Wirkung von Adenosintriphosphat auf Myosinfäden*. (Vgl. C. 1948. E. 1456.) Die Verss. bestätigen, daß die enzymat. Aktivität der *Adenosintriphosphatase* (I) u. die durch *Adenosintriphosphat* (II) ausgelösten physikal. Veränderungen in Myosinfäden voneinander unabhängig sind, daß also I u. kontraktiles Protein nicht ident. sind. So bedingt I in Myosinfäden aus Kaninchenmuskulatur eine starke Volumenkonstriktion u. zwar sowohl in Myosinfäden, die I aufzuspalten vermögen wie auch in solchen, die durch 3malige Dialyse gegen 0,005 mol. Veronal-Acetatpuffer von p_H 6 I nicht mehr aufzuspalten vermochten. *Adenosindiphosphat* u. *Inosintriphosphat* (III), die in Muskelfasern eine Kontraktion auslösen, wirken auf Myosinfäden nicht ein. Die Doppelbrechung nimmt bei der durch I hervorgerufenen Verkürzung stark ab, isometr. bei Verhinderung der Verkürzung aber zu. Porphyraxid u. Monojodacetat als Thiolreagentien verringern die Volumenkonstriktion u. die Doppelbrechung durch I. Kreatinphosphat, Na-Triphosphat, Na-Pyrophosphat u. Na-Phosphat setzen die I-Wrkg. herab, die durch II verstärkt wird. Durch vorhergehende Behandlung mit Acetylcholin wird nur die I-Wrkg. in enzymat. unwirksamen Myosinfäden verringert. Fäden, die sich in spannungslosem Zustand mit I stark verkürzen, zeigen schon bei sehr geringer Belastung eine Abnahme der Härte u. eine Zunahme der Gleichgewichtslänge. (Acta physiol. scand. 13. 167—80. 1947. Kopenhagen, Univ., Inst. of Neurophysiol., Labor. for the Theory of Gymnastics.) LOHMANN. 4597

Je. B. Babski und P. F. Minajew, *Wirkung der Spaltprodukte von Adenosintriphosphorsäure auf die Muskelempfindlichkeit gegenüber Acetylcholin*. Beim p_H 7,3 wurde die Wrkg. von *Adenosintriphosphat* (I), *Adenosindiphosphat* (II), *Adenylsäure* (III), *Adenosin* (IV), *Pyrophosphat* (V), *Orthophosphat* (VI) u. *Inosinsäure* (VII) auf die durch Acetylcholinchlorid (VIII) verursachte Kontraktion des Frochsmuskels untersucht. I bewirkte in der Konz. $1 \cdot 10^{-7}$ eine geringe, jedoch deutliche Intensivierung der Kontraktion; die gleiche Wrkg. zeigte II (wahrscheinlich als Folge der II-Umwandlung in I). $1 \cdot 10^{-5}$ III zeigte keine, $1-5 \cdot 10^{-4}$ eine geringe Wirkung (manchmal blieb sie aus). $1 \cdot 10^{-6}-5 \cdot 10^{-4}$ IV, V, VI oder VII erhöhte die Muskelkontraktion durch VIII nicht. Eine deutliche sensibilisierende Wrkg. des Muskels gegenüber VIII zeigten demnach nur I u. II, nicht jedoch ihre Zerfallsprodukte. Bei gleichzeitiger Anwendung von $1-5 \cdot 10^{-4}$ III, V u. VII trat eine starke Muskelkontraktion ein, bei Anwendung von VII u. V in der gleichen Konz. wurde eine Intensivierung der Muskelkontraktion beobachtet (weniger stark als mit III u. V). VII u. VI zeigten keine sensibilisierende Wirkung. (Бюллетень Экспериментальной Биологии и Медицины [Bull. exp. Biol. Med.] 23. 98—101. 1947. Moskau, Inst. für biol. u. med. Chem. der Akad. der med. Wiss. der UdSSR, Physiol. Labor.) LEBTAG. 4597

Herman M. Kalekar und D. Rittenberg, *Untersuchung der Erneuerung des Muskeladeninsäure-Stickstoffs in vivo mit einem Stickstoffisotop*. Es war bisher allein bekannt, daß die *Adenylsäure* (I) im Muskel nur bei sehr starken tetan. Kontraktionen desami-

nirt wird; in der Erholung erfolgte eine Reaminierung. Zur Entscheidung der Frage, ob diese Des- u. Reaminierung auch unter physiol. Bedingungen stattfinden, wurden Ratten mit mit ¹⁵N markiertem Ammoniumcitrat gefüttert, die Adenylsäure über die Adenylpyrophosphorsäure krist. u. nach entymat. Desaminierung der Geh. an ¹⁵N in der Inosinsäure u. dem freigesetzten NH₃ untersucht. Es hatte nur ein sehr schneller Austausch mit der Aminogruppe von I stattgefunden, der etwa 5mal größer war als in der *Glutaminsäure* des Muskeleiweißes. Noch schneller als der Umbau in der Aminogruppe von I war der in der Amidfraktion des Muskeleiweißes. Auch in den *Nucleinsäuren* des Muskels erfolgt ein langsamer Umbau. (J. biol. Chemistry 170. 455—59. Okt. 1947. New York, Columbia Univ., Dep. of Biochem. and Publ. Health Res. Inst. of the City of New York.)

LOHMANN. 4597

B. Katz und C. H. Lou, *Die Kontraktibilität des Muskels in isotonischen Kaliumsalz-lösungen.* Ein Frohsartorius verliert auch in K-Salzlsgg. nicht vollständig seine Erregbarkeit, wenn die Schwellung der Muskelfasern entweder durch Zusatz von Rohrzucker oder Verwendung von nicht penetrierenden K-Salzen, wie K₂SO₄, verhindert wird. Mit K₂SO₄ antwortet der Muskel nach einem sekundenzulangen Reiz zwischen nicht polarisierbarem Elektroden, wo keine Kontraktion erfolgte, mit einer örtlichen Kontraktion an der Anode beim Öffnen des Stroms. (J. Physiology 106. 30 P—31 P. 31/7. 1947. London, Univ. Coll., Biophysics Res. Unit.)

LOHMANN. 4597

Gunnar Lundin und Gunnar Ström, *Die Milchsäurekonzentration im menschlichen Blut bei Muskelarbeit in Beziehung zum Sauerstoffpartialdruck der Atemluft.* Vff. untersuchten die *Milchsäurekonz.* im Blut am arbeitenden Menschen (Fahrradergometer) u. Atmung von O₂/N₂-Gemisch mit verschied. O₂-Geh.; der Anstieg vom Ruhewert zum bleibenden Wert (Arbeitswert) ist umgekehrt proportional dem O₂-Partialdruck des Atemgemisches. Die Gründe für diese Feststellung u. für den Effekt der Angleichung an den Blutmilchsäurepiegel während der Arbeit wird diskutiert. (Acta physiol. scand. 13. 253—66. 1947. Copenhagen, Univ., Labor. for the Theory of Gymnastics; Lund, Univ., Dep. of Physiol.)

GOBBEL. 4597

W. Burckhardt, *Neuere Untersuchungen über die Alkaliempfindlichkeit der Haut.* Nach der Betrachtung einer Sammelstatistik von Patienten mit Gewerbeekzemen wird vom Vf. eine neue Meth. zur Prüfung der Alkaliresistenz der Haut beschrieben. Alle 10 Min. gibt man einen Tropfen einer 1/2nNaOH auf die Haut u. bedeckt ihn mit einem Glasquader. Als alkaliempfindlich werden solche Personen bezeichnet, die schon nach 1—2 Tropfen eine Rk. zeigen. Von 48 Alkaliexzempatienten waren in Übereinstimmung mit früheren Feststellungen 73% alkaliempfindlich. Eine Kontrolle mit 108 hautgesunden Personen ergab 11% Alkaliempfindliche. Es konnte festgestellt werden, daß bei n. Personen die Alkaliresistenz mit der Dicke der Hornhaut zunimmt. Patienten mit Alkaliexzemen zeigen trotz dicker Hornhaut große Empfindlichkeit. Die verminderte Alkaliresistenz scheint auf einer Minderwertigkeit der Eiweiße der Hornhaut in bezug auf Laugenneutralisation zu beruhen. Es wurde außerdem festgestellt, daß die individuell verschied. Schweiß-Sekretion die Alkaliempfindlichkeit beeinflusst. Pilocarpin beschleunigt, Atropin verlangsamt die Alkaliresistenz. — Schrifttum. (Dermatologica [Basel] 94. 73—96. 1947. Zürich, Städt. Poliklinik für Hautkrankh.) DOSSMANN. 4597

Bernhard Katz, *Der Einfluß des Elektrolytmangels auf die Leistungsgeschwindigkeit in einer einzelnen Nervenfasern.* Die Geschwindigkeit der Reizleitung in einer einzelnen marklosen Nervenfasern des Beines von *Carcinus maenas* wurde in Seewasser u. in Gemischen von Seewasser u. isoton. Glucoselsg. gemessen. Mit Abnahme des Verhältnisses Seewasser/Glucoselsg. verlangsamt die Leitungsgeschwindigkeit. Die Verlangsamung war gering, wenn die Nervenfasern in einem großen Vol. der Lsg. suspendiert war, aber viel stärker, wenn die Fasern aus der Lsg. in fl. Paraffin gebracht wurde. Die Abnahme der Leitungsgeschwindigkeit konnte nicht nur durch Änderung des äußeren Widerstandes bedingt sein, sondern es waren auch Änderungen der Eigg. der Membran anzunehmen. Durch Verminderung der Elektrolytkonz. in der Umgebung des Nerven wird die Membran vermutlich für K u. andere Substanzen durchlässig, wodurch die elektr. Eigg. der Membran verändert werden. Der Anhäufung der austretenden Substanzen wird neben dem geringen äußeren Widerstand die zusätzliche Verlangsamung der Reizleitung nach Übertragung des Nerven aus der Seewasser-Glucose-Lsg. in Paraffin zugeschrieben. (J. Physiology 106. 411—17. 15/10. 1947. London, Univ. Coll., Biophysics Res. Unit.)

KIESE. 4598

A. L. Hodgkin, *Wirkung des Kaliums auf die Oberflächenmembran eines isolierten Axons.* Vf. beschreibt eine App. u. Meth. zur Unters. der Einw. von Ionen auf die Leitfähigkeit (L) der Oberflächenmembran (M) markloser Nervenfasern. Als Versuchsobjekt diente das isolierte Axon von *Carcinus maenas*, dessen Rk. gegenüber K- u. anderen einwertigen Ionen geprüft wurde. Hierbei riefen kleine Änderungen der äußeren

K-Konz. große u. schnelle reversible Änderungen der ML hervor. Sie stieg auf das ca. 3fache, wenn die K-Konz. in Carcinus RINGER-Lsg. oder Seewasser verdreifacht wurde u. sank beim Weglassen von K auf die Hälfte. Ungefähr gleiche L-Erhöhungen wurden hervorgerufen durch Salze in folgenden Mol.-Verhältnissen: $RbCl$ 0,8, KCl 1,0, $CsCl$ 2,2, $NaCl$ 40, $LiCl$ 40. Für höhere K-Konz. wurde der Membranwiderstand für genaue Messungen zu klein u. die Ergebnisse waren nicht völlig reversibel. Die Membrankapazität wurde durch Änderung der äußeren K-Konz. relativ wenig beeinflusst. Die Erhöhung der L durch überschüssiges KCl trat nicht ein, wenn das Vol. der äußeren Fl. durch Eintauchen des Axons in Öl klein gehalten wurde. Die Erholung der L. war offenbar einer Absorption von überschüssigem K durch das Axon gegen ein Konzentrationsgefälle zuzuschreiben. Die Durchschnittshöhe der K-Absorption betrug ca. 10^{-10} mol./Sek./cm²M, wenn die äußere K-Konz. von ihrem n. Wert (9,8 Millimol.) auf 30 Millimol. erhöht wurde. *Acetylcholin* in Konz. bis zu 1% in ungepuffertem Seewasser steigerte die L. nicht wesentlich. (J. Physiology 106. 319—40. 31/7. 1947. Cambridge, Physiol. Labor.) SCHULENBURG. 4598

A. L. Hodgkin und A. F. Huxley, *Kaliumverlust einer aktiven Nervenfiber*. (Vgl. vorst. Ref.) Mit dem im vorst. Ref. genannten Verf. wird der Zusammenhang zwischen Nervenbeanspruchung u. K-Verlust nach Größe u. Zeit kontinuierlich untersucht u. die cumulative Wrkg. einer Reihe von Impulsen auf die Membranleitfähigkeit (ML) des isolierten Axons von *Carcinus maenas* festgestellt. Die ML am Ende eines starken Belastungsstoßes war 3—4mal so groß wie die normale; nach Aufhören der Aktivität kehrte sie mit einer Halbwertszeit von wenigen Min. zum n. Wert zurück; dieser Vorgang wurde durch Waschen des Axons mit Seewasser erheblich beschleunigt. Die Belastung hatte nur eine geringe cumulative Wrkg. auf die ML, wenn das Axon in große Mengen Seewasser getaucht wurde. Diese Befunde zeigen, daß die Aktivität mit der Abwanderung einer Substanz verbunden war, die die ML ebenso beeinflusst wie K-Ionen u. die bei der Erholung wieder resorbiert wurde; ihre Identität mit K⁺ ist nicht bewiesen, aber durch Ausschaltung anderer Möglichkeiten sehr wahrscheinlich. Wie K⁺ ändert sie die Membrankapazität viel weniger als die ML. Die Zunahme der Konz. dieser „K-Substanz“ war der Zahl der erteilten Impulse annähernd proportional, wenn die Aktivität nicht länger als 30—60 Sek. aufrecht erhalten wurde; bei längerer Dauer erreichte die Konz. nach wenigen Min. ein konstantes Niveau. Unter der Annahme, daß die beobachteten Wrkgg. auf K⁺-Verluste zurückzuführen sind, wurde die Höhe der K⁺-Abgabe bei einem akt. Axon berechnet. Für die Zahl der K-Moll., die während eines Impulses eine Membranfläche von 1 cm² passieren, wurde ein Durchschnittswert von $1,7 \cdot 10^{-12}$ erhalten. Die reabsorbierte Menge betrug $3 \cdot 10^{-10}$ Moll. cm⁻²sec⁻¹, wenn die äußere K-Konz. 3mal so groß wie die n. war. (J. Physiology 106. 341—67. 31/7. 1947. Cambridge, Physiol. Labor.) SCHULENBURG. 4598

Arthur Layton, Meredith W. Morgan jr. und J. M. D. Olmsted, *Die Hervorrufung von Refraktionsänderungen durch Injektion von Flüssigkeiten in den Glaskörper*. Die Injektion kleiner Mengen (0,2 cm³) von Fl.-dest. W., physiol. NaCl- oder RINGER-Lsg., 1,5% NaCl oder einer der 1,5% NaCl-Lsg. osmot. äquivalenten Glucoselsg. — in den Glaskörper von Katzen oder Hunden riefen eine leichte vorübergehende (12—20 Min.) Hypermetropie hervor, aber keinen Katarakt. Die Wrkg. ist stark vermindert während allg. starker Vasodilation durch Einatmung von Amylnitrit u. vermehrt während allg. Vasokonstriktion durch i. v. Injektion von Adrenalin sowie während Reizung des Hals-sympathicus. Die Ergebnisse stehen mit der Theorie von MORGAN in Übereinstimmung, daß akkomodative Veränderungen durch infolge wechselnden Blutgeh. eintretende Vol.-Veränderungen des Ciliarkörpers beeinflusst werden. (Amer. J. Physiol. 150. 568—71. Okt. 1947. Berkeley, Univ., Med. School, Div of Physiol.) NECKEL. 4598

E₆. Pharmakologie. Therapie. Toxikologie. Hygiene.

Richard Otto, *Bericht über die Tätigkeit des Chemotherapeutischen Forschungsinstituts „Georg Speyer-Haus“ zu Frankfurt a. M. in der Zeit vom April 1943 bis Dezember 1946*. (Arb. Paul Ehrlich-Inst. Georg Speyer-Hause Frankfurt a. M. 1947. 21—30.) LÜPNITZ. 4600

Klaus Soehring, *Über quantitative Wirkungsänderungen einer Giftmenge durch Verdünnung ihrer Lösungen*. Bei Injektion in den Lymphsack von *Rana temporaria* war die Wrkg. von *Pyramidon*, *Strychnin* u. *Cardiazol* um so unsicherer, je verdünnter die Injektionslg. war. Auch das Geschlecht u. die Versuchstemp. hatten gut meßbaren Einfluß. Es wird gefordert, bei Injektionsverss. neben der Giftmenge/Gewichtseinheit auch die Konz. der Injektionslg., das Geschlecht der Tiere u. die Temp. anzugeben. Bei Warmblütern nahm dagegen die Wrkg. subcutan injizierter Giftlsgg. mit zunehmender

Konz. zu. (Z. Naturforsch. 2b. 453—54. Nov./Dez. 1947. Hamburg, Univ., Pharmakol. Inst.) HOHENSEE. 4600

J. H. Muller, *Experimentelle und klinische Ergebnisse beim Gebrauch künstlich radioaktiver Isotopen zum Zweck der lokalen Radiotherapie*. Mäusen u. Kaninchen wird eine Suspension von ⁶⁵Zn in einem Pektin-Sol intraperitoneal injiziert. Die Verss. zeigen, daß die Radioaktivität weder in das Blut noch in die Organe diffundiert. Anwendung dieser Meth. bei Krebserkrankungen. Bei der Bauchwassersucht wurden Erfolge erzielt. (Schweiz. med. Wschr. 77. 236—39. 15/2. 1947. Zürich, Univ., Gynäkologie.) HEERDT. 4601

Gerhard Schubert, *Die Anwendung der Atomenergie in der Strahlentherapie*. Über-sicht. Besprochen werden die therapeut. Möglichkeiten mit: künstlich radioakt. Elementen, schnellen Neutronen, künstlicher α -Strahlung durch Einstrahlung langsamer Neutronen auf B u. Li, Protonen- u. Deuteronenstrahlen, energiereichen Kathodenstrahlen sowie extrem harten Röntgen- u. γ -Strahlen. (Ärztl. Forsch. 1. 207—13. 25/7. 1947. Göttingen, Univ., Frauenklinik.) DOSSMANN. 4601

Raymond E. Zirkle, *Die Komponenten der akut tödlichen Wirkung langsamer Neutronen*. Aus den bekanntesten Rkk. zwischen Neutronen u. den Atomen der Gewebe kann die letale Wrkg. langsamer Neutronen abgeschätzt werden. Die experimentellen Ergebnisse, die über tödliche Dosen bei Mäusen mit Hilfe von Uranbrenner-Strahlung erhalten wurden, sind zwar vereinbar mit den theoret. Werten, doch sind die vorliegenden Messungen nur von orientierendem Charakter u. können noch mit beträchtlichen Fehlern behaftet sein. Es ist nicht auszuschließen, daß noch unbekannte Prozesse wirksam sein können. (Radiology 49. 271—73. Sept. 1947. Chicago, Ill., Univ., Inst. of Radiobiol. and Biophys.) v. ROKA. 4601

Albert Raynaud und Marcel Frilley, *Zerstörung der Genitallrüden bei 13 Tage alten Mäuseembryonen durch Bestrahlung mit Röntgenstrahlen*. (Vgl. C. 1947. E. 59.) (Ann. d'Endocrinol. 8. 400—419. 1947. Institut Pasteur, Labor. de l'Inst. Pasteur à l'Inst. du Radium.) LÜPNITZ. 4601

A. Lacassagne, *Über den Unterschied der histologischen Schäden, die in der Haut von Mäusen durch ultraviolette Bestrahlung und Röntgenstrahlen hervorgerufen werden*. Es wurde versucht, mit UV-Bestrahlung u. Röntgenstrahlen in der Haut neugeborener Mäuse histolog. Schäden zu setzen; obwohl die Tiefenabsorption in beiden Fällen ungefähr gleichwertig war, erzeugten die UV-Strahlen eine Totalnekrose der Gewebselemente, die, je nach der Dosis, auf eine verschied. große Tiefe begrenzt ist. Die Röntgenstrahlenschäden zeigten aber nur eine Degeneration der Epidermis mit einer elektiven Wrkg. auf das Stratum germinativum. Die Unterschiede der erzeugten Schäden lassen sich weder durch die angewandte Bestrahlungstechnik u. Energiemenge, noch durch die Art der Strahlenabsorption erklären. Auf Grund früherer Verss. an niederen Organismen wird jedoch angenommen, daß bei den Röntgenstrahlen eine geringere Zahl der Ionisation erforderlich ist, um Zellen zu töten, während von UV-Lichtpartikeln eine größere Anzahl absorbiert werden muß, um das gleiche Resultat zu erhalten. (Acta radiol. [Stockholm] 28. 461—67. 13/11. 1947. Paris, Inst. du Radium, Labor. Pasteur.) HOHENADEL. 4601

M. Ja. Sserel'ski und L. I. Lando, *Anhaltende Nachwirkungen der Elektroschocktherapie*. 2. Mitt. *Eiweißstoffwechsel bei der Elektroschocktherapie*. (I. vgl. Невропатология и Психиатрия [Neuropathol. u. Psychiatr.] 5. [1946.] 6.) Die Unters. an 26 Kranken zeigte, daß bei Schizophrenie der Geh. des Blutserums an Eiweiß (I) u. Rest-N n., das Verhältnis Albumin (II)/Globulin (III) untern ist. Bei einmaligen sowie bei wenig u. oft wiederholten Schlägen nimmt der I-Geh. zu, das Verhältnis II/III ab. Die Veränderung des Rest-N ist hierbei uneinheitlich. 1—2 Std. nach jedem Schock nimmt I in den meisten Fällen ab, häufig unter den Ausgangswert. 1—2 Monate nach der Schockbehandlung sinkt der I-Geh. auf den Ausgangswert. Es besteht also eine enge Beziehung zwischen Remission u. Proteinämie. Bei einmaligen Elektroschock steigt in allen Fällen der Zuckergeh. um durchschnittlich 56% an. Bei wiederholten Schlägen tritt diese Zunahme nur bei Kranken mit guter Remission auf. Der vor der Therapie n. oder untern. Geh. an Milchsäure (IV) nimmt beim Schock sehr stark zu u. sinkt nach 1—2 Std. unter den Ausgangswert. Gegen Ende des Anfalls erfolgt somit eine anaerobe Zerstörung der Kohlenhydrate u. eine Abnahme ihrer Oxydation, wodurch der Blutgeh. an I u. IV stark zunimmt. Darauf folgen intensiver Austausch, Verstärkung der Oxydation, Aufnahme u. Oxydation von I, Resynth. u. Oxydation von IV. Die Zunahme des I-Geh. bei wiederholten Anfällen kann nicht positiv gewertet werden. (Бюллетень Экспериментальной Биологии и Медицины [Bull. exp. Biol. Med.]

23. 3—7. 1947. Moskau, Gesundheitsminist. der RSFSR, Zentralinst. für Psychiatrie; Gesundheitsminist. der UdSSR, Zentralinst. für Ärztefortbildg.) LEBTAG. 4601

M. Ja. Ssereisski und L. I. Lando, *Anhaltende Nachwirkungen der Elektroschocktherapie*. 3. Mitt. *Einfluß des elektrischen Krampfanfalles auf einige Arten des Mineralstoffwechsels von Schizophrenen*. (2. vgl. vorst. Ref.) Vor dem Schock betrug bei 34 behandelten Schizophrenen der durchschnittliche Geh. des Blutes an organ. P, Ca u. K 3,4, 11,5 u. 17,5 mg% bei stark um 1,63 schwankendem K/Ca-Koeff. u. stieg sofort nach der Elektroschocktherapie bei den meisten Patienten im Mittel um 18 (0,11—1,8 mg%), 13 (0,1—5,3 mg%) u. 8% (0,2—6,2 mg%), während K/Ca in der Regel abnahm. 1 Std. nach Behandlung fiel der anorgan. P etwas unter die Norm, während Ca u. K schwanken (K/Ca war in der Hälfte der Fälle erniedrigt). Die unmittelbaren Veränderungen nach mehrmaliger Behandlung waren von denen nach einmaliger Behandlung nicht verschieden. (Бюллетень Экспериментальной Биологии и Медицины [Bull. exp. Biol. Med.] 24. 355—59. Nov. 1947.) K. MAIER. 4601

Andres Goth und James Holman, *Der Einfluß von Thorotrast auf den anaphylaktischen Schock bei dem Hund*. Ausgewachsene Hunde erhielten während 2—3 Tagen 2 subcutane Injektionen von 0,3 cm³/kg Körpergew. *Pferdeserum* (I) u. nach 16 bis 24 Tagen in Narkose eine intravenöse Injektion mit 0,5 cm³/kg I. In der Folgezeit wurden Blutdruck u. Blutgerinnungszeit beobachtet. Ein Teil der Tiere bekam außerdem *Thorotrast*injektionen (2—6 cm³/kg). 2 cm³ *Thorotrast* (II) bewirken keine Variation des anaphylakt. Schocks, bei 4 oder 6 cm³ dagegen wird der durch I bewirkte Schock (Blutdruckabfall u. verlängerte Blutgerinnungszeit) weitgehend kompensiert. Durch Applikation von *Histamin* (III) bzw. *Heparin* (IV) bei einigen Versuchstieren wird gezeigt, daß II weder den Einfl. von III auf den Blutdruck verringert noch die Wrkg. von IV auf die Koagulation des Blutes *in vitro* abschwächt. (J. Pharmacol. exp. Therapeut. 89. 379—81. April 1947. Dallas, Southwestern Med. Coll., Dep. of Physiol. and Pharmacol.) RUSSE. 4601

R. O. Prudhomme und P. Grabar, *Untersuchung über die Denaturierung von Proteinen*. 1. Mitt. *Ultraschalleinwirkung auf die Serumproteine des normalen Pferdes und auf cyclische Aminosäuren*. Ultraschallbehandlung bewirkt eine Veränderung des Serums des n. Pferdes, die sich in der verstärkten Fällbarkeit der Proteine durch (NH₄)₂SO₄ u. CO₂-gesättigtes W. widerspiegelt. Fortschreitende Ansäuerung nach Beschallung ergibt je nach der Einwirkungszeit, zwei oder mehrere Fällungszonen an Stelle einer beim n. Serum. Die Albumine lassen sich nach Ultraschalleinw. mit (NH₄)₂SO₄ bei Halbsättigung ausfällen, während die Pseudoglobuline u. Euglobuline teilweise während der Beschallung ausfallen. Die charakterist. Absorptionsbande der Proteine bei 2800 Å verschwindet u. das Serum u. seine Fraktionen zeigen eine starke blaue Fluorescenz. Die immunochem. Eigg. werden nicht völlig unterdrückt. Nach Ultraschallbehandlung verlieren die cycl. Aminosäuren ihre charakterist. UV-Absorption ebenso wie Benzoesäure, Phenol u. Bzl. in wss. Lösungen. Alle Veränderungen traten nur bei einer Versuchsanordnung ein, bei der gleichzeitig eine starke Bewegung durch den Ultraschall entweder in einer Luftatmosphäre oder in einem indifferenten Gas (N₂, Ar) erfolgte. (Bull. Soc. Chim. biol. 29. 122—30. Jan./März 1947. Paris, Inst. Pasteur, Serv. de Chim. microbienne.) NEHRING. 4601

A. Chinaglia, *Die heißen Mineralwässer und Schlämme in der Gegend von Euganea*. Über ihre Anwendung und Wirkung. Vf. berichtet über die heilende Wrkg. der vorgenannten Wässer u. Schlämme bei verschied. Krankheiten, bes. bei Rheumatismus, chron. Arthritis, Ischias u. Frauenleiden. Die Heilwrkg. wird hauptsächlich auf die Ggw. radioakt. Emanationen zurückgeführt. Nach einer chem.-physikal. Analyse der Thermalwässer von ABASSO beträgt die Radioaktivität der Gase an der Quelle 23 mμ C (1 mμ C in 1 Liter W. = 2,75 Mache-Einh.). Die Thermalwässer weisen eine Temp. von 87° auf. In 10 kg W. sind an gelösten Substanzen enthalten (in g): NaCl 23,1633; LiCl 0,0371; MgJ₂ 0,0040; Na₂SO₄ 13,1884; NH₄Cl 0,1165; CaCl₂ 10,3091; NaHCO₃ 1,4824; MgCl₂ 3,0674; Ca(HCO₃)₂ 0,8970; KCl 1,5332; MgBr₂ 0,0973; Fe(HCO₃)₂ 0,0016; Al₂O₃ 0,0015; Si 0,6622. Ferner sind enthalten: Spuren von Borsäure, Sr u. Mn, geringe Spuren von arseniger- u. Phosphorsäure. (Rass. Clin., Therap. Sci. affini 46. 123—31. Okt./Dez. 1947.) STRELL. 4603

G. Rougier, *Über die Wirkungen starker Konzentrationen an Kohlendioxyd auf verschiedene Tiere*. Weiße Ratten, Kaninchen, Meerschweinchen, Hühner u. Tauben befinden sich unter einer genügend großen Glasglocke innerhalb einer Atmosphäre einer bekannten Menge CO₂ u. ausreichend O₂. Im allg. sind die Symptome gleich; die Sensibilitätsschwelle verschiebt sich von einer Spezies zur anderen, wogegen zwischen den verschied. Vertretern einer Spezies nur sehr geringe Unterschiede bestehen. Die weiße Ratte zeigt beim Einatmen von Luft mit weniger als 22% CO₂ nur eine Polypnoe u. eine

Defäkation beim Eintritt in die Glocke. Bei 23% beugen sich die Pfoten; bei 25% vermindert sich die Hautsensibilität; bei 26% fällt das Tier unter Muskellsg. um; bei 28%, wenn das Tier nach 1 Min. Aufenthalt unter der Glocke umfällt, ist es völlig insensibel. Die Atmung ist beschleunigt. Man kann das Tier mehrere Std. im Koma unter der Glocke belassen, ohne daß sich etwas ereignet. Beim Verlassen der Glocke ist es ganz beschlaff u. völlig insensibel. Rasch erscheint ein wenig muskularer Tonismus; das Tier versucht sich aufzurichten. In etwa 1 1/2 Min. sind Hautsensibilität u. eine gewisse Koordination zurückgekommen, u. nach höchstens 2 Min. steht das Tier u. kann sich gehörig bewegen. Bei CO₂-Gehh. von 30, 35 oder 40% zeigen sich die gleichen Erscheinungen schneller. Bei 50% erfolgen Zusammenbruch u. Insensibilität sofort. Die patholog. Manifestationen des Meerschweinchens u. des Kaninchens sind von derselben Art. Die Vögel sind gegen CO₂ weniger widerstandsfähig als die Nagetiere. Bei 20% unterliegt die Taube der beginnenden Hypotonie; bei 24% sind Muskellsg. u. Anästhesie in 2 Min. vollständig. Das Huhn zeigt die gleichen Erscheinungen schon bei 15 oder 16% CO₂. (C. R. Séances Soc. Biol. Filiales 141. 78—79. Jan. 1947. Fac. de méd., Labor. de physiol.) WESLY. 4606

Gangler, *Zum Thema: „Hypochlorämischer Symptomenkomplex, Ileus und Kochsalztherapie“*. Stellungnahme zur Arbeit von SCHNEIDER (vgl. C. 1946. I. 1901). Vf. wendet die weitverbreitete i. v. Dauertropfinfusion von 0,9%ig. NaCl-Lsg. an. (Med. Klin. 42. 382. Mai 1947.) MASSMANN. 4606

H. Eitel, *Die Kochsalztherapie bei Ileus*. Stellungnahme zu den Arbeiten von SCHNEIDER u. GANGLER (vgl. vorst. Ref.). Nicht isoton. Lsg., sondern ausschließlich hyperton. Lsgg. des Chlors kommt die peristaltikerregende Wrkg. zu. Peristaltica, die in manchen Fällen versagen, werden wieder wirksam, wenn man sie zusammen mit NaCl gibt. Vf. wendet 20 cm³ einer 10—20%ig. NaCl-Lsg., die mit 1 cm³ Prostigmin vermischt ist, i. v. an. Er lehnt beim mechan. Ileus NaCl-Gaben vor der Operation ab, um durch die Krampfperistaltik keine Perforation zu bekommen. (Med. Klin. 43. 583—85. Okt. 1948. Aalen, Kreiskrankenhaus.) MASSMANN. 4606

C. Plotka, *Der Einfluß von Kalium auf den isolierten Darm*. Bei der Einw. von K auf den isolierten Darm zeigen sich zwei Wrkg.-Mechanismen. Bei schwachen Dosen (1:6400) tritt eine durch *Atropin* (I) u. *Cholinesterase* (II) gehemmte Wrkg. ein u. so ein Auftreten freien *Acetylcholins*. Bei größeren Dosen (1:2200) tritt eine eigene stimulierende Rk., die durch I u. II nicht beeinflußt wird, auf. (C. R. Séances Soc. Biol. Filiales 141. 1026—29. Okt. 1947. Paris, Serv. sci. Roussel.) BAERTICH. 4606

W. F. Floyd, *Die Wirkung von isotonischer Kaliumchloridlösung auf das Elektrokardiogramm beim Frosch*. (Vgl. C. 1949. E. 5060.) Isoton. KCl-Lsg., in den Ventrikel appliziert, führt beim EKG zu ähnlichen Erscheinungen wie beim Säugetier-Dextro- u. Laevokardiogramm. KCl-Lsg., in den linken Ventrikel appliziert, führt zu einem Dextrokardiogramm u. umkehrt. Vom elektr. Standpunkt aus kann jeder Ventrikel des Säugetierherzens als ventriculäre Halbschale betrachtet werden. (J. Physiology 106. 35 P. 15/10. 1947. London, Middlesex Hosp., Med. School.) KUNZMANN. 4606

W. Hadorn, *Über Versuche mit intraarterieller Calciumtherapie, mit besonderer Berücksichtigung der arteriellen Durchblutungsstörungen*. Vf. untersucht den Einfl. der intraarteriellen Ca-Therapie auf die Ergometerwerte. Die Therapie ist für die mit *Claudicatio intermittens* verbundene obliterierende Arterienerkrankung geeignet. Zur Verwendung gelangt *Calcium „Sandoz“*. Ferner wurde die Beeinflussung der intraarteriellen Ca-Therapie auf die Hauttemp. u. Capillarresistenz u. Histaminquaddeln geprüft. Während die Capillarresistenz nicht wesentlich beeinflußt wird, wurde günstiger Einfl. auf Entzündungen u. Quaddeln beobachtet. (Schweiz. med. Wschr. 77. 69—72. 11/1. 1947. Bern, Univ., Med. Poliklinik.) KUNZMANN. 4606

H. W. Elliott und J. M. Crismon, *Gesteigerte Empfindlichkeit von unterkühlten Ratten gegen Kalium-Injektionen und der Einfluß von Calcium, Digitalis und Glucose auf das Überleben*. Der Ca- u. K-Spiegel von unterkühlten Ratten zeigte ein kleines, aber statist. erkennbares Ansteigen. Plasmaproben, die bei einer Körpertemp. von 25° entnommen wurden, zeigten 1,84 Milliäquivalent/Liter mehr K u. 0,68 Milliäquivalent/Liter mehr Ca als bei n. temperierten Tieren. Das Ca/K-Verhältnis sank durch die Abkühlung von 1,46 auf 1,08 bei den unterkühlten Tieren. Intravenöse Injektion von KCl in Mengen, die bei n. Tieren zu vorübergehenden Änderungen im EKG führen, erzeugen bei unterkühlten Tieren eine gefährliche K-Vergiftung. Injektionen von *CaCl₂*, *Oubain* u. große orale Gaben von *Glucose* scheinen die letale Temp. von unterkühlten Ratten herabzusetzen u. die Tiere gegen gefährliche Dosen von KCl bei niedriger Körpertemp. zu schützen. (Amer. J. Physiol. 151. 366—72. 1/12. 1947. Stanford, Calif., Univ., School of Med., Dep. of Physiol.) KUNZMANN. 4606

V. P. Whittaker, *Experimentaluntersuchung über die „Ring-Hypothese“ der Arsenvergiftung*. Es wurden synthetisiert: Dithiole (I): 1.4-Butandithiol, 1.6-Hexandithiol, 1.7-Heptandithiol, 1.8-Octandithiol, 1.9-Nonandithiol, 1.10-Decandithiol, 1.11-Undecandithiol, 1.12-Dodecandithiol u. Monothiole (II): n-Hexandithiol, 2-Äthyl-n-hexandithiol. Experimentell wurde das Pyruvat oxydierende Syst. als Test für die Wirksamkeit von I u. II in Form des zerkleinerten Taubengehirns verwendet. Die Aktivität von I ist höher als die von II. I bilden cycl. Thioarsenite, II offene Ketten. (Biochem. J. 41. 56. 1947. Oxford, Dep. of Biochem.) LÜPNITZ. 4606

Theodore Koppanyi und Frederick Sperling, *Nach gemeinsamer Verabreichung von Natriumarsenit und 2.3-Dimercaptopropanol (BAL) auftretende Wirkungen auf das zentrale und autonome Nervensystem*. Kaninchen, die intramuskulär BAL (I) u. anschließend intravenös Na-Arsenit (II) erhalten, zeigen sofort eine Rk., die sich in Schreien, Unruhe, Konstriktion der Pupillen, Speichelsekretion, Tränen, Bradycardie, Rötung der Lider usw. äußert. Die gleiche Rk. erfolgt bei umgekehrter Anwendung von II u. I sowie unter Pentobarbitalnarkose. Bradycardie, Speichelabsonderung, Schweiß- u. Tränenbildg., nicht jedoch die Pupillenverengung, werden durch *Atropin* verhindert. Hunde u. Katzen zeigen nach I u. II keine Pupillenverengung, sondern Urinieren u. Defäkation. Die Erscheinungen sind von relativ kurzer Dauer u. führen nicht zum Tod der Tiere. Der aus I u. II in vitro hergestellte *Dithioarsenitkomplex* (III) ruft bei intravenöser Injektion nicht die genannten charakterist. Rkk. hervor. *Arsenate*, *Arsphenamine* u. *Hg-Verbb.* lösen nach I nicht die charakterist. zentralen u. peripheren Effekte aus. Die starke Rk. nach I u. II beruht vielleicht auf Bldg. einer Zwischenverb., die dann in III übergeht, oder auf der Mobilisierung von Substanzen (Neurohormone?), die zentrale Erregung u. Parasympathicusreizung hervorrufen. (J. Pharmacol. exp. Therapeut. 89. 350—55. April 1947. Georgetown, Univ., School of Med., Dep. of Pharmacol. and Materia Medica.) K. MAIER. 4606

M. Lourau, *Der antiperniciöse Faktor bei der Bleivergiftung*. Die an Kaninchen durchgeführten Verss. ergaben, daß die akt. Substanzen bei Pb-Vergiftungen die Eigg. eines antiperniciösen Faktors (I) besitzen. Es wird eine quantitative Meth. zur Best. von I beschrieben. Vff. zeigen, daß die bei Pb-Vergiftung auftretende Anämie der prim. perniziösen Anämie von BIERMER ähnelt u. ebenfalls unter dem Einfl. von in Leber- u. Magen-Extrakten enthaltenen Substanzen zurückgeht. Letztere unterscheiden sich in ihren chem. Eigg. u. in ihrer Wirksamkeit nicht von denen in der BIERMER-Anämie wirksamen. Beide Krankheitsbilder werden durch einen Mangel an den gleichen Faktoren in Leber u. Magenschleimhaut verursacht. (Bull. Soc. Chim. biol. 29. 34—43. Jan./März 1947. Paris, Inst. Biol. Physico-Chim.) EBEN. 4606

Roger M. Reinecke, Guilford G. Rudolph und Melvin J. Bryson, *Wirkung der Harnleiterligation, des Phloridizins und Quecksilber(I)chlorids auf die glucogene Funktion der Niere*. Harnleiterunterbindung u. *Phloridzinisation* (50 mg) hindert die Niere nicht, eine Blutzuckerquelle bei eingeweidelosen Ratten zu sein. $HgCl_2$ -Gaben (20 mg/kg einer Lsg. 1:1000) führen zur raschen Hypoglykämie in den Präparaten. (Amer. J. Physiol. 151. 198—201. 1/11. 1947. Salt Lake City, Utah, Univ., Dep. of Biol. Chem.) KUNZMANN. 4606

Charles T. Olcott und Walter F. Riker, *Experimentell erzeugte Argyrose*. 2. Mitt. *Die Behandlung von Ratten, die Silber erhalten haben, mit 2.3-Dimercaptopropanol (BAL)*. (Vgl. MODELL u. Mitarbeiter, C. 1946. I. 2100.) Vff. geben Ratten 456 bzw. 514 Tage lang statt Trinkwasser eine $AgNO_3$ - (Konz. 1:1000) bzw. $AgCl$ - (Konz. 1:1000) u. $Na_2S_2O_3$ -Lsg. (Konz. 1:300). Die aufgenommene Ag-Menge beträgt 11,6 bzw. 12,9 g. Die Argyrose macht sich durch deutliche Pigmentierung der Augen bemerkbar. Es wird festgestellt, daß eine 18—38 Tage lange Behandlung mit 2.3-Dimercaptopropanol (BAL, I) (alle 2 Tage 0,2 mmol/kg intramuskulär) die Argyrose nicht zum Verschwinden bringt, da in den inneren Organen u. den Augen Ag vorgefunden wird. I mobilisiert daher nicht das in den Geweben als Metall oder Oxyd deponierte Ag. (Science [New York] 105. 67. 17/1. 1947. New York City, Cornell Univ., Med. Coll., Dep. of Pathol. and Pharmacol.) FAHRNLAENDER. 4606

H. Bénard, M. Gajdos-Török und A. Gajdos, *Vergleichende Wirkung von Methionin und Cholin auf die bei der Ratte durch Tetrachlorkohlenstoff hervorgerufene Anämie*. Die antianäm. Wrkg. des Methionins (I) bei der mit CCl_4 vergifteten Ratte beruht nicht auf einer sek. Bldg. von Cholin (II). I hindert die Fettdegeneration der Leber, die in vielen Fällen mit der Anämie verknüpft ist. Die Zahl der roten Blutkörperchen war bei II-Behandlung kaum verändert, der Hämoglobingeh. merkbar, aber nicht stark vermindert. I dagegen verhinderte die Anämie u. ergab einen höheren Hämoglobingeh. als bei den Vergleichstieren. (C. R. Séances Soc. Biol. Filiales 141. 122—23. Febr. 1947.) KUNZMANN. 4607

J. Loiseleur und M. Petit, *Die experimentelle Äthylintoxikation bei der Maus*. Die Maus zeigt außerordentlich gut erkennbare Unterschiede gegenüber 10% A. u. Methanol, wenn diese Alkohol-Mengen zur Nahrung an Stelle von W. verabreicht werden. Während bei A. bereits am 1. Tag ca. $\frac{1}{3}$ der entsprechenden W.-Menge aufgenommen wurde, war bei Methanol der Wert klein, so daß hiermit eine diagnost. Meth. zur Unterscheidung bei Intoxikationen gefunden wurde. (C. R. Séances Soc. Biol. Filiales 141. 568—69. Juni 1947. Inst. Pasteur, Serv. de chim. phys.) BAERTICH. 4607

G. Mouriquand, V. Edél und R. Chighizola, *Alkohol und die chronologische Vestibulärzahl*. An Tauben wird festgestellt, daß die chronolog. Vestibulärzahl zur Feststellung der A.-Wrkg. auf das Nervensyst. durch 98%ig. A. (wie beim Menschen) sehr stark herabgesetzt wird. (C. R. Séances Soc. Biol. Filiales 141. 86—87. Jan. 1947.)

H. P. FIEDLER. 4607

G. Mouriquand, V. Edél und R. Chighizola, *Reiner und verdünnter Alkohol und die chronologische Vestibulärzahl*. (Vgl. vorst. Ref.) Auch verd. A. bewirkt bei Tauben eine Herabsetzung der Vestibulärzahl, nur wird die A.-Wrkg. etwas verzögert. (C. R. Séances Soc. Biol. Filiales 141. 87—88. Jan. 1947.)

H. P. FIEDLER. 4607

O. H. Robertson, Clayton G. Loosli, Theodore T. Puck, Henry Wise, Henry M. Lemon und William Lester jr., *Untersuchungen über die chronische Toxizität von Propylen glykol und Triäthylenglykol an Affen und Ratten bei Dampf-inhalation und peroraler Anwendung*. Umfangreiche Verss. an Affen u. Ratten zeigten, daß auch das monatelange Einatmen von Luft, die Propylen- oder Triäthylenglykol enthält, zu keinerlei krankhaften Veränderungen führt. (J. Pharmacol. exp. Therapeut. 91. 52—76. Sept. 1947.)

WALTER SIMON. 4607

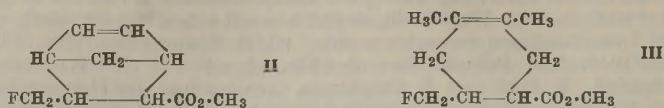
R. A. Peters und R. W. Wakelin, *Beobachtungen über eine Verbindung von Senfgas mit Keratin*. Als Ausgangsprod. für Keratin (I) wird Wolle verwendet. I wird mit Senfgas (II) bei p_H 7,4 eine Std. bei Zimmertemp. behandelt. Durch Porphyrindin-Titration wird festgestellt, daß ca. $\frac{1}{4}$ des verbindungsfähigen II mit den ursprünglich vorhandenen SH-Gruppen eine Verb. eingehen, wie auch durch die neue Silberk. der Vff. (1942 u. 1947) auf II, welches an Thioäther gebunden ist, bestätigt wird. Ungefähr $\frac{1}{3}$ des II verbindet sich in Form eines Halbprod., das langsamer als II hydrolysierbar ist. Nach vollständiger Aceton-Extraktion entsteht ein feines weißes Pulver, das nur noch einen geringfügigen Reizeffekt auf die menschliche Haut hervorruft. An Ratten verfüttert, erweist sich das Prod. als ungiftig. Auch das Succinoxidase-Fermentsyst. des Herzmuskels wird nicht beeinflusst. Die Sauerstoffaufnahme des Pyruvat-Fermentsyst. wird stabilisiert, eine Fähigkeit, die auch reines Keratin zeigt. (Biochem. J. 41. 550—55. 1947. Oxford, Biochem. Inst.)

ARNOLD. 4607

Maynard B. Chenoweth und Ellen F. St. John, *Untersuchungen über die Pharmakologie von Fluoroacetat*. 3. Mitt. *Wirkungen auf das Zentralnervensystem von Hunden und Kaninchen*. (1. vgl. C. 1946. II. 273.) Das Elektroencephalogramm von mit Curare behandelten Hunden, die Fluoroacetat (I) erhalten hatten, ließ deutlich Spitzen u. kuppelartige Erhöhungen erkennen. I wurde in Form des Na-Salzes oder Methylesters angewandt. 6 von 8 Hunden, die intravenös 0,05—1,0 mg I/kg erhalten hatten, zeigten Erscheinungen, die am besten mit dem klin. Bild des Grand mal u. Petit mal verglichen werden können. Intracraniale Injektion von I in Dosen von 41—250% der DL_{50} ergab bei 14 von 16 Hunden ein analoges Bild. Irgend eine Beziehung zwischen wasser- u. fettlös. I, Geschlecht, Alter u. Größe der Versuchstiere im Hinblick auf das Auftreten von Petit mal konnte nicht beobachtet werden. Grand mal trat häufiger bei großen Dosen auf. Kaninchen, die bei intravenöser Applikation keine Konvulsionen zeigen, lassen solche bei intracranialer Injektion (40—80% der intravenösen DL_{50}) erkennen. (J. Pharmacol. exp. Therapeut. 90. 76—82. Mai 1947. Edgewood Arsenal, Md., Headquarters, Army Chem. Corps, Pharmacol. Sect., Med. Res. Labor.). R. KÖNIG. 4607

B. C. Saunders, *Toxische Eigenschaften von ω -Fluorcarbonsäuren und Derivaten*. Im Anschluß an den Bericht über die hohe Giftwrkg. von Fluoressigsäure u. ihren Derivv. (MC COMBIE u. SAUNDERS, C. 1947. 188) werden die Ergebnisse einer Reihe von Arbeiten engl. u. amerikan. Forscher summar. wiedergegeben. So zeigten sich von Derivv. der $FCH_2 \cdot CO_2H$ stark tox. z. B. der β -Fluoräthylester, das Methylamid u. das Anhydrid, ferner auch β -Fluoräthylalkohol u. Fluoroacetaldehyd. Bei den Estern der ω -Fluorcarbonsäuren war eine auffallende Alternanz zu bemerken: $FCH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2R$, nicht giftig; $F[CH_2]_3 \cdot CO_2R$, giftig; $F[CH_2]_4 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$, nicht giftig; $R[CH_2]_5 \cdot CO_2R$ ($R = C_2H_5$ u. $\cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot F$), giftig; $F[CH_2]_7 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$, giftig; $F[CH_2]_9 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$, giftig; $F[CH_2]_{10} \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$, nicht giftig; $F[CH_2]_{11} \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$, giftig. Als nicht giftig erwiesen sich, wie nach der Theorie der β -Oxydation der Fettsäuren im Organismus infolge der blockierten β -Stellung zu erwarten, der 3-Fluor-2,2-dimethylbuttersäureäthylester wie der durch eine DIELS-ALDER-Kondensation von Cyclopentadien u. 3-Fluorcrotonsäuremethylester,

FCH₂·CH:CH·CO₂·CH₃ (I), hergestellte *Methylester* II (während I sich als sehr giftig herausgestellt hatte) u. der aus 2,3-Dimethylbutadien u. I gewonnene *Methylester* III. Ohne tox. Wrkg. waren auch die *Dihydroprodd.* von II u. III sowie die das C-Skelett der



stark giftigen 5-Fluorhexansäure enthaltende, aus 4-Fluorbenzylchlorid synthetisierte 4-Fluorphenyllessigsäure. — Das Phänomen der abwechselnden Toxizitäten u. der mögliche Zusammenhang mit dem β -Oxydationsprozeß befinden sich in Unters. an folgenden, im allg. durch Cyanäthylierung des betreffenden fluorierten Alkohols dargestellten Verbb., die an geeigneten Stellen der Kette der ω -Fluorcarbonsäuren ein Hetero-O-Atom tragen: FCH₂·CH₂·O·CH₂·CH₂·CO₂H, die für Mäuse bedeutend weniger giftig ist als F[CH₂]₅·CO₂H, F[CH₂]₃·O·[CH₂]₂·CN, F[CH₂]₃·O·[CH₂]₂·CO₂H, F[CH₂]₃·O·[CH₂]₂·COCl, F[CH₂]₃·O·[CH₂]₃·CO₂·C₂H₅, F[CH₂]₂·O·[CH₂]₂·COCl u. F[CH₂]₂·O·[CH₂]₃·CO₂·C₂H₅. (Nature [London] 160. 179—81. 9/8. 1947. Cambridge, Univ.)

BEHRLE. 4607

Henry W. Elliott, Helen M. Kipple und Victor E. Hall, *Die Wirkung von Natriumcaprylat auf die Auswurfleistung des isolierten Froschherzens. Natriumcaprylat* erzeugte, zur RINGER-Glucose in mol. Konz. zwischen 0,000625 u. 0,025 zugesetzt, eine Steigerung des Schlagvol. des isolierten Froschherzens bei konstantem Venendruck u. peripherem Widerstand, wobei die Kontraktilität des Myocards verbessert wird. Da dieser Effekt am erschlafften u. geschwächten Herzen sogar noch deutlicher ist, wird hierin eine bes. Ähnlichkeit mit dem Digitaliseffekt offenbar. (J. Pharmacol. exp. Therapeut. 89. 14—17. Jan. 1947. Stanford, Univ., School of Med., Dep. of Physiol.)

JORDAN. 4607

R. Moricard und S. Gothié, *Histologische Untersuchung der durch Natronseifen bei den Pleurodelen erhaltenen Evokationswirkungen.* Na-Oleat u. Linoleat werden in Konz. von 10—15% jungen Pleurodelengastrula injiziert. Die Embryonen zeigen in 25% der Fälle Entw.-Anomalien, die in mehr oder weniger erhöhten Beulen bestehen u. denen stets eine Pigmentmobilisierung vorausgeht. Erhöht man den p_H-Wert der Seife über 11, so steigt die Zahl der Evokationen auf 60% der behandelten Eier. In allen Fällen sind die Zellen von einem extracellulären Pigmentstoff umgeben. Die Umwandlungen werden im einzelnen beschrieben. Es gibt einen stark tensioakt. Stoff, der mit der Umhüllungsschicht des Eies in Beziehung zu stehen scheint. Die Injektion alkal. tensioakt. Stoffe kann eine von einer Ventralevokation gefolgte Pigmentmobilisierung auslösen. (C. R. Séances Soc. Biol. Filiales 141. 283—84. März 1947. École des Hautes Études, Clin. gynécolog., Labor. d'Hormonol.)

WESLY. 4607

Nadine Dobrovolskaia-Zavadskaia und Vladimir Momsikoff, *Die Wirkung von Natrium- und Calciumlactat bei der Maus und der Vergleich dieser mit den Pyruvatsalzen.* Die Injektion von Na- oder Ca-Lactat bewirkt bei Mäusen Ataxie, Katalapsie, Atemstörungen ohne Dyspnoe u. fortschreitende Unbeweglichkeit der Tiere. Es kam jedoch nicht zum Auftreten von Krämpfen, wie das durch die Pyruvate regelmäßig der Fall war. (C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 224. 1658—60. 9/6. 1947.) KIMMERLE. 4607

Torsten Gordh und Bo Norberg, *Untersuchungen über die Sauerstoffbehandlung in Verbindung mit experimenteller Blausäurevergiftung.* Kaninchen werden durch Inhalation von HCN vergiftet. Als Indicator des Zustandes ante mortem werden Zeichen von Herzschwäche benutzt. Die Beatmung mit reinem O₂ erwies sich in diesem Stadium als lebensrettend. Durch diese Verss. wird die frühere Behauptung belegt, daß HCN das Atmungszentrum angreift, wodurch es sekundär zu einer Anoxie mit tödlichem Ausgang kommt. Daher ist eine O₂-Behandlung durchgreifender als ein Verss., das HCN zu entgiften. (Acta physiol. scand. 13. 26—34. 15/2. 1947. Stockholm, Res. Inst. of the Mat. Defence, 1. Dep.)

KIMMERLE. 4607

Robert D. Boche, H. D. Bruner, Timothy R. Talbot jr., Miles D. McCarthy und Mary H. Gibbon, *Untersuchungen über experimentelle Phosgenvergiftung.* 4. Mitt. *Die Wirkung von Druckatmung auf das Lungenödem von Phosgenvergiftung.* Durch O₂-Druckatmung konnte bei experimentell mit Phosgen vergifteten Hunden keine günstige Beeinflussung der Entwicklung von Lungenödemen, der Mortalität u. der Hämatokrit-Werte festgestellt werden. In einigen Gruppen zeigte sich sogar nach Druckatmung eine höhere Sterblichkeit als bei unbehandelten Kontrolltieren. (Amer. J. med. Sci. 214.

612—16. Dez. 1947. Philadelphia, Pa., Univ. of Pennsylvania, Schools of Med., Harrison Dep. of Surg. Res.) KRUSEN. 4607

Z. M. Bacq, R. Charlier und E. Philippot, *Die Wirkung von Dichloräthylmethylaminhydrochlorid auf die Atmung und den Kreislauf des Hundes*. Als blasenziehende Mittel kommen in der Humanmedizin gewisse Substanzen zur Anwendung, deren Wrkg.-Weise auf Atmung u. Kreislauf kaum untersucht sind. Vff. führen Verss. mit Dichloräthylmethylaminhydrochlorid (I) an Hunden durch u. injizieren in wechselnden Dosen von 0,1 bis 0,3 mg I/kg, wobei eine Überbelastung des Respirationsapp. sowie eine ausgeprägte Vermehrung der Stoffwechselfätigkeit auftritt. Es tritt keine Änderung in der Herzstätigkeit sowie im arteriellen Druck, weder im Vorhof, noch in der rechten Herzkammer, auf. Die Menge an aufgenommenem O₂ stieg von 25 auf 60%. (C. R. Séances Soc. Biol. Filiales 141. 960—61. Sept. 1947. Liège, Univ., Labor. de Pathol.) BAERTICH. 4607

F. Bergel, *Pharmakologische Eigenschaften von l- und d-Aminosäuren und ihrer Derivate*. Einfache d- u. l-Aminosäuren besitzen keine charakterist. pharmacodyn. Wirkung. Letztere tritt erst mit mehr komplexen Substanzen wie Halogen- u. Polypeptidverb. auf. Auf die Möglichkeit der Abhängigkeit der Wirksamkeit hochpolymerer Stoffe von ihrer räumlichen Konfiguration u. der damit in Zusammenhang stehenden opt. Eigg. wird hingewiesen. Aminosäurederiv. mit ähnlichem Aufbau, aber Unterschieden in ihrem opt. akt. Anteil, können sehr verschied. wirken. (Biochem. J. 41. XXXVI. 1947.) KUNZMANN. 4607

H. Bénard, A. Gajdos, M. Gajdos-Török und M. Polonovski, *Die Rolle des Methioninsulfoxydes während des Heilungsprozesses von toxischen Anämien bei der Ratte*. Der Übergang der Gruppierung S—CH₃ bei Oxydation geht aller Wahrscheinlichkeit über die Stufen SO—CH₃, —SO₃H bis zur Bldg. der Sulfate. Nach den Unterss. der Vff. spielt das *Methioninsulfoxyd* bei den Erscheinungen der Hämatoepoese nach Toxikationen mit *Tetra-* u. *Hydroxylamin* eine wichtige Rolle, wobei noch nicht entschieden ist, ob die Wrkg. dem *Methionin* oder seinem *Sulfoxyd* zukommt. (C. R. Séances Soc. Biol. Filiales 141. 713—15. Juli 1947.) BAERTICH. 4607

M. de G. Gribble, R. A. Peters und R. W. Wakelin, *Weitere Untersuchungen über die Wirkung von Methionin auf den Stickstoffverlust nach Verbrennungen*. Vff. konnten die Angaben von CROFT u. PETERS (Lancet 1. [1945.] 266), daß *Methioninzulagen* von 1% zur Nahrung den N-Verlust im Urin nach Verbrennungen herabsetzen, bei erneuter Nachprüfung nicht bestätigen. (J. Physiology 106. 36 P.—37 P. 15/10. 1947. Oxford, Dep. of Biochem.) FUHRMANN. 4607

Walter C. Randall, Isabel Dougherty und Ronald Deering, *Schweißspuren auf der Haut nach Mecholylinjektionen*. Der Schweißausbruch nach intradermalen u. intracutanen Injektionen von *Mecholyl* (I) (Acetyl-β-methylcholinchlorid) wurde mit der Jodstärkepapiertest. getestet. Die charakterist. Spuren nach I-Injektionen führen zu der Annahme, daß die Hautlymphkanäle beim Transport von I mitwirken, da die Spuren central ausgehend den Lymphwegen folgen. Eine Nervenmitwrkg. wird verneint. (Amer. J. Physiol. 151. 576—80. 1/12. 1947. St. Louis, St. Louis Univ., School of Med., Dep. of Physiol.) KUNZMANN. 4607

A. Fabre, *Der Umsatz von cyclischen Kohlenwasserstoffen. Untersuchung über Oxydation und Abbau im Organismus. Anwendung bei Organbrei und bei hepatektomierten Ratten*. Unterss. über den Verbleib von Bzl. u. Toluol im Körper von Ratten. (Bull. Soc. Chim. biol. 29. 318—21. Jan./März 1947.) LÜPNITZ. 4607

A. Fabre, *Die Veränderung der Beziehung gebundener S/Gesamt-S im Verlaufe der chronischen Intoxikation mit Benzol und Toluol*. (Vgl. vorst. Ref.) (Bull. Soc. Chim. biol. 29. 322—25. Jan./März 1947.) LÜPNITZ. 4607

J. Lecomte, *Einfluß des Ephedrins auf die Ausscheidung von Phenolderivaten*. Ausscheidung freier (I) u. konjugierter (II) Phenols wurde beim Kaninchen verfolgt. Während die I-Ausscheidung nicht statist. signifikant verändert wird, läßt sich bei Jungtieren oder unter *Sulfaganidin* eine erhebliche Red. der II-Ausscheidung feststellen. Gabe von je 100 mg *Ephedrin* subcutan an zwei folgenden Tagen führt zu einer laufenden Vermehrung der II-Ausscheidung. Etwa 1% des Amins dürfte als *Phenol* u. ca. 2% unverändert ausgeschieden werden. (Arch. int. Physiol. 55. 163—69. Dez. 1947. Lüttich, Univ., Labor. de Pathol. et Thérap. gén.) JUNG. 4607

Jakob A. Stekol, *Untersuchungen über die Mercaptursäuresynthese bei Tieren*. 15. Mitt. Über den Mechanismus der Wachstumshemmung von Ratten mit Benzylchlorid. (14. vgl. C. 1946. II. 2317; 13. vgl. C. 1946. II. 1506.) Junge männliche Albinoratten erhielten ad libitum W. u. eine Grunddiät aus 10% Casein, 15% Rohrzucker, 5% Maisstärke, 5% Hefepulver, 10 bzw. 4% anorgan. Salzen, 10% Schweineschmalz u. 5% Dorschleberöl; sie gewährleistete n. Wachstum. Es wurde untersucht, ob ein

Zusatz von 0,5% der Gesamtdiät von *Benzylchlorid* (I) oder seiner möglichen Stoffwechselfrodd. wie 1,0% *Benzoessäure*, 1% *Benzoylchlorid*, 1% *S-Benzyl-L-Cystein* oder seines Ausscheidungsprod. 1% *N-Acetyl-S-benzyl-L-cystein* (II) die Gewichtszunahme beeinflussen. Die Tiere wurden 7 bis 65 Tage in Einzelkäfigen beobachtet. Nur I zeigte ein Wachstumshemmung; seine Verträglichkeit ist aber sehr beschränkt, so daß Verss. mit 1% I nicht durchzuführen waren. Keine der anderen Verbb. hemmte das Wachstum. — Die Wachstumshemmung von I konnte durch gleichzeitige Verabreichung von 0,4% *L-Cystein*, 0,5% *D,L-Methionin* u. 0,5% *D,L-Homocystin*, aber nicht durch 0,4% *D-Cystein* oder 0,4% *Taurin* aufgehoben werden. — Die Umwandlung von I in II ist also als eine echte Entgiftungsreakt. aufzufassen. (J. Biol. Chemistry 167. 637—43. 1947. New York, Fordham Univ., Dep. Chem., und Nashville, Vanderbilt Univ., School of Med., Dep. of Biochem.) KLINGMÜLLER. 4607

J.-E. Galimard, *Salicylat und Polyvinylpyrrolidon*. Zusätze von 20% *Polyvinylpyrrolidon* (I) zur üblichen hyperten. Substanzlsg. zeigen nur eine geringe Zunahme der *Salicylämie*, die im Höchstfalle 20% bei täglicher Injektion von ca. 6 g I beträgt. Die *Salicylsäurewrkg.* wird also durch diesen Zusatz ohne wesentliche Erhöhung der zu injizierenden Fl.-Menge nicht verstärkt. (Ann. pharmac. franç. 5. 429—35. Juli/Aug. 1947. Versailles, Centre de Cardiol.-Rhumatol.) H. P. FIEDLER. 4607

Roger Crismer, *Beitrag zur Untersuchung der pharmakodynamischen Wirkung von β -[4-Oxy-3,5-dijodphenyl]- α -phenylpropionsäure*. Die Substanz wirkt zusammen mit den Gallensalzen, die das Eindringen in die Darmschleimhaut erleichtern, auf die Absorption der Fette ein. — 40 Literaturnachweise. (Bull. Soc. Chim. biol. 29. 285—302. Jan./März 1947. Liège, Univ., Inst. de Clin. et de Policlin. Méd.) LÜPNITZ. 4607

Erik Mossesson, Bo Norberg, Hugo Rosenquist und Fredrik Wahlgren, *Über die toxische Wirkung der Gerbsäure im Hinblick auf die Behandlung von Brandwunden*. Vff. berichten über Tierverss., welche die angeblich tox. Wrkg. von Gerbsäure (I) auf die Leber klären sollen. Bei Injektion von I (bis zu 2,25 g/kg) bildeten sich typ. Lebernekrosen. Verss., Leberschäden durch Behandlung von Brandwunden mit I zu setzen, wurden nicht durchgeführt, jedoch wird von dieser Behandlung abgeraten. Für die Best. von I im Blutplasma wurde eine Mikrometh. ausgearbeitet (Photometr. Best. der mit $As_2O_5 + NaWO_4 + HCl$ erzielten Blaufärbung nach KÜNTZEL). (Acta physiol. scand. 14. 144—57. 30/9. 1947. Karolinska Inst., Chem. Inst., Surg. Dep. of St. Görans Hosp. u. Söder Hosp., Pathol. Dep.) GOEBEL. 4607

L. Buchel, Denyse Kohler und Jeanne Lévy, *Beziehung zwischen chemischer Konstitution und pharmakodynamischer Wirkung. Bildung antagonistisch wirkender Substanzen durch Verdoppelung des Moleküls*. Die Verdoppelung des Mol. von *p-Methylphenoxy-1-amino-2-äthan* (I) zeigt bei gleicher Dosierung eine dem I antagonist. Wrkg. auf das autonome Nervensystem. Die ätherartig gebundene Phenoxygruppe in I zeigt erst bei subtox. Dosen adrenolyt. Eigg., bei geringeren treten sie nicht in Erscheinung. Sek. u. tert. Amine dieser Körperklasse (II) hatten die sympathicomimet. Eigg. von I nicht. Nur das *p-Methylphenoxy-2-äthanolamino-2-äthan* macht eine Verengung der Nierengefäße. Die adrenolyt. Eigg. von II sind gering, mit Ausnahme von [*p-Methylphenoxy-1-äthyl*]-methylamin. (Bull. Soc. Chim. biol. 29. 788—98. Juli/Sept. 1947. Paris, Fac. de Méd., Inst. Fournier.) KERSTEIN. 4607

Daniel Bovet und Albert Funke, *Pharmacodynamische Eigenschaften der N-Benzyl-äthylendiamine und der N-Phenyläthyläthylendiamine*. Beim Vgl. der Eigg. von *N-Phenyläthyläthylendiamin* u. *N-(p-Oxyphenyläthyl)-äthylendiamin* mit der von *Phenyläthylamin* u. *Tyramin* zeigte sich, daß der Ersatz der Aminogruppe durch die Gruppe $-NH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH_2$ (I) zum Verlust der sympathicomimet. Wrkg. führt. Bei *Benzylamin* dagegen führt der Austausch der NH_2 -Gruppe gegen I zu einer Steigerung der Wirkung. (C. R. Séances Soc. Biol. Filiales 141. 325—26. April 1947. Paris, Inst. Pasteur, Labor. de chim. thérap.) KUNZMANN. 4607

David Lester und Leon A. Greenberg (unter techn. Mitarbeit von **Richard P. Carroll**), *Der Abbau von Acetanilid und anderer Anilinderivate*. 2. Mitt. *Hauptsächliche Abbauprodukte von Acetanilid im Blut*. (1. vgl. C. 1946. II. 1236.) *Acetanilid* (I) wurde oral in Dosen von 0,975 g zwei gesunden Männern verabreicht. Die hauptsächlichsten Abbauprod. von I, die in Blut u. Plasma erscheinen, sind *N-Acetyl-p-aminophenol* (II) u. die entsprechenden Oxyverbindungen (III). Die Ausscheidung von II im Urin erfolgt langsam, die der III rasch. Freies Anilin u. *p-Aminophenol* wurden nicht in größerer Menge gefunden. I u. II dringen in die Erythrocyten ein u. scheinen sich dort anzureichern. Die III zeigen dieses Verh. nicht. Die nach Verabreichung von I auftretende Methämoglobinämie scheint nicht mit I u. den im Blut vorhandenen Abbauprod. zusammenzuhängen. Die zur analyt. Best. der letzteren angewandten Methoden werden beschrieben, die Ergebnisse der Unterss. in 2 Tabellen zusammen-

gefaßt. (J. Pharmacol. exp. Therapeut. 90. 68—75. Mai 1947. Yale Univ., Labor. of Appl. Physiol.)

R. KÖNIG. 4607

Evan W. McChesney, *3'.5'-Dibromsulphanilamid: Toxizität, Absorption und Umwandlung im Organismus*. 3'.5'-Dibromsulphanilamid (I) ist in W. wenig lösl. (ca. 0,4 mg bei 22°, 1,3 mg bei 37° in 100 cm³ dest. W.; 9,5 mg bei 37° in 2%ig. wss. NaHCO₃; 3,4 mg bei 22° in 0,05 mol. Phosphatpuffer, p_H 8). Die akute Toxizität betrug bei weißen Mäusen oral DL₅₀ 3,2 ± 0,3 u. ca. 7 g/kg, subcutan (Na-Salz) 2,5 ± 0,35 g/kg. Kaninchen vertrugen 250 mg/kg/Tag 3 Tage lang ohne sichtbare Vergiftungserscheinungen. Infolge der geringen Löslichkeit wird I nicht gut resorbiert: Albinoratte, oral 250 mg/kg, freies Blut-I maximal 7,6 ± 0,3 mg-%; Hund, 60 mg/kg, freies I maximal 4,2 ± 1,5, gebundenes I 1,7 ± 1,2; Mensch, 4 g, freies I maximal 1,8, gebundenes 5,8. Beim Menschen erfolgt vor der I-Ausscheidung grobenteils Bindung an einen Kohlenhydratrest in N₁₄-Stellung. Die Isolierung des I-Paarlings (II) erfolgte durch Extraktion des Urins bei p_H 2 mit Ae., Extraktion des Ae. mit Phosphatpuffer, Extraktion der wss. Phase bei p_H 2,5 mit Chlf., dann mit Ae., Fälln des eingeengten Ae.-Auszugs mit Benzylamin, Lösen des Nd. in wenig CH₃OH, Zusatz von Chlf., dann von Ae. bis zur Trübung, Krist. in der Kälte, Umkryst. aus CH₃OH + Chlf. + Ae.; II-Benzylaminsalz, C₂₅H₃₁O₉N₃SBr₂, F. 185—186° (Zers.), [α]_D²² —57° (Methanol). Für den Kohlenhydratrest ergibt sich eine Zus. von C₆H₁₄O₈ (einschl. 1 Hydrolyse-H₂O) oder C₆H₁₂O₇. Er enthält eine saure Gruppe, anscheinend eine COOH- u. 4 OH-Gruppen. II wirkt stark reduzierend u. besitzt keine merklich antibakterielle Wrkg. mehr. Bei der Oxydation von II mit ammoniakal. Ag, Hypojodit, Perjodsäure oder alkal. Ferricyanid entstehen gefärbte Prodd., die auf eine cycl. Umlagerung hindeuten. II stellt anscheinend einen neuen Typ der Konjugation aromat. Aminoverbb. dar. Aus Urin einer Person, die 2 g des I-Dichloranalogen (III) erhalten hatte, wurde eine II ähnliche Verb., C₂₅H₂₇O₉N₃SCl₂, F. 185—186°, isoliert. Nach Abzug von III u. Benzylamin ergibt sich für den Rest die Zus. C₆H₁₀O₈ oder C₆H₈O₇. (J. Pharmacol. exp. Therapeut. 89. 368—78. April 1947. Rensselaer, N. Y., Sterling-Winthrop Res. Inst.)

K. MAIER. 4607

R. Fabre, M.-T. Régnier und E. Grasset, *Relative Bedeutung der Blut- und Lymphbahnen für die Absorption medizinischer und toxischer Substanzen*. 5 g p-Aminophenylsulfamid (I) wurden einem Hunde in Kakaobutter rectal gegeben u. zu verschied. Zeiten der I-Geh. im Blut u. im Lymphstrom gemessen. Im Blut erscheint I nach 8 Min., im Chylus nach 28 Minuten. Nach 3 Stunden ist in beiden Bahnen ein Maximum erreicht. 5 g I, pulv. peritoneal dem Hunde gegeben, erscheinen schnell im Blut. In den untersuchten Organen wurde die geringste Menge (1,7 mg%) im Pankreas, die höchste in den Nebennieren mit 10,1 mg% gefunden. Peritoneal gegebenes I verteilt sich im ganz n Organismus. (Bull. Acad. nat. Méd. 131 ([3] 111). 254—58. 22/4. 1947.)

KUNZMANN. 4607

R. Fabre, *Relative Bedeutung der Blut- und Lymphbahnen für die Absorption der Medikamente*. (Vgl. vorst. Ref.) Der Geh. des Blutes u. des Chylus von Hunden an p-Aminophenylamin (I) wurde nach stomacher u. rectaler Verabreichung von I nach verschied. Zeiten geprüft. Im ersten Fall tritt im Blut nach 15, im Chylus nach 52 Min. ein Maximum auf. Im zweiten Fall tritt im Blut u. Chylus eine allmähliche Steigerung ein, die aber niedrigere Werte erreicht. (Schweiz. med. Wschr. 77. 22—23. 11/1. 1947. Paris, Fac. de Pharm., Labor. de Toxicol.)

KUNZMANN. 4607

G. Guillot-Urbain, *Wirkung des Amphetaminsulfats auf die Arbeitsfähigkeit der Ratte*. Das Amphetaminsulfat (β-Phenylisopropylamin; Benzedrin bzw. Ortedrin) erhöht bei der Ratte nach subcutaner Injektion von 30 mg/kg zwar die Laufgeschwindigkeit u. regt im Hunger nach vollständiger Ermüdung die Arbeitsleistung wieder an, bewirkt aber keine absolute Steigerung der Arbeitsfähigkeit. Da die Wrkg. nur in situ u. nicht am ausgeschnittenen Gastrocnemius auftritt, wirkt das Amphetamin ausschließlich zentral. (J. de Physiol. 39. 373—80. 1947. Paris, Fac. de Méd., Labor. Physiol.)

LOHMANN. 4607

S. C. Harris, L. M. Searle und A. C. Ivy, *Die Ausscheidung von Amphetamin*. Vff. geben 10 gesunden Personen 56 Tage lang täglich 30 mg dl-Amphetamin (= Benzedrin, I) bzw. 15 mg d-Amphetamin (= Dexedrin, II) u. stellen fest, daß die mit dem Urin ausgeschiedene I- u. II-Menge im wesentlichen konstant bleibt. Die Ergebnisse zeigen, daß I u. II keine diuret. Wrkg. besitzen. Die Ausscheidung dieser Verb. ist außerdem unabhängig von der Urinmenge. Ferner wird gefunden, daß I u. II den Ascorbinsäure (IH)-Spiegel des Blutes nicht erniedrigen, im Gegensatz zu Verss. mit Hunden, bei denen nach III-Applikation ein Absinken der mit dem Urin ausgeschiedenen I- u. II-Mengen auftrat. (J. Pharmacol. exp. Therapeut. 89. 92—96. Jan. 1947. Chicago, Northwest. Univ., Med. School, Dep. of Physiol.)

FAHRNLAENDER. 4607

Gérard-Lefebvre und P. Campagnie, *Heilung von zwei serösen Apoplexiefällen bei 10 und 11 Monate alten Säuglingen als Folge der Anwendung von Sulfarsenol. Eine biologische und pathologische Untersuchung.* 2 Säuglinge (10 u. 11 Monate alt) erhielten 5 (mg), 10 u. langsam steigend bis 120 Sulfarsenol (S-Verb. des Arsenobenzols). Es traten lebensbedrohende Nebenwrkkg. auf, jedoch konnten die Kinder gerettet werden. Beschreibung der Behandlung, der Entstehung u. der Pathologie der Apoplexie. (Arch. franç. Pédiatrie 4. 466—68. 1947. Lille.) PATZSCH. 4607

O. Garth Fitzhugh und Arthur A. Nelson, *Die chronische orale Toxizität von DDT (2.2-Bis-[p-chlorphenyl-1.1.1-trichloräthan].* Vff. geben Ratten 2 Jahre lang Futter mit Gehh. an 100, 200, 400 u. 800 p. p. m. DDT (I) u. stellen schwere Leberschädigungen (Hypertrophie der zentralen lobulären Leberzellen mit erhöhter Cytoplasmat. Oxyphilie u. Hyalinisation eines Teiles des Cytoplasmas, verbunden mit Nekrose) sowie schwächere Nekrose der Muskeln der hinteren Extremitäten fest. Die Neigung zur Bldg. von Leberzellentumor zeigt sich erst nach 18 Monate langer Fütterung mit I; außerdem wird dann auch eine Bindegewebsfibrose des Ovars beobachtet. Die Leberschädigungen sind in ihrer Schwere abhängig von den applizierten Dosen I. Ferner zeigt I eine höhere Toxizität für im Wachstum befindliche u. weibliche Ratten. So treten bei letzteren schon durch Konz. von 400—800 p. p. m. I nervöse Symptome, erhöhte Reizbarkeit, Muskelzittern, Wachstumshemmung u. erhöhte Sterblichkeit ein, während die männlichen Tiere gegen I viel widerstandsfähiger sind. Ferner treten tox. Symptome (Muskelzittern) innerhalb 24 Std. auf, wenn man den Tieren das I-haltige Futter (400—800 p. p. m.), das sie längere Zeit hindurch erhalten haben, spontan entzieht. Die Verss. zeigen die hohe Toxizität von I bei länger andauernder regelmäßiger Applikation geringer Mengen. (J. Pharmacol. exp. Therapeut. 89. 18—30. Jan. 1947. Washington, D. C., Federal Security Agency, Food and Drug Admin., Div. of Pharmacol.) FAHRNLAENDER. 4607

André Quevauviller, *Toxizität, hypnotische und antiepileptische Wirkung des Acetophenons. Vergleichsuntersuchung mit Thiethylketonen.* Vf. bestimmt an Mäusen u. Kaninchen die Toxizität, hypnot. u. antiepilept. Wrkg. (bei experimenteller Epilepsie) von Acetophenon (I), 5-Methylacetothienon-(2) (II), 2,5-Dimethylacetothienon-(3) (III) u. einem nicht genau bestimmten Gemisch von Thiethylketonen (IV). Die Stoffe werden in 2—5%ig. neutral-öliger Lsg. injiziert. — Die Toxizität von I (Tod durch Atemlähmung) liegt bei über 700 mg/kg Maus, hypnot. Wrkg. zeigt sich nach Injektion von 400—500 mg/kg. Die Thiophenderiv. II, III u. IV zeigen keine hypnot. Wrkg., die tox. Gaben liegen bei 200 mg/kg. Am Kaninchen sieht man nach I-Gaben Temperatursenkung, Atemverlangsamung, Paraplegie mit Mydriase. II—IV machen nur Temperatursenkung u. Atemverlangsamung von 60 auf 20/Min., wobei II am stärksten wirkt. Auf elektr. erregte Epilepsie am Kaninchen wirkt I deutlich reizmindernd (2 Std. nach Injektion Verdreifachung der reizregenden Voltspannung von 20 auf 60 Volt), während die Thiethylketone selbst bei mittleren tox. Dosen keine antiepilept. Wrkg. erkennen lassen. Der Ersatz des Benzolringes durch Thiophen ergibt demnach bei Steigerung der Giftigkeit ein Verschwinden der hypnot. u. antiepilept. Wirkung. Vf. erklärt dies mit dem Angriff des Thiophenringes auf die untere Stufe des Zentralnervensyst., während der Benzolring zuerst auf die Hirnrinde einwirkt. (Ann. pharmac. franç. 5. 16—20. Jan. 1947. Paris, Fac. de Pharm.) PEUKERT. 4607

Emil Abderhalden und Alexander Parschin, *Weitere Untersuchungen über das Verhalten von Diketopiperazinen im tierischen Organismus.* Verss. an Ratten u. Kaninchen, denen Oxyprolinanhydrid (I), Prolinanhydrid (II), Histidinanhydrid (III), Glycyltyrosinanhydrid (IV), Glycinanhydrid (V) oder DL-Leucylglycinanhydrid (VI) per os oder subcutan eingeführt wurde, sollten darüber entscheiden, ob diese Diketopiperazine im Organismus eine Aufspaltung erleiden. Harn u. Kot wurden polarimet. auf I, II u. III untersucht, V u. VI wurden nach Hydrolyse (InNaOH) nach WILLSTÄTTER sowie nach VAN SLYKE bestimmt, V nach HANKE u. KOESSLER in der Modifikation von MESCHKOWA. Sämtliche Verb. erschienen unverändert im Harn der Versuchstiere. (Z. Vitamin-, Hormon- u. Fermentforsch. [Wien] 1. 21—26. 1/8. 1947. Halle/Saale, Univ., Physiol.-chem. Inst.) LOCH. 4607

Emil Abderhalden, *Beitrag zum Problem der Alloxan-, Alloxantin-, Ninhydrin- und Ninhydrinharnstoffwirkung auf den tierischen Organismus. Anhang: Beobachtung des Auftretens von Homogentisinsäure, p-Oxyphenylbenztrauben- und Xanthurensäure bei Ratten bzw. Mäusen.* Cystein (I) u. (SH) Glutathion schützen bei rechtzeitiger parenteraler Zufuhr vor Alloxan (II)-Wirkung. Aus I u. II entsteht Alloxantin (III). Manche Schädigungen durch II in Geweben beruhen wahrscheinlich auf der Störung des Oxyd-Reduktionssystems. Ascorbinsäure schützt nur ausnahmsweise. Parenterale Zufuhr von III führt zur Zuckerausscheidung. III ist jedoch weniger giftig als II. III geht

im Organismus vermutlich in II über u. ist nicht selbst wirksam, wie es vielleicht auch bei der Dialursäure der Fall ist. Ninhydrin (IV) führt nicht zur Glucosurie, es ist stark toxisch. Die IV-Harnstoffverb. wurde in den geprüften Dosen vertragen, sie wird von Urease nicht angegriffen. Im Laufe der Unterss. an Ratten u. Mäusen wurde vereinzelt das Auftreten von Homogentisinsäure beobachtet. Bei Leberschädigungen wurde die Ausscheidung von p-Oxybrenztraubensäure im Harn festgestellt. Die Bldg. von Xanthurensäure, die nach Eingabe von Pyridoxin verschwand, wurde bei einer Gruppe Ratten unbekannter Herkunft beobachtet. (Z. Vitamin-, Hormon- u. Fermentforsch. [Wien] 1. 241—56. 1947. Zürich, Univ., Physiol.-chem. Insu.)

PATZSCH. 4607

Leon A. Heppel, Virginia T. Porterfield und Evelin G. Peake, *Die lipotrope Aktivität von Coffein, Theobromin und Theophyllin*. Ratten mit niederer Casein- u. hoher Fett-diät unter Weglassung von Cholin erhielten nach mehreren Wochen *Coffein*, *Theophyllin* u. *Theobromin* (0,3—0,6% der Nahrung). Bei der Prüfung der Leber auf fettlös. Substanzen zeigten sich alle 3 Substanzen als lipotrop. (Arch. Biochemistry 15. 439—43. Dez. 1947. Bethesda, Md., Nat. Inst. of Health, Labor. of Phys. Biol.)

KUNZMANN. 4607

Chalmers L. Gemmill, *Einfluß von Coffein- und Theobrominderivaten auf den Sauerstoffverbrauch des Muskels*. Der O₂-Verbrauch von 100 mg Rattendiaphragma wurde in 1,6 cm³ RINGER-Lsg. zusammen mit 0,2 cm³ in 1-Stellung substituierten *Coffein* (I)- oder *Theobromin* (II)-Derivv. in 0,9%ig. NaCl-Lsg. im WARBURG-Gefäß festgestellt. Alle Derivv. steigerten den O₂-Verbrauch: *Methyl-I* 29(%), *Athyl-I* 28, *n-Propyl-I* 27, *n-Butyl-I* 33, *Allyl-I* 41, *Methoxyäthyl-I* 79, *Crotyl-I* 43, *Isoamyl-I* 10, *Methyllyl-I* 23, II 20 u. *Theophyllin* 40. Der in den vorliegenden Unterss. festgestellte O₂-Verbrauch des Rattendiaphragmas liegt jedoch erheblich unter den Werten, die für den Froschmuskel ermittelt wurden. Es ist möglich, daß die Wrkg. von I u. II auf Beeinflussung der Muskelkontraktion beruht, die ihrerseits den O₂-Verbrauch erhöht. (J. Pharmacol. exp. Therapeut. 91. 288—91. Nov. 1947. Charlottesville, Va., Univ. of Virginia, Med. School, Dep. of Pharmacol.)

H. P. FIEDLER. 4607

Chalmers L. Gemmill, *Einfluß von Coffein- und Theobrominderivaten auf die Muskelglykolyse*. In Fortsetzung der im vorst. Ref. beschriebenen Verss., die am isolierten u. zerkleinerten Froschmuskel durchgeführt werden, wird gezeigt, daß Zusatz von *Coffein*- oder *Theobrominderivv.* (vgl. vorst. Ref.) die Glykolyse von Glykogen zu Lactat beeinflußt, u. zwar dahingehend, daß im Syst. Bicarbonat-Glykogen-Muskelbrei I zunächst die Glykolyse fördert, dann jedoch hemmt, ein Vorgang, der bisher nicht erklärt werden kann, er hängt jedoch in etwa mit dem Vorhandensein von Mg- u. Phosphat-Ionen zusammen: Zusatz von MgSO₄ wirkt in Ggw. von I auf die Glykolyse hemmend, Zusatz von Phosphat dagegen fördernd. Best. des anorgan. Phosphats zeigt in Ggw. von I eine wesentliche Zunahme. (J. Pharmacol. exp. Therapeut. 91. 292—97. Nov. 1947.)

H. P. FIEDLER. 4607

R. Goutier, *Die Sensibilisierung gegenüber Kalium durch die Methylxanthine*. (Vgl. C. 1949. E. 3914.) Die Methylxanthine *Coffein*, *Theobromin* u. *Theophyllin* sensibilisieren den isolierten Rectus abdominis von Fröschen unter der Einw. von K-Ionen u. sind daher als echte Veratrin-Stoffe anzusehen. Der Sensibilisierungskoeff. des K bleibt nach Atropinisierung oder Curarisierung des Muskels gleich. Die Sensibilisierung bezieht sich also allein auf die Wrkg. des K u. nicht auf das etwa in Freiheit gesetzte Acetylcholin. (C. R. Séances Soc. Biol. Filiales 141. 535—36. Mai 1947. Liège, Univ., Labor. de Pathol. gén.)

WESLY. 4607

Heinz Fischer, *Über Schädigungen durch Genußgifte in der Schwangerschaft*. Die Feten von Kaninchen sterben ab, wenn die Muttertiere während der Graviddität täglich 100 bis 200 mg *Coffein*/kg mit der Schlundsonde bekommen. Tiere, die vorher durch ein Jahr an Gaben von 100 mg/Tag/kg *Coffein* gewöhnt worden waren, zeigten diese Schädigungen nicht, zeigen sie jedoch dann, wenn in den ersten 3 Schwangerschaftswochen die Dosen auf 200 mg gesteigert werden. Die Placenten der geschädigten Tiere sind kleiner, der Berührungsgürtel zwischen Trophoblast u. Unterbau erweist sich als geschädigt. Trübe Schwellungen des Plasmas, Verwischung der Grenzen zwischen fetalem u. maternem Anteil, Hämolyse des mütterlichen Blutes, schließlich Nekrosen u. degenerative Kernveränderungen lassen sich nachweisen. Blutungen, Schädigungen u. Erweiterungen der fetalen Gefäße u. schließlich Absterben der Früchte vervollständigen das Bild. Als Grund wird aus den anatom. Veränderungen auf eine starke Beeinflussung des Kreislaufes der Feten geschlossen. (Zbl. Gynäkol. 69. 1308—12. 1947. Berlin.)

JUNKMANN. 4607

Fernand Mercier und Jacques Mercier, *Bemerkungen zu der Einwirkung von racemischen Kaliumcamphersulfonaten auf den isolierten Darm*. Eine 5%ig. Lsg. von

K-Camphersulfonat u. eine 1,4%ig. Lsg. von KCl läßt man auf isolierte Darmfragmente von Kaninchen im TYRODESchen Bad einwirken. Das Bad enthält genügend Atropinsulfat, um die Wrkg. einer den K-Salzen vergleichbaren, stimulierenden Eig. einer Acetylcholinosis zu verhindern. Die beiden K-Salze üben eine stimulierende Wrkg. auf die Bewegung des isolierten Darmes aus; es handelt sich also um eine dem K-Ion zukommende Eigenschaft. Die Beobachtungen stimmen mit denen anderer Forscher überein, wonach die die Wrkg. des Acetylcholins auf andere Organe hemmenden Verbb. Atropin, Nicotin u. Curare den Einfl. des K nicht stören. (C. R. Séances Soc. Biol. Filiales 141. 502—05. Mai 1947. Fac. de méd. et pharm., Labor. de pharmacodynamie et matière méd.) WESLY. 4607

C. A. G. Wiersma und William Schallek, *Der Schutz der synaptischen Vererbung gegen die Hemmung durch Nicotin*. Vff. haben die Wrkg. zahlreicher Verbb. auf die synapt. Vererbung bei Flußkrebsen untersucht. Diejenigen Verbb., die in geringer Konz. die Flußkrebs-Synapse gegenüber der Einw. von Nicotin schützen, sind *Anabasin* u. *Nornicotin*. In höheren Konz. wirken A., *Eserin*, keine Wrkg. haben *Acetylcholin*, *Adrenalin*, *Atropin*, *Coramin*, *Pikrotoxin*, *Prostigmin* u. *Strychnin*. (Science [New York] 106. 421. 31/10. 1947. Pasadena, Inst. of Technol., Labor. of the biol. Sci.) BAERTICH. 4607

René Hazard, Jean Cheymol und Alfred Quinquaud, *Novocain und die komplexen, respiratorischen Rhythmen toxischen Ursprungs (Nicotin, Acetylcholin)*. Unterdrückung der Apnoe, Verbleib der polypnoeischen Krise. Nach Intoxikationen mit Nicotin oder Acetylcholin unterdrückt Novocain die Apnoe, läßt aber die polypnoeische Krise bestehen. (C. R. Séances Soc. Biol. Filiales 141. 152—53. Febr. 1947. Fac. de méd. Labor. de pharmacol.) KUNZMANN. 4607

René Hazard, Jean Cheymol und Alfred Quinquaud, *Über den Höchstwert der apnoetischen Wirksamkeit vegetativer Gifte (Ergotamin, Yohimbin, Nicotin, Acetylcholin); Einatmung von reinem Sauerstoff*. Um festzustellen, bei welcher Dosis eines apnoet. Toxins der Höchstwert für die Aufhebung der Atembewegungen eintritt, ob das durch Unterdrückung der pulmonalen Ventilation von den Geweben in das Blut übergehende CO₂ sich anreichert u. sein erhöhter Druck sich der Fortsetzung der Apnoe widersetzt u. ob schließlich eine Neutralisierung der CO₂-Wrkg. durch Darbietung von reinem O₂ u. dadurch eine Verlängerung der Apnoe möglich ist, wird an die Tracheanüle eines mit 0,12 g/kg Chloralose anästhetisierten Hundes ein an eine O₂-Flasche angeschlossenes Ventil angebracht; das Tier erhält in 10 Sek. durch die rechte, renale Vene in die untere Cava Injektionen verschied. vegetativer Gifte. In n. Atmosphäre dauert die durch 3 mg/kg Yohimbin (I) oder 5 mg/kg Acetylcholin (II) hervorgerufene Apnoe 80 Sek.; 1 mg/kg Ergotamin (III) oder 0,1 mg/kg Nicotin (IV) bewirken eine Apnoe von 100 Sek. Dauer. Während der O₂-Verabreichung dauert die durch III u. I ausgelöste Apnoe 4 Min.; IV bewirkt eine 4½ Min., II eine 2 Min. andauernde sek. Apnoe. Auf je 0,1 mg/kg der apnoet. Stoffe bezogen, ergeben sich für die Dauer der Apnoe die Werte: IV 4½ Min., III 12 Sek., I 8 Sek. u. II 2,4 Sekunden. Die Einatmung von reinem O₂ erhöht stets die Hemmung der durch vegetative Gifte bewirkten pulmonalen Ventilation; man kann den Höchstwert ihrer apnoet. Wrkg. unabhängig von der Hyperkapnie bestimmen. (C. R. Séances Soc. Biol. Filiales 141. 370—72. April 1947. Fac. de méd., Labor. de pharmacol.) WESLY. 4607

René Hazard, Jean Cheymol und Alfred Quinquaud, *Der Widerstand des Atemzentrums gegen depressive Gifte (Yohimbin, Ergotamin, Acetylcholin, Nicotin) durch Einatmung von Kohlendioxyd*. (Vgl. vorst. Ref.) Um festzustellen, ob die Einatmung von CO₂ der apnoet. Wrkg. depressiver Gifte so wie des Adrenalins (I) entgegenwirkt, läßt man einen mit 0,12 g Chloralose anästhetisierten Hund eine vorbereitete Mischung von CO₂, O₂ u. N₂ einatmen u. injiziert nach 5 Min. in 10 Sek. das Toxin durch die rechte renale Vene in die untere Vena cava, worauf das Gasmisch noch weitere 5 Min. verabreicht wird. Bei einem CO₂-Geh. von 9% bewirkt I noch eine Apnoe, u. die einer Acetylcholin (II)-Injektion folgenden Störungen ändern sich nicht. 12% CO₂ rufen keine I-Apnoe hervor. Bei höherem Verhältnis werden die einfachen apnoet. Toxine unwirksam (Yohimbin 3 mg/kg; Ergotamin 2 mg/kg). Die durch 5 mg/kg II oder 0,1 mg/kg Nicotin ausgelöste sek. Apnoe wird ebenfalls unterbunden; nur ihre anfängliche apnoet. Wrkg. bleibt in verringertem Maße bestehen. Wenn die eingeatmete Luft einen CO₂-Überschuß enthält, üben die Gifte ihre apnoet. Wirksamkeit nicht mehr aus; die Hyperkapnie wirkt der tox. Depression des Atemzentrums entgegen. (C. R. Séances Soc. Biol. Filiales 141. 372—74. April 1947.) WESLY. 4607

René Hazard, Jean Cheymol und Alfred Quinquaud, *Über die Nichtumkehrbarkeit toxischer, komplexer Apnoeformen (Acetylcholin, Nicotin) durch Adrenalin*. Die einfachen Apnoeformen, die nach Verabreichung von Yohimbin u. Ergotamin auftreten, werden

durch Adrenalin (I) nicht nur verhindert, sondern es wird sogar eine gegenteilige Wrkg. verursacht; I ändert nach Acetylcholin u. Nicotin am Hund in Chloralnarkose auftretende Formen der Apnoe nicht. (C. R. Séances Soc. Biol. Filiales 141. 1000—01. Okt. 1947. Paris, Fac. de méd., Labor. de Pharmacol.) BAERTICH. 4607

René Hazard, Jean Cheymol und Alfred Quinquaud, *Über das Fehlen der reziproken Umkehrbarkeit toxischer Apnoeformen (Yohimbin, Adrenalin) in reiner Sauerstoffatmosphäre.* (Vgl. vorst. Ref.) Während im allg. Yohimbin (I) u. Adrenalin (II) bei Einzelinjektionen in großer Dosis die Erscheinung der Apnoe zeigen, die bei schneller Verabreichung der beiden Substanzen — Reihenfolge ohne Bedeutung — in eine Polypnoe übergeht, ist in einer Atmosphäre reinen Sauerstoffs eine Polypnoe nur bei der Reihenfolge II—I feststellbar, während sich bei Injektion in der Folge I—II eine n. Apnoe einstellt. (C. R. Séances Soc. Biol. Filiales 141. 1001—02. Okt. 1947.)

BAERTICH. 4607

C. Franck, R. Grandpierre und R. Lemaire, *Sparteinsulfatwirkung auf den hypogastrischen Hypertensurreflex.* Der elektr. Reizeffekt am hypogastr. Nerv ist nach intravenöser Injektion von 20 mg Sparteinsulfat (I)/kg beim Hund merkbar geringer, was als ein Beweis für die Wrkg. von I auf das vegetative Nervensystem angesehen wird. (C. R. Séances Soc. Biol. Filiales 141. 179—80. Febr. 1947.) KUNZMANN. 4607

R. Turpin, J. Lefebvre, C. Laroche und J. Lérique, *Das Elektromyogramm der Eserin behandelten Ratte.* Das Elektromyogramm der mit Eserin behandelten Ratte zeichnet sich durch Wellenzüge u. Wellenpaare aus. Die Wellenzüge bestehen aus Serien mit 3—9 Potentialspitzen, mit wachsenden Intervallen. Sie rühren von der Muskelfiberaktivität her. Die Wellenpaare können angesehen werden als ein Wellenzug zweier Elemente. Sie beruhen auf der ton. Aktivität. Die Paare wiederholen sich in regelmäßigen Serien mit Intervallen von 30 bis 120 m/sekunden. Die Amplitude des 1. Elementes eines Paares ist variabel im Laufe einer Serie. Wenn sie stabil ist u. wenn das Intervall zwischen den beiden Elementen kurz ist, erscheint ein drittes Element mit etwas längerem Intervall. Die Analogie der am Eserin-Tier u. bei menschlicher Hyperpnoe beobachteten Wellenpaare führt Vff. zu der Auffassung, daß der gleiche Mechanismus wirksam ist u. läßt sie nach einer evtl. Beteiligung von Cholinesterase suchen. (C. R. Séances Soc. Biol. Filiales 141. 164—65. Febr. 1947. Fac. de méd., Labor. de M. Baudouin.) STUBBE. 4607

P. Ancel, *Über die Hemmung der Entwicklung des Oberkieferfortsatzes durch chemische Substanzen.* In Fortsetzung früherer Unterss. (0,125 mg Eserinsulfat (I) + 0,0166 mg Trypflavin (II) zusammen in 0,1 ml W. gelöst) wurde an Hühnerembryonen (Leghorn-Rasse) eine Mißbildg. erzeugt, die beim Menschen einem „Wolfsrachen“ entspricht. I allein ergibt keine Mißbildg., II allein in einigen Fällen. Es geht daraus hervor, daß II der wesentliche Faktor in dem I + II-Gemisch darstellt. In weiteren Verss. (Variation des I:II-Verhältnisses) wurde dies bestätigt. (C. R. Séances Soc. Biol. Filiales 141. 686—87. Juli 1947.) H. SCHMITZ. 4607

Maurice Bariéty und Denyse Kohler, *Über die schützende Wirkung mehrerer Phenoloxyläther der Aminokohole auf das beim Kaninchen hervorgerufene akute Lungenödem.* Vff. führen an Kaninchen eine intravenöse Injektion einiger Phenoloxyläther der Aminokohole, der Phenylthio-1-äthylamino-2-äthane, des Yohimbins u. Corynanthins in Mengen von 2 bis 25 mg/kg durch u. injizieren anschließend (nach ca. 10 Min.) 1 mg Adrenalin d.ochlorid (I) auf 3 kg Körpergew., das, allein injiziert, ein akutes Lungenödem hervorruft. Von den untersuchten Substanzen sind die prim. Amine (p-Methoxyphenoxy-1-amino-2-äthan, das ortho-Deriv. u. Dimethyl-3.4-phenoxy-1-amino-2-äthan) u. die Aminokohole (p-Methylphenoxy-1-äthanolamino-2-äthan) nicht wirksam, doch verzögern letztere den Eintritt des Todes bis zu 3 Stunden. Eine gegen das durch I erzeugte Lungenödem schützende Wrkg. üben die mit sympatholyt. Wrkgg. ausgetasteten sek. u. tert. Amine, (o-Methylphenoxy-1-äthylidiamin, das m- u. p-Deriv. des letzteren, Phenoxy-1-äthylidiamin, Dimethyl-3.4-phenoxy-1-äthylidiamin, Phenoxy-1-diäthylamino-2-äthan, Phenoxy-1-äthylidimethylamin), sowie Yohimbin u. Corynanthin aus. Dagegen sind Phenoxythio-1-diäthylamino-2-äthan u. Methylphenoxythio-1-diäthylamino-2-äthan gegen die I-Wrke. ohne Einfluß. (C. R. Séances Soc. Biol. Filiales 141. 223—24. März 1947. Inst. Pasteur.) FAHRNLAENDER. 4607

W. I. Bilal, *Fusariumarten auf dem Getreidekorn und ihre toxischen Eigenschaften.* Aus Weizen wurden 25, aus Hafer 15, aus Hirse 23 Fusariumarten isoliert. Ihre Toxizität wurde in W.- oder Aceton-Extrakten von Reinkulturen oder mit diesen geimpfter steriler Hirse durch Verfütterung an Kaninchen sowie durch Auftragen oder Injektion unter die Haut untersucht. Eine starke tox. Wrkg. (Nekrosen auf der Haut bzw. Tod bei Verfütterung) zeigten *F. poae*, *F. sporotrichoides*, *F. tricinctum*,

eine geringe Toxizität F. lateritium. (Микробиология [Microbiology] 16. 11—17. 1947. Kiew, Inst. für Mikrobiol. der Akad. der Wiss. der UkrSSR.) KORTE. 4608

Emil Bürgi, *Über pharmakologische und physiologische Wirkungen des Chlorophylls*. Übersichtsbericht über die physiolog. Wrkgg. des Chlorophylls u. die Entwicklung seiner pharmakolog. Anwendung bis zum Jahre 1946. (Schweiz. med. Wschr. 77. 11—13. 11/1. 1947. Bern, Pharmakol. Inst.) KUNZMANN. 4608

Geneviève Marchal, *Die Veränderung der toxischen Wirkung des Trichloressigsäure-Extraktes von Ascaris megaloccephala*. Die letale, intracordial injizierte Mindestdosis eines CCl_3COOH -Extraktes von *Ascaris megaloccephala* schwankt je kg Meerschweinchen zwischen 2,059 u. 8,163 g. Die tox. Wrkg. des Extraktes ändert sich mit der Aufbewahrungszeit bei 4°. Nach 24std. Aufbewahrung sind zur Tötung von 1 kg Meerschweinchen 3,68 g, nach 8 Tagen 4,58 g Würmer nötig. Dagegen ändert sich die Wirksamkeit des Extraktes bei -15° in 17 Tagen nicht. Vermutlich ist das verschied. Verh. auf Konzentrationsunterschiede oder auf die Ggw. eines mutmaßlichen akt. Histamins oder einer verwandten Aminbase zurückzuführen. (C. R. Séances Soc. Biol. Filiales 141. 443—44. Mai 1947. Inst. Pasteur, Groupe des Serv. de parasitologie.) WESLY. 4609

R. Deschiens und M. Poirier, *Über die experimentelle Vergiftung des Meerschweinchen durch den Trichloressigsäure-Extrakt von Taenia saginata*. (Vgl. C. 1947. 887.) In Fortführung früherer Verss. über die tox. Wrkg. von Wurmextrakten (*Ascaris*) wurde nunmehr die Wrkg. subcutaner Injektionen von Extrakten, die mittels Trichloressigsäure aus *Taenia saginata* hergestellt waren, an Ratten u. Meerschweinchen geprüft. Sie erwiesen sich ungiftiger als *Ascariden*-Extrakte. (C. R. Séances Soc. Biol. Filiales 141. 988—89. Okt. 1947.) HAUSCHILD. 4609

Georges Blanc und B. Delage, *Beitrag zur Erforschung des Giftes von Scorpio (Heterometrus) Maurus Lin. Giftigkeitsprüfung auf nervösem Wege*. Auf transorbitalem oder intracerebralem Wege wird Kaninchen das Gift des *H. maurus* in das Nervenzentrum inokuliert. Die mit dem in geeigneter Weise gewonnenen Skorpiongift ausgeführten Verss. zeigen: 1) Die intravenöse Inokulation des Giftes von 18 Skorpionen ruft keine bes. Störung hervor. 2) Die intracerebrale oder transorbitale Inokulation liefert einen Test von großer Empfindlichkeit. Die mit 7 aus 205 Skorpionen gewonnenen Dosen erzielten Ergebnisse stimmen untereinander überein. Dosen, die $\frac{1}{2}$ Skorpion oder mehr entsprechen, töten ein Kaninchen von 1—2 kg innerhalb von 2 Stunden. Eine Dosis von $\frac{1}{3}$ Skorpion wirkt in etwa 16 Std. tödlich. Eine Dosis von $\frac{1}{6}$ bewirkt eine deutliche, nervöse Rk., ist aber nicht tödlich. Schließlich verursacht eine Dosis von $\frac{1}{10}$ nur eine leichte Betäubung. (C. R. Séances Soc. Biol. Filiales 141. 322—24. April 1947. Inst. Pasteur du Maroc.) WESLY. 4609

H. R. Olivier, *Abiotische Wirkung eines Extraktes von Galleria mellonella*. Die Larven von *Galleria mellonella* enthalten einen Stoff, der mit Aceton extrahiert werden kann u. der eine abiot. Wrkg. auf den homogenen Tuberkelbacillus von ARLOING u. COURMONT ausübt. In höherer Konz. scheint er lyt. Eigg. auf diesen Keim auszuüben. (C. R. Séances Soc. Biol. Filiales 141. 36. Jan. 1947.) WESLY. 4609

E. M. Lourie, *Chemotherapeutica*. Übersicht. Blockierung spezif. Nahrungsstoffe durch Chemotherapeutica (I), Antimalariamittel, Arten des I-Antagonismus, der Wirt-Parasit-I-Komplex. — 120 Literaturzitate. (Annu. Rev. Microbiol. 1. 237—62. 1947. Liverpool, School of Trop. Med., Dep. of Chemotherapy.) K. MAIER. 4610

G. M. Kapnik, *Beschleunigte Methoden der Behandlung von Malaria mit Acrichin*. Akute Anfälle von Tertiaa wurden durch Zuführung von 1,2 g *Acrichin* (I) im Laufe von 2 oder 3 Tagen wirksam kupiert. Der Erfolg trat 1,3—1,6 Tage nach Beginn der Behandlung ein. Die Schizonten verschwanden aus dem peripheren Blut nach 1,8 bis 2 Tagen, die Gameten etwas später (ca. 2,7—4,6 Tage). Da manchmal das Verschwinden der Schizonten u. Gameten aus dem Blut der Kranken sich etwas verzögerte, wurde I mit 0,04 g Plasmodium täglich kombiniert. Die Begleiterscheinungen dieser Behandlungsmethode (Schlaflosigkeit usw.) dauerten nur kurze Zeit. Der Vorteil dieser Behandlungsmethode besteht in einer schnelleren Kupierung des Anfalles mit einer Säuberung des Blutes von den Plasmodien bei gleichzeitiger Ersparnis an I. (Советская Медицина [Sowjet-Med.] 11. Nr. 9. 12—13. Sept. 1947. Moskau, 1. Med. Inst., Infektionsklinik.) KUTSCHER. 4610

L. H. Schmidt, Hettie B. Hughes und Carl C. Smith, *Über die Pharmakologie des N^1 -p-Chlorphenyl- N^5 -isopropylbiguanids (Paludrin)*. Es wurden akute u. chron. Vergiftungsverss. mit N^1 -p-Chlorphenyl- N^5 -isopropylbiguanid (Paludrin; I) an Mäusen, Ratten, Hunden u. Rhesusaffen angestellt. Die Toxizität von I ist bei den einzelnen Species sehr verschieden. Im akuten Verss. war die Wrkg. am stärksten bei der Maus, am geringsten bei Hund u. Affe; dagegen zeigte bei chron. Vergiftung der Hund die

größte, die Ratte die geringste Empfindlichkeit. — An faßbaren Organschäden tritt bei chron. Vergiftung mit I eine starke Anorexie auf, die zum Tode durch Inanition führt. Die Resorption von I aus dem Magen-Darmkanal geschieht langsam. Bei hohen Dosen kommt eine gewisse Anreicherung in der Leber zustande. Nach Absetzen der Zufuhr von I wird dieses schnell von den Geweben wieder abgegeben. Die Ausscheidung erfolgt nur zum kleinen Teil mit dem Urin, der größte Teil wird im Organismus abgebaut. Die genauen Stoffwechselverhältnisse sind noch nicht bekannt. (J. Pharmacol. exp. Therapeut. 90. 233—53. Juli 1947. Cincinnati, O., Christ. Hosp., Inst. of Med. Res.)

DAUTENBERG. 4610

K. G. Wakim und K. K. Chen, Die Wirkung von Alstonin. In Tierverss. konnten Vff. zeigen, daß *Alstonin* (I; Alkaloid aus *Alstonia constricta*) bei Enten eine Antimalariawirkg. gegen *Plasmodium lophyreae* besitzt, die $\frac{2}{3}$ so groß wie die von Chinin ist. Die DL₅₀ von I beträgt bei Mäusen 8,8, bei Ratten 14,4 mg/kg. I senkt den Blutdruck; in größeren Dosen führt es zu schweren Herz- u. Respirationsstörungen. Peristalt. Bewegungen vom isolierten Darm werden durch I gehemmt, isolierter Uterus kontrahiert. (J. Pharmacol. exp. Therapeut. 90. 57—67. Mai 1947. Indianapolis, Ind., Univ., Med. Center, Lilly Res. Labor.)

KRUSEN. 4610

L. Launoy und M. Prieur, Über die spezielle trypanocide Wirkung gewisser Phenanthridinderivate auf *T. congolense*. Mäuse, Ratten u. Meerschweinchen, die mit den Trypanosomenarten *T. brucei*, *T. congolense*, *T. evansi*, *T. amamense* u. *T. equiperdum* infiziert worden sind, wurden subcutan u. intravenös mit verschied. Mengen der Phenanthridinderivv. 7-Amino-9-[p-aminophenyl]-10-methylphenanthridiniumchlorid (*Dimediniunchlorid*), 2,7-Diamino-9-phenyl-10-methylphenanthridiniumbromid u. -hydrosulfat behandelt. Bei *T. congolense*-Infektionen konnte bei allen Tieren Heilerfolge erzielt werden, bei *T. brucei*-Infektionen nur bei den infizierten Ratten. Gegenüber den übrigen Trypanosomen-Infektionen erwiesen sich die Verbb. als wirkungslos oder bewirkten nur eine vorübergehende Besserung. (Ann. Inst. Pasteur 73. 58—64. Jan. 1947.)

FINDEISEN. 4610

Julian Walawski, Die Veränderungen des Albumingehaltes im Blutserum im Verlaufe von Fleckfieber. Die Albumingeh. des Blutserums von 90 an Fleckfieber erkrankten Patienten sowie die Einfl. von Gynergen u. Atropin auf diese Gehh. werden mitgeteilt. (Sprawozdania Posiedzeń Wydziału IV, Towarzystwo Naukowe Warszawskie (C. R. Séances Cl. IV, Soc. Sci. Lettres Varsovie) 39/40. 10—12. 1945/46, herausgegeben 1947. Warschau, Infektionskrankenhaus.)

WESLY. 4610

Raymond Cavier, Die Ausscheidung von Natriumstovarsol. Wird Probanden 2 g *Natriumstovarsol*, *Mononatriumacetylminoxyphenylarsenat*, intramuskulär verabreicht, so wird nach 24 Std. kein As mehr im Blut oder Harn festgestellt; auch bei vermindertener renaler Permeabilität können nach 24 Std. nur noch As-Spuren ermittelt werden. (Ann. pharmac. franc. 5. 617—19. Dez. 1947.)

H. P. FIEDLER. 4610

F. D. Drobis, Die Ausscheidung des Arsens aus dem Körper und seine Konzentration im Blute bei massiver Arsenotherapie (Mapharsen) mit intravenöser Tropfeninjusionsmethode. (Vgl. C. 1949. I. 709.) As wird bereits am 1. Tage nach der Einführung des *Marpharsens* (I) durch die Nieren u. den Darm ausgeschieden. Die Ausscheidung erreicht ihr Maximum im Urin am 2., im Kot am 3. Behandlungstag. 2—3 Tage nach Beendigung der As-Verabreichung geht die Ausscheidung stark zurück. Doch kann es noch 24 Tage lang im Urin u. im Kot nachgewiesen werden. Kranke, die I 5 Tage lang ununterbrochen erhalten, scheiden im Laufe von 7 Tagen 62,3% des As aus. Die Ausscheidung des As durch den Darm übertrifft am 7. Behandlungstag seine Ausscheidung durch die Nieren um das 1 $\frac{1}{2}$ -fache. Im Laufe der Behandlung schwankt die As-Konz. im Blut zwischen 0,03 u. 0,06 mg%. (Вестник Венерологии и Дерматологии [Nachr. Venerol. Dermatol.] 1947. Nr. 3. 18—21. Swerdlowsk, Gebietsinst. für Haut- u. Geschlechtskrankheiten.)

DU MANS. 4610

Félix-Pierre Merklen und Jean-Marie Fleury, Harnausscheidung von Arsenik und Speicherung im Organismus nach Novarsenobenzol-Injektionen. Die mehr als 400 Arsenik(I)-Bestimmungen (nach FABRE u. CISMARU, nephelometr. nach HARISPE) ergaben ein ziemlich langes Verweilen des *Novarsenobenzols* (II) im Organismus nach massiven Anfangsdosen (Dosis von 0,15 g am 1. Tag, an 3 folgenden je 0,90 g). Es wurden gefunden: 1—2 mg I am 1. Tag, 6,8 u. 10 mg am 2. u. 3. Tag, 10—20 mg am 4. Tag. Dann fiel die tägliche Ausscheidung schnell auf 5, 3 u. am 6. oder 7. Tag auf 1—2 mg. Eine neuerdings verabreichte 0,9 g-Dosis steigerte dann die Ausscheidung erheblich: in einem Fall z. B. auf 18 mg, in einem anderen sogar auf 36 mg gegen 14 bzw. 16 mg vorher, wobei z. T. erhebliche Intoleranzerscheinungen auftraten. Nach weiteren 0,9 g-Injektionen (alle 6—7 Tage) belief sich die I-Ausscheidung nur noch auf 6—10 mg/24 Stunden. Die Urinausscheidung allein gibt also kein zuverlässiges Bild über die Sättigung

des Organismus mit II. (C. R. Séances Soc. Biol. Filiales 141. 259—61. März 1947. Fac. de méd., Labor. de pathol. exp.) FRÜHWALD. 4610

V. Lundt, *Zur Pathogenese der Sulvarsanschäden.* (Vgl. auch C. 1948. I. 370. 487.) Im Erscheinungsbild der individuellen Disposition zu Sulvarsanschäden spielen bes. Reaktionslagen des vegetativen Syst. im Sinne der Vagotonie, aber auch zentrale vegetative Regulationsvorgänge eine Rolle. (Dermatol Wschr. 119. 261—66. 1947. Göttingen, Univ., Hautklin.) LANOECKER. 4610

Coumel, Paraire und Hosotte, *Paraplegie bei einem Sonderfall (Myelitis durch Arsen).* Ausführliche Beschreibung (Krankengeschichte u. Behandlungsgang) eines seltenen Falles von doppelseitiger Lähmung durch Rückenmarkentzündung nach Arsenunverträglichkeit eines Luetikers. Vff. erwägen die Fortführung der Luestherapie mittels Bi, Hg u. Penicillin, die Heilung der Myelitis durch kluge Radiotherapie, Masagen u. hohe Dosen von Vitamin B über lange Zeiträume. (Presse méd. 55. 617. 20/9. 1947. Paris.) PEUKERT. 4610

Willi Rudolph, *Vitaminmangeltherapie. Über den Wirkungsmechanismus der Sulfonamide.* Zusammenfassende Besprechung: Sulfonamide u. verwandte Verbb. als Antagonisten von Vitaminen u. Wachstumsfaktoren zur Bekämpfung von Mikroorganismen als Ursachen von Infektionen. (Ärztl. Forsch. 1. 215—17. 25/7. 1947.) SCHWAIBOLD. 4610

W. Löffler, *Die Abschirmungsfunktion der Chemotherapeutica und Antibiotica.* Die Abschirmungsfunktion von Sulfonamiden (Elkosin u. Cibazol) u. Antibiotica (Penicillin) wird an Beispielen von Fokalinfektionen mit Fokalsanierungen von Agranulocytosen u. von Virusschrittmacher-Infektionen gezeigt. Eine allg. prophylakt. Anwendung kommt nicht in Frage, Versager werden bei allen Formen dieser Abschirmung beobachtet. (Schweiz. med. Wschr. 77. 88—91. 11/1. 1947.) KUNZMANN. 4610

R. Grandpierre, C. Franck, P. Didon und P. Arnould, *Über die Wirkung von α -[p-Aminobenzolsulfamido]-pyridin (Soludagénan) auf die Widerstandsfähigkeit des Meerschweinchens gegen Anoxyhämie.* Die Toleranz einer progressiven Anoxyhämie wird bei Meerschweinchen durch die Verabreichung von Sulfapyridin nur schwach vermindert. Wenn auch das Tierexperiment nicht ohne weiteres auf die Humanmedizin übertragen werden kann, so scheint es, als ob die Sulfonamidtherapie eine Wrkg. auf die komplexen Nervenfunktionen ausüben u. so die Widerstandsfähigkeit dieser Funktion bei der Verminderung des O₂-Geh. im Blut herabsetzen könnte. (C. R. Séances Soc. Biol. Filiales 141. 922—23. Sept. 1947. Nancy, Fac. de méd., Labor. de Physiol.) BAERTICH. 4610

S. Dale Spotts, *Ein Kombinationspräparat von Sulfanilamid und 9-Aminoacridin als chirurgisches Antisepticum.* 150 Patienten mit traumat. u. postoperativen Wunden, chron. Ulcera, Dekubitus, Frostbeulen u. a. m. wurden mit einer fettfreien, wasser-mischbaren Salbe aus 2% Allantoin, 10% Sulfanilamid u. 9-Aminoacridin 1:500 behandelt. Es ließ sich eine ausgezeichnete Heilungstendenz beobachten. (Amer. J. Surgery 74. 183—86. Aug. 1947. Philadelphia, Pa.) REICHEL. 4610

Ss. D. Rodstein, *Die Anwendung von subconjunctivalen Streptocidininjektionen beim Trachom.* 0,6%ig. Streptocid (I) in physiol. NaCl-Lsg. ist am günstigsten, 0,8%ig. Lsg. gibt Ndd. u. ruft einen Augenreiz hervor. Injektionen (bis zu 5 cm³ I-Lsg. in den äußeren Augenswinkel) werden mit dem Ausquetschen der Körner kombiniert. Die Injektion ist schmerzlos, das ihr folgende Ödem geht innerhalb von 1—2 Std. zurück. Anfangs (5—30 Tage) wird 1—2mal täglich injiziert, später setzt man die Zahl der Injektionen nach u. nach herab. Von 76 so behandelten trachomkranken Soldaten konnten, je nach der Schwere der Krankheit, innerhalb von 11—159 Tagen 74 in das 4. Krankheitsstadium übergeführt werden. Auch schwere Formen mit Pannus u. Geschwüren gingen durch I schnell zurück. Sogar langjährige Trachomfälle mit ausgesprochener Infiltration der Conjunctiva zeigten nach der Behandlung eine Glättung u. Elastischerwerden derselben. (Вестник Офтальмологии [Nachr. Ophthalmol.] 26. 52—54. 1947.) DU MANS. 4610

Leopold J. Snyder, *Kristallurie nach Applikation von Sulfonamidgemischen und Sulfonamiden und Alkalien. Vergleichende Untersuchung über 400 Fälle.* Bei Applikation von 4—6 g Sulfonamidgemisch bzw. 4—6 g Sulfathiazin oder Sulfathiazol allein mit der entsprechenden Menge NaHCO₃ kam es bei der 1. Gruppe nur bei 20%, bei der 2. Gruppe jedoch bei 42% aller Fälle zur Entw. einer Kristallurie. Es erscheint bedeutsam, daß in der 1. Gruppe auch unter den 73 über 60 Jahre alten Patienten nur 22% im Gegensatz zu 52% in der 2. Gruppe an Kristallurie litten. (J. Lab. clin. Med. 32. 1532—33. Dez. 1947. Eleise, Mich.) C. O. LAUBSCHAT. 4610

Friedrich Dietel, *Erythema nodosum-artiges Exanthem nach Sulfathiazolbehandlung.* 6 Fälle harmloser Nebenerscheinungen an der Haut nach Sulfathiazolanwendung in

Form von Erythema nodosumartigen Bildern, die nach Absetzen des Sulfathiazols rasch schwanden. (Dermatol Wschr. 119. 257—61. 1947. Lauf a. Pegnitz.)

LANGBECKER. 4610

A. N. Bose, J. K. Ghosh und P. C. Rakshit, *Die Darmexkretion von Sulfanilbenzamid im Vergleich zu Sulfanilamid, Sulfathiazol und Sulfaguavidin und deren Wirkung auf bakterielle Dysenterie*. Vff. besprechen die Wrkg. von Sulfanilbenzamid (I), Sulfanilamid (II), Sulfathiazol (III) u. Sulfaguavidin (IV) bei bakterieller Dysenterie. Meerschweinchen wurden mit I, II, III u. IV mit 10%ig. Lsg. bei p_H 7,8 getestet, mit 5 mg/kg Körpergewicht. Nach subcutaner Injektion bestimmen Vff. die Konz. in Magen, Dickdarm, Dünndarm, Blinddarm u. Blut. Nach 4 Std. schieden Blinddarm u. Dickdarm größere Mengen I aus. III wurde zu jeder Zeit am meisten im Dünndarm gefunden. Im Magen hatte I neben IV die größte Konzentration. IV wurde trotz seiner geringen Adsorbierbarkeit nur in kleinen Mengen aus dem Blinddarm ausgeschieden. Vff. kommen zu dem Schluß, daß die Adsorbierbarkeit kein alleiniges Kriterium für die Wirksamkeit von I, II, III u. IV ist. (Quart. J. Pharmac. Pharmacol. 19. 1—5. Jan./März 1947. Calcutta, Bengal Immun. Res. Labor.)

KORTE. 4610

N. A. Seitenok, *Laboratoriumskennzahlen bei der Behandlung der akuten Dysenterie mit Sulfidin*. Vf. stellt fest, daß bei der Behandlung der akuten Dysenterie mit kleinen Dosen von Sulfidin (insgesamt 10—12 g per os) in den ersten Tagen der Erkrankung kein wesentlicher Einfl. auf den entzündlichen Prozeß im Dickdarm zu beobachten ist. (Советская Медицина [Sowjet-Med.] 11. Nr. 5. 13—15. 1947. Moskau.)

KUTSCHER. 4610

H. E. Rüther, *Chemotherapie der Harnwege-Infektionen*. Die Erfolge der Behandlung mit Harndesinfizientien bei der Zystopyelitis durch *Bacterium coli* bei Schwangeren sind durch die Einführung der Sulfonamide nicht verbessert worden. Es bedeutet jedoch die Sulfonamidtherapie eine Erleichterung für Arzt u. Patienten. In eigenen Verss. an je 50 Fällen hatte Vf. mit *Prontalbin* u. *Cibazol* 80%, mit *Albucid* 90% u. mit *Euvernil* 92% Heilungen. Aus in vitro-Verss. wird gefolgert, daß für eine volle Wachstumshemmung von *Coli* in Harn eine Konz. von 100 bis 200 mg% erforderlich ist, die längere Zeit aufrecht erhalten werden muß. Mit abgestuften Tagesgaben von *Marbadal* wird festgestellt, daß eine derartige Konz. mit Sicherheit durch 6 g täglich in Morgenharn bei Beschränkung der Tageswasseraufnahme auf 1000 cm³ erreicht wird. Die Höchstwerte werden zwischen 3. u. 6. Behandlungstag erreicht. Steigerung der Tagesgaben über 8 g führt zu keiner weiteren erheblichen Steigerung der Harnkonz. der Sulfonamide. Anschließend werden die Forderungen diskutiert, die an ein Sulfonamid zur Behandlung der Harninfektionen zu stellen sind u. die Einzelheiten der Behandlungstechnik besprochen. (Zbl. Gynäkol. 69. 1401—08. 1947. Lübeck.)

JUNKMANN. 4610

Hartmut Hoffbauer, *De-Ma-Therapie*. Nach kurzen Vorbemerkungen über Sulfonamidkombination u. über die Bedeutung von Anaerobiern bei gynäkolog. Infektionen wird über Erfahrungen mit *De-Ma* = *Supronal* = Kombination von *Marbadal* + *Methyldebenol* (I) berichtet. I bewährt sich in Form von Globuli zu 1,25 g als jeden 2. oder 3. Tag gewechselte Einlage zur Behandlung des vaginalen Fluors. Nach 2 Einlagen waren 30, nach 3 50 u. nach 4 90% der Fälle geheilt. Die n. Scheidenflora (*Döderleinbazillen*) wurde nicht beeinträchtigt. *Trichomonaden* verschwanden spätestens nach der 2. Einlage. Intrauterine Einlagen von Styli zu 1,25 g waren bei eitrigen Endometritiden, jauchenden Myomen oder Carcinomen auch dann wirksam, wenn Sulfonamidallgemeinbehandlung versagte. Weiter war die Lokalbehandlung eiternder Operationswunden u. von Abszeshöhlen bei Mastitis nach Inzision erfolgreich, ebenso die Behandlung von Scheidendiphtherie. Die Allgemeinbehandlung peroral oder parenteral mit Tagesgaben von bis zu 18 g wurde an 18 Fällen sept. gynäkolog. Erkrankungen angewendet. Zur Alkalisierung des Harns wurde zusätzlich NaHCO3 verabreicht. Die Verträglichkeit war gut, Nebenwrkng. waren unbedeutend. (Zbl. Gynäkol. 69. 1421—25. 1947. Berlin.)

JUNKMANN. 4610

John M. Settle und Lester A. Wilson, *Kaiserschnitt bei möglicherweise infizierten Patientinnen unter Verwendung von Sulfathiazol im Uterus und Bauchhöhle*. Die Infektionsgefahr, die mit Kaiserschnitt nach Beginn der Wehen verbunden ist, läßt sich vermindern oder beseitigen, wenn größere Mengen (etwa 15 g) Sulfathiazol in Uterus u. Bauchhöhle gestäubt werden. Bei Nephritis u. ausgesprochener Anämie ist gewisse Vorsicht geboten. (Amer. J. Obstetr. Gynecol. 54. 801—03. Nov. 1947. Charleston S. C., Med. Coll. of the State of South Carolina.)

EBERLE. 4610

H. Runge und E. Walch, *Zur Chemotherapie der puerperalen Sepsis*. Aus 3 günstig verlaufenen puerperalen Infektionen nach intrauteriner Behandlung mit 6,2 bis 7,5 g *De-Ma* = *Supronal* (I) wird geschlossen, daß das Mittel auf diesem Weg uterusnahe

thrombophlebit.-sept. Prozesse gut zu beeinflussen vermag. Bei einem der Fälle war vorangehende Behandlung mit *Cibazol* (22 g in 3 Tagen) erfolglos gewesen. Zwei von den Fällen erhielten zusätzlich Allgemeinbehandlung mit 30 g I per os in 4 Tagen im Anschluß an die intrauterine Behandlung. Zwei unglücklich verlaufende Fälle werden darauf zurückgeführt, daß die Infektion schon in uterusferne Venengebiete vorgezogen sei. Ein Fall von Peritonitis post abortum heilte nach Laparatomie u. Einbringen von 10 g I-Pulver in die Bauchhöhle, *Cibazol*allgemeinbehandlung, Dauertropf-infusion u. Bluttransfusionen nach schließlicher Spaltung eines subphren. Abzesses am 27. Tag. Vf. empfiehlt auf Grund seiner Erfahrungen I-*Styli* u. -*Globuli* nach Ausräumung von Aborten. (Zbl. Gynäkol. 69. 1395—1401. 1947. Heidelberg.)

JUNKMANN. 4610

M. M. Faibitsch, *Die chemotherapeutische Wirkung von Sulfamidpräparaten bei experimenteller Pest*. 2. Mitt. (Vgl. C. 1947. E. 966.) Vf. untersuchte die Wirksamkeit von *Sulfidin* (*Sulfapyridin*) (I), *Methylsulfidin* (II), *Sulfazol* (III), *weißem* (IV) u. *rotem Streptocid* (V) bei der experimentellen Pest weißer Mäuse. Die Tiere erhielten subcutan 10—10 000 minimale letale Dosen (D. l. m.) hochvirulenter Erreger. Die Präpp. werden zusammen mit dem Futter in Mengen von 50 u. 100 mg I u. II u. 50 mg III, IV u. V gegeben. I schützte 90% der Tiere nach massiver Infektion mit 10 000 D. l. m., II zeigte gleiche Aktivität, III etwas schwächere, während IV wenig u. V unwirksam war. Die Wirksamkeit der Präpp. hängt von der Dosierung u. der Behandlungsdauer, sowie vom frühen Einsetzen der Therapie ab. Nach der Sulfonamidbehandlung erlangen die Tiere eine Immunität, deren Grad von der zugeführten Erregermenge abhängig ist. (Журнал Микробиологии, Эпидемиологии и Иммунобиологии [J. Mikrobiol., Epidemiol., Immunobiol.] 1947. 75—79. Wiss. Forschungsinst. für Epidemiol. u. Hyg.)

K. MATER. 4610

J. F. Kuzma und T. Z. Polley, *Die Rolle der Leber bei Sulfonamidkomplikationen der Niere*. Nierenschädigungen bei Sulfonamid(I)-Therapie (*Sulfanilamid* u. *Sulfathiazol*) sind bei Leberkranken bes. häufig. Die Ursache liegt in der Entstehung unlösl. Acetyl-I-Verbb., ferner ist die Bldg. von *Glukuronsäure* (II) reduziert u. damit die Entstehung löslicher I—II-Verbb. verringert. Beide Faktoren können zu mechan. Verstopfung u. entzündlicher Reizung führen. Daher halten Vf. I-Verabreichung bei chron. Leberstörungen für kontraindiziert. (Amer. J. med. Sci. 214. 651—55. Dez. 1947. Milwaukee, Wisc., Milwaukee County Gen. Hosp. u. Marquette Univ., School of Med., Dep. Pathol. and Bacteriol.)

DOSSMANN. 4610

Ove Riisfeldt, *Nierenkomplikationen bei der kombinierten Sulfathiazol-Fieber-Behandlung der Gonorrhoe*. Bei der kombinierten Behandlung mit Vaccinefieber u. 10 g Sulfathiazol wurde in mehreren Fällen schwere makroskop. Hämaturie u. Anurie beobachtet. (Nord. Med. 34. 1419—22. 27/6. 1947. Acta dermatovenereol. [Stockholm] 28. 371 bis 380. 1948.)

GABEL. 4610

H. J. Schmitz, *Ehrenrettung für die Sulfonamide in der Gonorrhoe-therapie*. Empfehlung einer Kombinationsbehandlung der Gonorrhoe mit Pyrifur u. Sulfathiazol, wobei die Tablettenzufuhr in die Höchstspitze des Fiebers verlegt wird. (Dermatol. Wschr. 119. 275—77. 1947. Velbert/Rhld.)

LANGECKER. 4610

Adalbert-Alfried Hohlfeld, *Intravenöse Globucid-Dauertropfinfusion als ultima ratio bei einer sulfonamid- und penicillinresistenten Gonorrhoe*. Ein Fall von sulfonamid- u. penicillinresistenter chron. Gonorrhoe wurde mit einer Globucid-Dauertropfinfusion u. zusätzlichem Arthigon erfolgreich behandelt (in 100 Std. 5900 cm³ physiol. Kochsalzlg. u. 490 cm³ Globucid (= 98 g), das entspricht einer Stundenmenge von 4,5 cm³ Globucidlösung. Als Nebenwrkg. wurde eine sek. Anämie beobachtet. (Dermatol. Wschr. 119. 282—85. 1947. Zschadras, Venerol. Heilst.)

LANGECKER. 4610

Maurice Uzan, *Über Antibiotica und Penicillin*. Übersicht. (Tunis. méd. 35. 5—33. Mai/Juni 1947.)

E. LEHMANN. 4611

P. Martrou, *Penicillin und Aufzucht von Frühgeburten und Schwächlichen im Krankenhaus*. Durch tägliche Injektion von 45—60 000 E. Penicillin bei Frühgeburten, schwächlichen u. n. Kindern vom Tag der Geburt an gelang es, die nach dem Krieg u. bes. im infektionsgefährdeten Milieu des Krankenhauses (Verdauungsstörungen, Otitis. Diphtherie) stark gestiegene Säuglingssterblichkeit auf ein Mindestmaß herabzudrücken (auf weniger als 15% gegen 40—60% vor u. 80—90% während des Krieges). (Arch. franç. Pédiatrie 4. 614—16. 1947. Limoges.)

FRÜHWALD. 4611

Aubertin und Bouineau, *Akute Hepatonephritis bei einem diabetischen Kind mit vergrößerter Leber und Wachstumsverzögerung (Syndrom von P. Mauriac)*; günstiger Verlauf der Penicillintherapie. Ein an schwerem Diabetes leidender 13jähriger Junge mit P. MAURIACSchem Syndrom, fieberhafter Anschwellung der Ohr-Speicheldrüse, wurde

nach erfolgloser massiver Insulintherapie mit 3 600 000 Penicillineinheiten behandelt; völlige Heilung. (Arch. franç. Pédiatrie 4. 427. 1947.) GRAU. 4611

Friedrich Schopohl, *Wirkung und Anwendung des Penicillins in der Geburtshilfe und Gynäkologie bei nichtvenerischen Erkrankungen.* Penicillin (I) konnte bisher nur bei wenigen Fällen (Sepsis nach Abort, Operation oder Kürettage) in Einzelgaben von 20 000 u. Gesamtgaben von 500 000, in einem Falle 2,5 Millionen E. gegeben werden. Die Erfolge sind gut, sofern die Erreger I-empfindlich u. anatom. erreichbar sind. Eine Monoarthritis des Kniegelenkes heilte nach intraarthriculärer Injektion von einmal 20 000 E. mit gutem funktionellem Erfolg. (Zbl. Gynäkol. 69. 1421. 1947. Berlin.)

JUNKMANN. 4611

John Winslow Hirshfeld, William E. Abbott und Homer Smathers, *Der Gebrauch der Chemotherapie als mögliches Mittel zur Herabsetzung der Mortalität bei perforiertem Magengeschwür.* In Hinsicht auf die Streptomycin- u. Penicillinempfindlichkeit der Infektionen bewirkenden Bakterien bei perforierten Magengeschwüren empfehlen Vff. zur Herabsetzung der Mortalität als unterstützende Behandlung möglichst frühzeitige Anwendung dieser Antibiotica. (Amer. J. Surgery 74. 54—63. Juli 1947. Wayne, Univ., Coll. of Med., Dep. of Surgery u. Detroit. Receiving Hosp., Div. of Surg.)

REISS. 4611

I. Friedmann und F. Por, *Akute Zwischengewebs-Polymyositis, behandelt mit Penicillin.* Ein Fall von schwerer akuter Zwischengewebs-Polymyositis wird mit Penicillin (I) erfolgreich behandelt, nachdem „Novurit“, Vitamin B, Neosalvarsan u. Theobromin-Caffein ohne Wrkg. geblieben waren. Vff. beweisen an Hand von histolog. Schnittbildern vor u. nach der Behandlung mit I (je 15 000 O.E. alle drei Std., insgesamt 1 500 000 O.E.) die vollkommene Herst. eines n. Gewebsbildes u. beschreiben diesen ersten Fall von Heilung einer bis dahin (SCHEUERMANN) als selten u. meist tödlich endend beschriebenen Muskelerkrankung. (Brit. med. J. 1947. II. 494—95. 27/9. Košice, ČSR., Gen. Hosp., Med. and Pathol. Dep.)

PEUKERT. 4611

Je. A. Tschetschik-Kunina, *Eine Heilung von cavernöser Sinusthrombose.* Beschreibung des klin. Verlaufes einer schweren cavernösen Sinusthromboseheilung durch gleichzeitige Verabreichung von insgesamt 3 000 000 E. Penicillin u. 24,0 g Sulfazol. Nach kurzer Unterbrechung wurde die gleiche Sulfazolkur wiederholt. Da im Harn der Patientin Tyrosinkristalle auftraten, wurden 2mal täglich je 40 cm³ 40%ig. Glucose intravenös u. viel Zucker peroral verabreicht. Nach der Heilung war auf beiden Augen die Sehstärke 0,9—1,0. (Вестник Офтальмологии [Nachr. Ophthalmol.] 26. Nr. 6. 32. Nov./Dez. 1947. Zentr. Helmholtz-Inst. für Ophthalmol.)

LEBTAG. 4611

F. I. Jusefowa und I. Je. Neimark, *Über die Heilung von cavernöser Sinusthrombose bei intraarterieller Anwendung von Penicillin.* Ein Patient mit Sinus cavernosus-Thrombose wurde dadurch geheilt, daß intraarteriell 3mal je 200 000 Oxford-Einheiten (OE) u. danach 1 000 000 OE Penicillin intramuskulär zugeführt wurden. (Вестник Офтальмологии [Nachr. Ophthalmol.] 26. Nr. 6. 32—33. Nov./Dez. 1947. Kiew, Inst. für Ärztesfortbildg., Augenklinik.)

LEBTAG. 4611

William Napier, *Penicillin in der Diphtherie-Behandlung.* Zwei Jungen, die bei (zuerst falsch diagnostizierter) Diphtherie (Abstrichbefund virulente C. diphtheriae, atyp.) auf 100 000 E. „Antitoxin“ sowie weiteren 40 000 E. nach 24 Std. keinerlei Besserung zeigten, wurde durch Penicillin(I)-Behandlung das Leben gerettet. Die Patienten erhielten eine Anfangsdosis von 50 000 O.E. I u. alle drei Std. je 20 000 O.E. für die Dauer von 9 bzw. 11 Tagen. Nach Gaumen- u. Rachen-Paralyse in der Rekonvaleszenz-Zeit (11 Wochen) wurde volle Heilung erzielt (Diskussion u. krit. Vgl. zu anderen I-Erfolgen bei Diphtherie im Original). (Brit. med. J. 1947. II. 547—48. 4/10. Glasgow.)

PEUKERT. 4611

Raoul Dana, André Corcos, Roger Halfon und Chabat, *Durch Penicillin schnell geheilte iktero-hämorrhagische Spirochätis.* Bericht über eine Heilung mit täglichen Dosen von 200 000 E. Penicillin, 500 cm³ Glykoseserum u. Cardiotonica. (Tunisie méd. 35. 47—48. März/April 1947.)

SCHMIDT-JOHANSEN. 4611

Charles Mattéi und Roland Simonin, *Zwischenfälle der intrarachitischen Penicillintherapie und Penicillinmeningitis.* Bericht über 8 Fälle von Meningitis als Folge einer Penicillintherapie. (Bull. Acad. nat. Méd. 131 ([3] 111). 544—47. 1947. Marseille.)

SCHMIDT-JOHANSEN. 4611

Ch. Mattéi, M. Tristani und A. Barbe, *Neue Belege für die endobronchiale Penicillintherapie, besonders bei Lungenabszessen.* Bericht über 31 Fälle von Lungenabszessen, die durch Katheterisierung mit Penicillin mit Erfolg (30) behandelt wurden. Dosierung je 100 000—400 000 E. 8—16mal, jeden Tag oder alle 2 Tage. (Bull. Acad. nat. Méd. 131 ([3] 111). 258—60. 22/4. 1947. Marseille.)

KUNZMANN. 4611

J. Bastide, J. Arrighi, J. Gibert und L. Moessel, Penicillinbehandlung der Sekundärinfektion von Eiterungen der chirurgischen Tuberkulose. Bericht über 17 Anwendungen der Penicillin(I)-Behandlung gegen Sekundärinfektionen von tuberkulösen Eiterungen. Der Einfl. der I-Behandlung ist bes. bemerkenswert auf den Gesamtzustand des Patienten u. auf die Eiterung. Die Besserung setzt nach zwei Tagen ein, nach Gabe von ca. 800 000 O.E. I; Eßlust erscheint wieder nach Verschwinden der Verdauungsstörungen. — 10 Erfolge stehen 7 „Versager“ gegenüber, die alle aus den alten Fällen (50%) stammen, während Frischinfektionen stets erfolgreich behandelt wurden. Tabellen u. Auswertung im Original. Insgesamt sind mehrere Kurven von je mindestens 1 400 000 O.E. I, verteilt auf vier Wochen, nötig. (Presse méd. 55. 530—31. 9/8. 1947. Grau-du-Roi, Gard. Sanatorium Hélio-Marin.) PEUKERT. 4611

Floyd D. Ostrander, Mary C. Crowley und John Dowson, Klinische Untersuchung über die Behandlung von periapicalen und Wurzelkanalinfektionen mit Penicillin. Das in Form einer mit CaCO_3 u. physiolog. NaCl -Lsg. bereiteten Paste in Konz. von 5000 bis 10 000 O.E. in den Wurzelkanal eingebrachte Penicillin erwies sich in Einzelfällen bei Vorliegen empfindlicher Erreger nach Maßgabe der Anzahl der zur Erzielung der Sterilität notwendigen Einlagen den bisher üblichen Antiseptics überlegen. Da jedoch dem Praktiker vorerst Zeit u. Mittel fehlen, die Erregerempfindlichkeit festzustellen, bleiben die üblichen, generell wirksamen Antiseptica zunächst noch Mittel der Wahl. (J. Dental Res. 26. 403—07. Dez. 1947. Ann Arbor, Mich., School of Dent.)

C. O. LAUBSCHAT. 4611

Ch. Gernez-Rieux, A. Breton und S. Haguët, Über die Ausscheidung des in die Bronchien eingeführten Penicillins beim Menschen. Unter Pantocain-Lokalnästhesie wurden 100 000 E. Penicillin (I) in die Bronchien oder die Luftröhre eingeführt, die Sputa alle 3 Std. in sterile, Glaskugeln enthaltende Gefäße gesammelt, mit physiol. Salzlsg. verd. u. homogenisiert. Der Urin wurde zunächst alle 10 Min., dann jede Std., dann alle 24 Std. aufgefangen. Im Rohurin sowie in den Sputa wurde das I nach HEATLEY bestimmt. I verbreitet sich schnell im Organismus, es wird schon von der 10. Min. an im Urin gefunden. In den Bronchien verbleibt es 24 Std., nach 48 Std. ist es nicht mehr nachzuweisen. Parenteral eingeführtes I (200 000 E./24 Std. intramuskulär) ist im Sputum nicht nachzuweisen. (C. R. Séances Soc. Biol. Filiales 141. 286—89. März 1947. Hôp. Calmette et Inst. Pasteur.)

FRÜHWALD. 4611

Carolyn R. Falk und Helen Blech, Anomalien bei der Bestimmung des Penicillinspiegels im Harn. Innerhalb der ersten 4 Std. nach Penicillin(I)-Applikation gesammelt u. bis zur ein oder mehrere Tage später erfolgenden Prüfung eisgekühlter Harn zeigt im Laufe der Lagerung eine gegenüber *Str. haemolyticus*, Gruppe A, Stamm 98, zu messende Titersteigerung bis auf das 1000fache der zu erwartenden Werte, die erst nach etwa 60 Tagen zur Norm abfällt. Wird der innerhalb der ersten 4 Std. nach I-Applikation gesammelte Harn sofort filtriert, so entsprechen die dann gefundenen Werte, genau so wie die für die 4 Std. nach I-Applikation gesammelten Proben der üblichen Norm. Mit Penicillinase behandelter 1-, 2- oder 3-Std.-Harn wird wirkungslos. Vor I-Behandlung gewonnener mit I versetzter Harn zeigt keine Titersteigerung. Die Ursachen dieses Phänomens sind zur Zeit noch nicht bekannt. (J. Lab. clin. Med. 32. 1356—60. Nov. 1947. New York, N. Y.)

C. O. LAUBSCHAT. 4611

Geoffrey Rake, Wolcott B. Dunham und Richard Donovan, Wertbestimmung von Antibioticis durch Verhütung experimenteller Syphilis. Beschreibung einer Meth. zur Wertbest. antisiphilit. Antibiotica, die wenig Material u. kürzere Versuchszeit (2 bis $2\frac{1}{2}$ Monat) beansprucht. Nach dieser Meth. wurde krist. Penicillin G, X u. K u. Mischungen von F u. Dihydro-F ausgetestet. Einige unreine Penicillin-Präpp. zeigten größere Wrkg. als das krist. Penicillin G. Streptomycin (I) ist erst in hohen Dosen gegen experimentelle Kaninchensyphilis wirksam. Penicillin u. I zusammen haben nur additive Wirkung. (J. infect. Diseases 81. 122—29. Sept./Okt. 1947. New Brunswick, N. J., Squibb Inst. for Med. Res., Div. of Microbiol.)

KUNZMANN. 4611

M. Chauvet, Y. Gobat und H. Sulzer, Erste Ergebnisse der Tuberkulosetherapie mit Streptomycin. Ausführliche Literaturübersicht. (Schweiz. med. Wschr. 77. 989—1000. 13/9. 1947.)

MEYER-DÖRING. 4611

Paul Courmont, Über die Verwendung von antibiotischen Stoffen bei der Behandlung der Tuberkulose. Vf. bemerkt, daß zur Heilung der Tuberkulose mehrere Hindernisse zu überwinden sind; es muß zuerst ein Antibioticum gefunden werden, das im Gegensatz zu anderen Infektionskrankheiten längere Zeit gegeben werden kann, ferner muß beachtet werden, daß die Behandlung streng überwacht werden muß, bes. in der tert. Periode. Zu einer längeren Behandlung kommen die bekannten Sulfonamide nicht in Frage, dies gilt bes. für die Goldbehandlung. Bzgl. des Streptomycins ist es noch ver-

früht, eine genaue u. endgültige Indikation zu geben; es bedarf noch einer längeren Prüfung. (Bull. Acad. nat. Méd. 131 (3) 111). 108—11. 1947.) ROTHMANN. 4611

R. Dubois und R. Linz, *Vorläufige Notiz über die im Verlauf einer Streptomycinbehandlung einer tuberkulösen Meningitis gesammelten Beobachtungen*. Bericht über die Behandlung von 37 Patienten, von denen 35 an tuberculöser Meningitis erkrankt waren, mit Streptomycin (I). Die Dosierung war je 50—100 mg je nach Alter, suboccipital injiziert, oder 50 mg/kg je Tag verteilt auf Injektionen alle 3—4 Stunden. Die Ergebnisse sprechen gegen die suboccipitale Applikation von I. 24 Std. nach der Injektion wurde in der Cerebrospinalfl. zwischen 8 u. 96 γ/cm^3 gefunden. 3 Std. nach der intramuskulären Injektion wurden im Serum zwischen 8 u. 64 γ/cm^3 I gefunden. Günstiger erwies sich eine gemischte Behandlung durch suboccipitale u. intramuskuläre Dosierung: suboccipital 50—100 mg, intramuskulär 50 mg/kg, alle 3 oder 4 Stunden. Behandlungsdauer 45 Tage. Alter der Patienten zwischen 3 Monate u. 29 Jahre. (Bull. Acad. roy. Méd. Belgique [6] 12. 218—25. 1947.) KUNZMANN. 4611

Y. Chabbert und B. Sureau, *Klinische Mikrogaben der Antibiotica. Anpassung an eine Methode, die vom „slide cell“ der Glucose-P.S.P.-Technik abgeleitet ist*. Es wird eine etwas veränderte Glucose-Phenol-Sulfon-Phthalein-Meth. beschrieben, durch die der Streptomycin- u. Penicillinspiegel in geringen Mengen Blut best. werden kann. (Ann. Inst. Pasteur 73. 1130—32. Nov. 1947. Paris, Inst. Pasteur.) KIMMERLE. 4611

Yves Chabbert und Bernard Sureau, *Die titrimetrische Bestimmung von Streptomycin im Blut und Liquor cerebrospinalis*. (Vgl. vorst. Ref.). Die beschriebene biol. Meth. ist für 0,44 E. Streptomycin/cm³ empfindlich u. kann im Serum u. Liquor cerebrospinalis u. evtl. im Urin ausgeführt werden. (Ann. Inst. Pasteur 73. 1142—45. Nov. 1947.) KIMMERLE. 4611

William S. Hoffman, Italo F. Volini, Mark Pomaranc und Catherine Nobe, *Biochemische Ergebnisse bei der Acetylsalicylsäuretherapie des akuten rheumatischen Fiebers*. 80 Patienten mit akutem rheumat. Fieber wurden mit hohen Dosen von Aspirin kombiniert mit kolloidalem Al-Hydroxyd (Alasil, WANDER) behandelt; 94—144 Grains Aspirin täglich (120 mg/kg) bewirken einen Plasmasalicylatspiegel von 30 mg/100 ml. Bei dieser Menge traten oft Salicylismussymptome auf. Der Plasmaprothrombinspiegel war nicht stark verändert. Bei den meisten Patienten war eine mäßige Verringerung des Serumbicarbonatens festzustellen, der p_H-Wert blieb n., die Chloridkonz. stieg etwas an. Hyperpnoe traten nicht auf, der Harn war nicht alkalisch. Salicylate u. Chloride stehen mit Na bei der Nierenausscheidung im Wettbewerb. Wenn Na begrenzt ist, werden beide zurückgehalten, um eine Acidosis zu erzeugen. (J. Lab. clin. Med. 32. 1528. Dez. 1947. Chicago, Ill.) KUNZMANN. 4615

H. Lawonn, *Über einen Todesfall nach Pyrifereinjektion*. Eine bes. starke Pyriferkur, die wegen Gonorrhoe durchgeführt wurde, rief bei einem 23jährigen Patienten den Tod hervor. Die große Toxinämie hatte zu einer Schockwrkg. geführt, die sich bei dem Patienten auf Grund einer endokrinen Disposition (Struma diffusa, Thymus persistens, Hypoplasie der Nebennieren) vielleicht ganz bes. auswirken konnte. Dieser Fall zeigt, daß es notwendig ist, die Fiebertherapie mit den unspezif. Proteinkörpern des Pyrifers streng zu individualisieren u. dabei Hospitalisierung durchzuführen. (Z. ges. inn. Med. Grenzgebiete 2. 604—07. Okt. 1947. Bautzen, Bakteriolog. u. Pathol.-Anatom. Untersuchungsanstalt.) U. JAHN. 4616

C. H. Sawyer, J. E. Markee und W. Henry Hollinshead, *Verhinderung der Ovation des Kaninchens durch Dibenamin, ein antiadrenergisches Reagens*. Während frühere Verss. der Vff. (Anatom. Rec. 97. [1947.] 398) durch bipolare elektr. Reizung des Hypothalamusgebiets, nicht aber der Hypophyse, oder durch Einführung von Adrenalin in die Hypophyse Ovation bei Kaninchen erzielten, gelang es nun durch Injektion (in die Ohren von 19 Kaninchen) von 25—30 mg/kg Körpergew. Dibenamin (N.N-Dibenzyl- β -chloräthylamin) (I) (nicht kleinere Dosen) 1 Min. (nicht bei späterer Injektion) nach dem Coitus 16 Tiere an der n. Ovation zu hindern. Prisco (Benzylimidazolhydrochlorid) sowie das Anästheticum Nembutal waren ohne Wirkung. Da nach NICKERSON u. GOODMAN (J. Pharmacol. exp. Therapeut. 89. [1947.] 167) I spezif. blockierend auf das adrenerg. Syst. wirkt, wird geschlossen, daß ein adrenerg. humorales Syst. normalerweise an der Ausschüttung von Luteinisierungshormon von der Hypophyse wenige Minuten nach dem Coitus beteiligt ist. (Endocrinology 41. 395—401. Nov. 1947. Durham, N. C., Duke Univ., School of Med., Dep. of Anat.) DU MONT. 4620

J. Foret, H. van Cauwenberge und Z. M. Bacq, *Sympathicomimetische Wirkung zweier neuer Amine*. Es handelt sich um das Tartrat des *m*-Amino-*p*-oxyphenyl-1-oxy-2-methylaminoäthans (I) u. das Dihydrobromid des *m*-Amino-*p*-oxyphenyl-1-oxy-2-methylamino-propans (II). Ihre Wrkg. wird jeweils mit der des Adrenalins (III) verglichen. Katzen werden intraperitoneal mit Dial anästhetisiert; der Druck der Carotis oder verschied.

glatter Muskeln wird festgestellt. Es zeigt sich: 1) I wirkt schwächer u. länger als III. 2) II wirkt noch viel schwächer. 3) Piperidinmethylbenzodioxan (IV) kehrt ihre Wrkg. um. In bezug auf die Blinzelmembran zeigt sich: 1) I ist wirksamer als II; die Wrkg. dauert länger als die von III. 2) I u. II sensibilisieren die Wrkg. von III. 3) Die Wrkg. von I wird durch Cocain sensibilisiert. 4) Die Wrkg. von I u. II wird durch vorausgegangene Ernervung des Sympathicus erhöht. 5) IV hebt jede Wrkg. der Amine auf. Aus den Verss. folgt: Der Ersatz der Phenol-OH-Gruppe in *m*-Stellung durch eine NH₂-Gruppe vermindert die sympathicomimet. Wrkg. des III in quantitativer, jedoch nur wenig in qualitativer Hinsicht. Die Verlängerung der Seitenkette eines in *m*-Stellung NH₂-substituierten III durch ein CH₃-Glied verringert die Wrkg. des Mol. stark, erhöht aber die Dauer der Wirkung. (C. R. Séances Soc. Biol. Filiales 141. 534—35. Mai 1947. Lüttich, Univ., Labor. de pathol. gén.)

WESLY. 4620

L. Buchel und Bianca Tchoubar, Über einige, zur Reihe des 1-[Phenylmercapto]-2-[diäthylamino]-äthans gehörige sympatholytische Stoffe. Vff. vergleichen die pharmokodynam. Wrkg. einer Reihe von Stoffen, in denen 1 Atom O durch 1 Atom S ersetzt worden ist; es handelt sich um die Verbb. 1-Phenoxy-2-diäthylaminoäthan (I), 1-Phenylmercapto-2-diäthylaminoäthan (II) u. ihre o-CH₃-Derivv. (III u. IV). Dem Hund intravenös injiziertes II wirkt nur in stärkeren Dosen als I. II vermindert u. verhindert unter Umständen die blutdruckerhöhende Wrkg. des Adrenalins, ohne sie umzukehren, wogegen 10 mg/kg I sie umkehren. 10 mg/kg IV vermindern die Adrenalinwrkg. beträchtlich. II u. IV verhindern die Wrkg. der renalen Vasoconstrictoren des Hundes. I, II, III u. IV bewirken, intravenös angewandt, eine beträchtliche Hypotension des Kaninchens u. eine geringe Adrenalinhypertension. Bei Mäusen, intravenös injiziert, werden 40% Sterblichkeit verursacht durch 40 γ /kg II, 35 γ /kg IV, 35 γ /kg I u. 27,5 γ /kg III. In der Reihenfolge I, II, IV, III bewirken die Verbb. in steigendem Maße eine Depression des Myokardiums des Frosches. Sie üben keine Oberflächen-Lokalanästhesie auf die Cornea des Kaninchens aus, bewirken eine Tonusverminderung des isolierten Duodenums der Ratte u. vermindern die auf diesen Körperteil durch Acetylcholin u. BaCl₂ bewirkte Kontraktur. Im Einfl. auf künstliches, durch Einatmen von Histaminnebeln geschaffenes Asthma von Meerschweinchen ist II wirksamer als I; wirksamer als beide sind jedoch III u. IV. Zusammenfassend läßt sich sagen, daß die S-haltigen Verbb. etwas schwächere Adrenalineigg. u. keine bes. Veränderung der sek. Wrkgg. aufweisen. (C. R. Séances Soc. Biol. Filiales 141. 34—35. Jan. 1947.)

WESLY. 4620

Gunnar Biörck, Wirkung von Dibenzyl- β -chloräthylamin. Das Sympathicolyticum Dibenzyl- β -chloräthylamin (I) (Dibenamin), C₁₆H₁₈NCl·HCl, ist ein weißes, krist. Pulver, F. 190° u. leicht in W. u. A. löslich. I bewirkt bei langsamer Injektion eine langdauernde Blockade des adrenerg. Systems. Durch eine rasche Injektion von kleineren Dosen kann es zu bedenklichen Zuständen (Bradycardie, Herzüberleitungsstörungen u. Herzblock) kommen. Langdauernde Injektionsverss. bewirkten bei Ratten an den inneren Organen keine tox. Effekte. Trotz möglicher Nebenwrkgg. (Gewebsnekrosen, Erhöhung der Gehirnreizschwelle) wird I klin. empfohlen. (Acta physiol. scand. 14. 174—85. 30/9. 1947. Stockholm, Karolinska Inst., Pharmacol. Dep.)

KIMMERLE. 4620

Gunnar Biörck und Ove Hall, Wirkung von Dibenzyl- β -chloräthylamin auf den Stoffwechsel von Ratten. (Vgl. vorst. Ref.) Die intramuskuläre Injektion von 30 mg/kg Dibenzyl- β -chloräthylamin (I) verursacht bei Ratten eine Senkung des O₂-Verbrauches bis zu 2 Stunden. Man nimmt an, daß I eine Blockierung der zentralen Zentren bewirkt. (Acta physiol. scand. 14. 186—88. 30/9. 1947. Stockholm, State Inst. of Public Health, Dep. of Food Hygiene.)

KIMMERLE. 4620

Otto Spühler, Die experimentelle Untersuchung eines neuen Sympathicolyticums, des Dihydroergotamins (DHE 45). Dihydroergotamin (DHE 45) (I) wurde auf seine Wirksamkeit beim Menschen geprüft. Für die klin. Testierung als bes. geeignet erwies sich: Der Blutzuckerspiegel, nüchtern u. nach Glucosebelastung, die Adrenalinhyperglykämie, die Pulswellengeschwindigkeit u. das sympathicotone Elektrokardiogramm. I verlangsamt die Pulswellengeschwindigkeit, erniedrigt den Blutzuckerspiegel, unterdrückt oder schwächt die Adrenalinhyperglykämie; bei doppelter Glucosebelastung wird die Blutzuckerkurve, im Gegensatz zu Ergotamin, stark abgeflacht. 0,25—0,5 mg I sind wirkungsgleich 1 mg Ergotamin. Charakterist. sind Veränderung am EKG. Durch 0,25—0,5 mg I wird die Herzfrequenz verlangsamt. I ist geeignet zur Differenzierung zwischen Myokardschäden u. sympathicotonen Veränderungen. (Schweiz. med. Wschr. 77. 28—32. 11/1. 1947. Zürich, Univ., Med. Poliklinik.)

KUNZMANN. 4620

H. Mauderli und L. Magg, Über die Wirkungsbreite des Bellergals und seiner spezifisch vegetativen Komponenten in der Behandlung vegetativer Dystonien bei Tuberkulose. Bellergal (Sandoz) (I), ein Kombinationspräp. aus Bellafolin 0,0001 u. Ergotamin 0,0003 mit Luminal 0,02, wurde, zur Behandlung vegetativer Dystonien bei Tuberkulose an-

gewandt. 6 Fälle werden eingehend diskutiert. Zur erfolgreichen Anwendung von I u. seiner vegetativen Komponenten ist die Heranziehung von Untersuchungsmethoden, wie Grundumsatz, EKG u. einschlägige Analysen, wünschenswert. Durch einen „I-Test“ soll für jeden Einzelfall die Medikation selbst bestimmt werden. (Schweiz. med. Wschr. 77. 83—85. 11/1. 1947. Montana, Walliser Volkssanatorium.) KUNZMANN. 4620

René Hazard, Jean Cheymol und Alfred Quinquaud, Über die Sensibilisierung des Kaninchens gegen Acetylcholin durch sympatholytische Präparate (Ergotamin, Yohimbin). Verabreichung von 4 mg Yohimbinhydrochlorid/kg Körpergew. u. anschließend Acetylcholin (I) (2 mg/kg) führte beim Kaninchen nicht zum Tod; wird dagegen vor I 3 mg/kg Ergotamin tartrat (II) gegeben, so tritt der Tod ein. II verstärkt die tox. Wrkg. von I. (C. R. Séances Soc. Biol. Filiales 141. 153—55. Febr. 1947. Fac. de m^éd., Labor. de pharmacol.) KUNZMANN. 4620

Franz Gross, Der Einfluß von Aneurin und Desoxycorticosteron auf die Wirkung von Cholerinderivaten und die Vagusreizwirkung am Froschherzen. Aneurin (I) u. Desoxycorticosteron (II) können bei gleichzeitiger Gabe die negativ inotrope Wrkg. von Acetylcholin (III) am isolierten Froschherzen in Konz. von 10^{-4} bzw. 10^{-5} abschwächen bzw. aufheben. Ebenso wird die Vagusreizwrkg. durch die gleichen Konz. abgeschwächt. Zusatz von Eserin beeinflusst die Hemmwrkg. nicht. Die hemmende Wrkg. von I ist nicht spezif.; zahlreiche Spaltprodd. haben denselben Effekt. Die stärkste Hemmwrkg. läßt sich bei gleichzeitiger UV-Bestrahlung von I u. III erzielen. Cocarboxylase beeinflusst die III-Wrkg. nicht, dagegen läßt sich bei gleichzeitiger Zugabe von Hefe mit dem daraus durch Phosphatase freigesetzten I eine geringe Hemmung erzielen. Wie III werden auch andere quartäre Ammoniumbasen in ihrer Wrkg. auf das isolierte Froschherz durch I u. II gehemmt. Eine Erklärung des Mechanismus der gegenseitigen Beeinflussung kann noch nicht gegeben werden. (Helv. physiol. pharmacol. Acta 5. 122—36. 1947. Bern, Hallerianum.) HELLMANN. 4620

Franz Gross und René Strauss, Der Einfluß von Aneurin und Desoxycorticosteron auf die durch Acetylcholin und Vagusreizung hervorgerufenen Blutdruckreaktionen am Kaninchen. Am Blutdruck des Kaninchens wurden Unters. über die Beeinflussung der durch Acetylcholin (I) u. durch Vagusreizung hervorgerufenen Drucksenkung durch intravenöse Injektionen von Aneurin (II) u. Desoxycorticosteron (III) durchgeführt. II allein besitzt in Dosen über 2 mg/kg bei i. v. Gabe bereits eine kurzdauernde, deutlich senkende Wirkung. Dagegen beeinflusst III in Form des i. v. injizierten *Percorten-Glucosids* bis zu Dosen von 10 mg/kg den Blutdruck nicht. Die nach I-Injektion einsetzende Drucksenkung wird durch gleichzeitige oder vorhergehende II-Gaben bis zu 10 mg/kg nicht sicher gehemmt. Dagegen gelingt es, mit Dosen von 1—10 mg/kg III die I-Wrkg. deutlich abzuschwächen. II in Dosen von 1—10 mg/kg ist in der Lage, die durch Vagusreizung ausgelöste Blutdrucksenkung zu hemmen, jedoch nur bei gleichzeitiger oder unmittelbar vor der Reizung durchgeführter Injektion. Allerdings ist diese Hemmwrkg. nur flüchtig u. nicht immer nachweisbar. (Helv. physiol. pharmacol. Acta 5. 137—46. 1947.) HELLMANN. 4620

G. B. West, Chemische Reaktionen im sympathischen Nervensystem. Übersicht über die pharmakol. Wrkg. der an den Nervenenden ausgeschiedenen Verbb. Acceleran, Sympathin, Adrenalin, Noradrenalin u. β -[3,4-Dioxyphenyl]-äthylamin. (Pharm. J. 158 [4] 104). 6—7. 4/1. 1947.) KALIX. 4620

J. La Barre und P. Boisson, Angemessene postinsuline Verstärkung der gastrischen Hypersekretion nach Behandlung mit Phenylisopropylamin (Amphetamin). Die Verwendung von Amphetamin ruft eine ausgeprägte Hypersensibilität der unter dem Thalamus liegenden Teile des Gehirns hervor, die durch eine Steigerung der postinsulin. gastr. Hypersekretion festgestellt wird. In manchen Fällen besteht daneben eine Betonung der Bldg. von Hyperchlorid, wobei höhere Werte erreicht werden, als bei Hunden, die nicht mit diesen sympathicomimet. Substanzen behandelt wurden. (C. R. Séances Soc. Biol. Filiales 141. 856—57. Aug. 1947. Bruxelles, Univ., Labor. de pharm. et de thérapeut.) BAERTICH. 4620

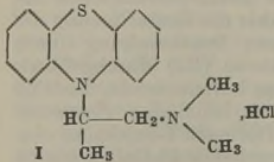
Raymond P. Ahlquist, Eine Bemerkung über den Synergismus von ZNS-Stimulanten. An Kaninchenvers. wurde festgestellt, daß bei gleichzeitiger Applikation von Metrazol mit Coramin oder Strychnin additiver Synergismus auftritt. (J. Amer. pharmac. Assoc., sci. Edit. 36. 414—15. Dez. 1947. Augusta, Univ. of Georgia, Dep. of Pharmacol.) SCHMERSAHL. 4622

Henry M. Lee, William G. Dinwiddie und K. K. Chen, Die Antihistaminwirkung von N-[Pyridyl-(2)]-N-[thenyl-(2)]-N'-N'-dimethyläthylendiaminhydrochlorid. Am isolierten Meerschweinchen Darm sowie an lebenden Meerschweinchen u. Ratten konnten Vff. die hohe Antihistaminwrkg. von N-[Pyridyl-(2)]-N-[thenyl-(2)]-N'-N'-dimethyläthylendiaminhydrochlorid (I) nachweisen. Die DL₅₀ bei Mäusen wurde zu 19,85 mg/kg bei

intravenöser u. zu 182,2 mg/kg bei peroraler Zufuhr festgestellt. Tägliche Verabreichung von 20 mg/kg an Mäuse 4 Wochen lang führte zu keinen patholog. Veränderungen. Die klin. Erscheinungen des menschlichen Heufiebers konnten bei 29 Kranken durch 2—3mal 25 mg I gemildert werden. (J. Pharmacol. exp. Therapeut. 90. 83—87. Mai 1947. Indianapolis, Ind., Eli Lilly & Co.) KRUSEN. 4625

Fredrick F. Yonkman, Ernst Oppenheimer, Barbara Rennick und Elizabeth Pellet, *Pharmakodynamische Untersuchungen eines neuen antihistaminischen Wirkstoffes: Pyribenzamin (N,N-Dimethyl-N'-benzyl-N'-[α-pyridyl]-äthylendiaminhydrochlorid).* 2. Mitt. *Wirkungen auf den glatten Muskel der Meerschweinchen- und Hundelunge.* (1. vgl. C. 1946. II. 661.) Vff. stellen an Meerschweinchenlungen durch in vitro- u. in vivo-Verss. fest, daß *Pyribenzamin* (I) (25—50 µg) die durch *Histamin* (II) (50 µg) hervorgerufene Bronchiolenkonstriktion aufhebt. Die Wrkg. von I hält etwa 20—40 Min. an u. kann verlängert werden, wenn I im Zeitpunkt der maximalen Konstriktion appliziert wird. Dabei zeigt eine Konz. von 0,1 γ/cm³ I die günstigste Wrkg. gegen den Einfl. von 100 µg II. Durch *Pferdeserum* (III) (0,5 cm³ intramuskulär) sensitivierte Meerschweinchen lassen sich gegen II-Wrkg., wenn auch weniger vollständig, durch I (20 mg/kg subcutan) schützen. Auch bei Hunden läßt sich die durch II (15 µg) hervorgerufene Bronchialkontraktion u. die mit ihr verbundene Hypotension mittels I-Gaben (3 mg) beseitigen. Dagegen wird die Bronchialmuskulatur des mit III sensitivierten Hundes nicht durch III (1,5 cm³ intramuskulär) kontrahiert. Die nach III-Injektion eingetretene Hypotension läßt jedoch auf eine Anaphylaxie schließen. Es wird auf den Wert, den eine solche antihistamin. u. antianaphylakt. wirksame Verb., bes. im Hinblick auf allerg. Zustände, besitzt, hingewiesen. (J. Pharmacol. exp. Therapeut. 89. 31—41. Jan. 1947. Summit, N. J., Ciba Pharmac. Prod. Inc., Lafayette Park, Res. Div., Dep. of Pharmacol.) FAHRNLAENDER. 4625

Pasteur Vallery-Radot, Jean Hamburger und Bernard Halpern, *Ein neues Antihistaminmittel durch Synthese.* Vff. berichten über die guten Erfolge bei der experimentellen Erprobung von 3277 RP (I) einem neuen antihistaminwirksamen Deriv. des *Thiodiphenylamin*. I übertrifft weit alle bisher angewandten gegen Histamin-Wrkg. schützenden Mittel wie *Antergan*, *Neocantergan*, *Pyribenzamin*, *Benudryl*. Graph. Darstellungen, genaue Angaben der Wirksamkeit u. a. im Original. I zeigt neben einer beachtlichen hypnot. Wrkg. beste Erfolge bei *Urticaria*, *Quincke-Ödem*, *Juckflechten*, *Heuschnupfen* u. gewissen



Asthma-Arten. (Presse méd. 55. 661—62. 4/10. 1947. Paris, Hôp. Broussais, Clin. méd. propédeut.) PEUKERT. 4625

Pasteur Vallery-Radot, G. Mauric, B. N. Halpern und A. Holtzer, *Wirkung eines synthetischen Antihistamins N-Dimethylaminoäthyl-N-benzylanilin (2339 RP) auf den anaphylaktischen Schock des Kaninchens.* 2339 RP zeigte sich auch am Kaninchen gegenüber dem anaphylakt. Schock durch *Pferdeserum* wirksam. (C. R. Séances Soc. Biol. Filiales 141. 227—29. März 1947.) JUNG. 4625

Pasteur Vallery-Radot, B. N. Halpern und A. Holtzer, *Unterdrückung der anaphylaktischen Tachyphylaxie durch vorhergehende Verabreichung eines synthetischen Antihistamins. Beitrag zum Wirkungsmechanismus synthetischer Antihistamine.* (Vgl. vorst. Ref.) Kaninchen wurden mittels 5 cm³ *Pferdeserum* subcutan sensibilisiert. 20 bis 30 Tage später erhielten sie 40 mg/kg 2339 RP intramuskulär u. 15—30 Min. darauf 3 cm³ *Pferdeserum* intravenös. Da daraufhin nichts erfolgte, wurde 18—32 Std. später ein zweitesmal Serum gegeben, worauf 8 von 11 Tieren einen typ. Schock zeigten. Aus den Verss. folgt, daß 2339 RP die Bindung zwischen Antigen u. Antikörper zu verhindern vermag. (C. R. Séances Soc. Biol. Filiales 141. 229—30. März 1947.) JUNG. 4625

S. Lerman und A. Goldfeder, *Inhibition des Histaminbronchospasmus durch synthetische Antihistamine.* Die Antihistaminica *N-Dimethylamino-2-propyl-1-thiodiphenylamin*, *N-Dimethylaminoäthyl-N-p-methoxy-α-amino-pyridin* u. *N-Dimethylaminoäthyl-N-benzylanilin* werden in fraktionierten Dosen auf intravenösem Wege an Meerschweinchen verabreicht. Die Sensibilität der Bronchien gegen Histamin tritt plötzlich auf. Die 3 Antihistamine unterscheiden sich in ihrer Wirksamkeit auf die Bronchomotorik nur wenig. Die krit. Dosis ist bei den einzelnen Versuchstieren sehr verschieden. (C. R. Séances Soc. Biol. Filiales 141. 446—47. Mai 1947. Hôp. Broussais, Clin. méd. propédeut., Labor. de pathol. exp. u. Centre nat. de rech. scient.) WESLY. 4625

B. N. Halpern, G. Mauric und G. Bourdon, *Antagonistische Wirkung eines synthetischen Antihistamins gegenüber Histamin an der Lungenzirkulation.* Am Kaninchen in *Urethannarkose* bewirkt *Histamin* (100 γ/kg) eine erhebliche Steigerung des Pulmo-

nalisdruckes. 3277 RP (Phenergan) 1 mg/kg reduziert oder verhindert diesen Effekt. Ebenso wirksam sind *Antergan* u. *Neoantergan*. (C. R. Séances Soc. Biol. Filiales 141. 1018—20. Okt. 1947.)

JUNO. 4625

Muriel R. Last und Earl R. Loew, *Die Wirkung von Antihistaminica auf die erhöhte Durchlässigkeit nach intradermalen Injektionen von Histamin, Pferdeserum und anderen Wirkstoffen beim Kaninchen*. Vff. stellen durch den Trypanblautest (10 cm³ 1%ig. Lsg. intravenös) bei n. Albinokaninchen fest, daß *Benadryl* (I) (5 bis 10 mg/kg) u. *Neoantergan* (II) (5 bis 10 mg/kg subcutan injiziert), die durch intradermale Injektion von *Histamin* (III) (0,0001 bis 1,0 mg/cm³) hervorgerufene Erhöhung der capillaren Durchlässigkeit vermindern. Eine positive Trypanblaurk. wird auch nach Applikation von *Trypsin* (IV) (0,05 bis 0,1), *Schlangengift* (V) (0,0005), *Staphylokokkentoxin* (VI), *Tetracain* (VII) (0,3), *Codein* (VIII) (10,0) u. *Mecholyl* (ab 0,1 bis 1,0) beobachtet, während *MgSO₄* (0,025 bis 0,05), *Heparin* (10,0) u. *Insulin* (80 E.) ohne Wrkg. sind. Die durch IV, V, VI, VII u. VIII erhöhte Durchlässigkeit wird durch I nicht beeinflusst. Bei mit *Pferdeserum* (IX) (0,5 cm³ subcutan) sensitivierten Kaninchen tritt nach intracutaner Applikation von IX, verd. auf 1:10 bis 1:100000 ebenfalls eine positive Trypanblaurk. auf, die durch Einw. von I erst bei IX-Konz. oberhalb 1:5000 vermindert wird. Die Verss. zeigen, daß freies III nicht allein für die Erhöhung der Capillarendurchlässigkeit verantwortlich gemacht werden kann, aber an der lokalen Antigen-Antikörperreaktion teilnimmt. (J. Pharmacol. exp. Therapeut. 89. 81—91. Jan. 1947. Chicago, Ill., Univ., Coll. of Med., Dep. of Pharmacol. and Exp. Therap.) FAHRNLAENDER. 4625

Claude V. Winder und Richard W. Thomas, *Cardiovasculärer und respiratorischer Effekt des Antihistaminicums β -Dimethylaminoäthylbenzhydrilätherhydrochlorid (Benadrylhydrochlorid)*. Die pharmakol. Ergebnisse der Unters. des β -Dimethylaminoäthylbenzhydrilätherhydrochlorids werden mitgeteilt. (J. Pharmacol. exp. Therapeut. 91. 1—14. Sept. 1947. Detroit, Parke, Davis & Co.) WALTER SIMON. 4625

Charles A. Winter (unter techn. Mitarbeit von **Grace V. Richards**), *Eine vergleichende Untersuchung der Antihistaminwirkung von sechs Verbindungen*. Untersucht wurden folgende Verbb.: *Neoantergan* (*N'*-[*p*-Methoxybenzyl]-*N'*-[2-pyridyl]-*N,N*-dimethyläthylendiamin), *Pyribenzamin* (*N'*-[2-Pyridyl]-*N'*-benzyl-*N,N*-dimethyläthylendiamin), 3015 RP (*N*-[β -Dimethylaminoäthyl]-phenothiazin), 3277 RP (*N*-[β -Dimethylamino- α -methyläthyl]-phenothiazin), *Benadryl* (β -Dimethylaminoäthylbenzhydriläther) u. *Hetramin* (*N'*-Benzyl-*N'*-[2-pyrimidyl]-*N,N*-dimethyläthylendiamin). Die Reihenfolge entspricht ihrer Antihistaminwrkg., die in vivo am Meerschweinchen bei intravenöser Histamingabe u. Histaminaerosolinhalation u. in vitro am isolierten Meerschweinchenileum gegenüber Histamin geprüft wurde. Außerdem wurde die Toxizität untersucht. Das günstigste Verhältnis zwischen tox. u. wirksamer Dosis zeigte *Neoantergan*, die stärksten Nebenwirkungen 3277 RP. (J. Pharmacol. exp. Therapeut. 90. 224—32. Juli 1947. Rahway, N. J., Merck Inst. for Therap. Res.)

DAUTZENBERG. 4625

B. N. Halpern und S. Cruchaud, *Vorbeugen gegen akutes experimentelles Lungenödem durch synthetische Antihistamine*. (Vgl. C. 1949. II. 1003.) Eine prophylakt. Injektion einer synthet. Antihistamin-Verb., des *Dimethylamino-2-propyl-1-thiodiphenylamins* verhindert in 100% der Fälle das im allg. letal ausgehende akute Lungenödem. Der Mechanismus dieser Schutzwrg. scheint in der steigenden Capillarpermeabilität für das synthet. Antihistamin zu liegen. (C. R. Séances Soc. Biol. Filiales 141. 1038—40. Okt. 1947. Broussais, Hôp., Labor. de pathol. exp.)

BAERTICH. 4625

Samuel M. Feinberg, *Fortschritte in der Allergiebehandlung*. Übersicht. Allergiebekämpfung seit 1910 (von der Desensibilisierung mit spez. Antigenen bis zu den Antihistaminica *Antergan*, *Neoantergan*, *Benadryl* u. *Pyribenzamin*). (Chem. Engng. News 25. 2134—36. 28/7. 1947. Chicago, Ill., Northwestern Univ., Med. School.)

OETTEL. 4625

L. E. Tammelin und N. Löfgren, *Die Wirkung von Anästhetica auf Grenzflächen. Über den Wirkungsmechanismus von Anästhetica*. Excitation u. Anästhesie werden nach der Theorie der Vff. dadurch provoziert, daß die Gleichgewichtslage einer an der Zellmembran adsorbierten Schicht bestimmter Moll. u. Metallionen, die als Reizleiter fungieren, durch Interferenz mit den infiltrierenden Anästhetica gestört wird. Im Modellvers., in dem zwischen Paraffin u. wss. Pufferlsg. an der Grenzfläche adsorptiv gebundenes *Ergosterin* als Modell einer Reizleitungsschicht eingebaut war, konnte gezeigt werden, daß die Grenzflächenspannung als Maßstab für den Status der Gleichgewichtslage bei Zugabe von Anästhetica rapide ansteigt, um nach Erreichung des Maximums langsam auf den Anfangswert zurückzufallen. Die Aussage dieser Verss. deckt sich annähernd mit den Theorien über den Zusammenhang zwischen dem Verteilungskoeff. u. der Wrkg. von Anästhetica. — 30 Literaturhinweise. (Acta chem. scand. 1. 871—83. 1947. Stockholm, Schweden, Univ., Inst. f. Org. Chem. u. Biochem.) C. O. LAUBSCHAT. 4627

Sylvan M. Shane und Eduardo T. Ruiz, *Verwendung von Adrenalin zur Verlängerung der Spinal-Analgesie*. Die Spinal-Analgesie kann durch Zusatz von Adrenalin (I) 1:1000 zu der Lsg. deutlich verlängert werden. Es läßt sich bei Zusatz von I zur Analgesieslg. eine bessere Wrkg. erzielen, als wenn das Analgeticum allein in höheren Dosen verwandt wird. Die Meth. eignet sich bes. bei länger dauernden Operationen, bei denen auch eine wirksame muskuläre Entspannung gewünscht wird. Eine nennenswerte Blutdrucksteigerung durch den Zusatz von I wurde nicht beschrieben. (Amer. J. Surgery 74. 189—91. Aug. 1947. Baltimore, Md., South Baltimore Gen. Hosp., Dep. of Anesthesiol.) REICHEL. 4627

J. Hurynowicz, *Der Einfluß von gewissen narkotischen und sedativen Substanzen auf die Reizbarkeitschronaxie des Vestibularisapparates des Kaninchens*. Die Reflexe während der Narkose (Augenrollen, Bewegung des Kopfes, Nystagmus), die durch die folgenden Stoffe bei Kaninchen erzeugt werden, werden aufgezeigt. *Chloralhydrat*: Augenrollen wird verstärkt (+), Verdrehung des Kopfes wird herabgesetzt (—). Nystagmus wird erhöht (+); *Chloralose*: +, —, +; *Avertin*: —, +, —; *NaBr* (mittlere Dosen): —, —, —; *NaBr* (hohe Dosen): +, —, +; *MgSO₄*: —, —, —; *Urethan*: +, +, +; *Scopolamin*: —, —, +; *Pantopon*: —, —, +; *Medinal*: —, +, —. (Acta Biol. exp. [Łódź] 14. 211—20. 1947. Thorn, Polen, Univ., Inst. de Neurophysiol. u. Wilna, Univ., Inst. de Physiol.) KIMMERLE. 4627

L. Boulet, und M. A. Boulet, *Auriculoventrikuläre Dissoziation und Chloral*. Wird ein Froschherz mit BaCl₂ behandelt, so bewirkt ein elektr. Reiz einen auriculoventrikulären Block. Vorbehandlung mit Chloralhydrat verhindert diesen Effekt. (C. R. Séances Soc. Biol. Filiales 141. 289—90. März 1947.) JUNG. 4627

John C. Krantz jr., C. Jelleff Carr, Ruth D. Musser und Mary Jane Sauerwald, *Anaesthesia*. 28. Mitt. *Die narkotische Wirkung von Äthylvinyläther*. (22. vgl. C. 1946. II. 1568.) Die anästhet. Wrkg. von Äthylvinyläther ist etwa doppelt so groß wie die des Diäthyläthers, aber nicht so stark wie die des Divinyläthers. Damit wird aufs Neue die pharmakol. Regel bestätigt, daß die Wirksamkeit von dem Grad der Sättigung im Mol. abhängt. Neben pharmakolog. Unters. werden einige physikal. Eigg. wie Dampfdruck, W.-Löslichkeit u. Entflammbarkeit beschrieben. (J. Pharmacol. exp. Therapeut. 90. 88—94. Mai 1947. Baltimore, Univ., School of Med., Dep. of Pharmacol.) GOLDHAHN. 4627

James E. Conley, Herman C. Schumm, Francis F. Rosenbaum und Frederick G. Gaenslen, *Besserung von Kausalgie durch Anwendung von Tetraäthylammoniumchlorid*. Tetraäthylammoniumchlorid besitzt bestimmte Wrkg. bei der Behandlung von Kausalgie. Der Schmerz wird beseitigt, wenn auch die sympath. Wrkg. nicht ausreicht, um die Extremitäten zu beeinflussen. Die Dosierung betrug 200—500 mg, in einem Einzelfall bis zu 2 g (unterteilt in kleinere Dosen). (J. Lab. clin. Med. 32. 1422. Nov. 1947. Milwaukee, Wis.) KUNZMANN. 4627

Samuel Kuna und Albert O. Seeler (unter techn. Mitarbeit von **Charles F. Butz**), *Untersuchungen über die lokalnästhetischen Eigenschaften von 131 Alkylaminoalkoholestern*. Mitgeteilt werden Untersuchungsergebnisse von folgenden Verbb.: 2-[3-Pentyl]-, 2-[2-(4-Methylpentyl)]-, 2-[2-Heptyl]-, 2-[2-Octyl]-, 2-[2-Nonyl]-, 2-[5-Nonyl]-, 2-[2-Decyl]-, 2-[Cyclohexyl]-, 2-[3.3.5-Trimethylcyclohexyl]-, 2-[Butyl]-, 2-[Isobutyl]-, 2-[n-Amyl]-, 2-[2-Octylsulfat]-, 2-[2-Octylsulfamat]-, 2-[2-Octyl-d-tartrat]-, 2-[2-Octylglykolat]-, 2-[2-Octylcitrat]-aminoäthyl-p-aminobenzoäthylchlorid; 1-Cyclopentyl-(I) u. 1-Cyclohexyl-amino-2-propylbenzoäthylchlorid (II); 1-[5-Nonyl]-, 1-[4-(2.6-Dimethylheptyl)]-, 1-[4-Glykolat]-, 1-[5-(2.8-Dimethylnonyl)]-, 1-[Cyclohexyl]-, 1-[Cyclohexylglykolat]-, 1-[Cyclopentyl]-amino-2-propyl-p-aminobenzoäthylchlorid (III); 2-[Cyclohexyl]-, 2-[Cyclopentyl]-amino-1-propyl-p-aminobenzoäthylchlorid (IV); 2-[Cyclohexyl]-, 2-[4-(2.6-Dimethylheptyl)]-, 2-[4-(2.6-Dimethylheptyl)]-, 2-[3-Pentyl]-, 2-[4-Heptyl]-, 2-[5-Nonyl]-, 2-[4-(2.6-Dimethylheptyl)]-, 2-[Cyclohexyl]-, 2-[Cyclopentyl]-amino-1-propyl-p-aminobenzoäthylchlorid (VI); 2-[Cyclohexyl]-, 2-[Isoopropyl]-, 2-[Cyclopentyl]-amino-1-butylbenzoäthylchlorid; 2-[Isoopropyl]-, 2-[3-Pentyl]-, 2-[4-Heptyl]-, 2-[4-(2.6-Dimethylheptyl)]-, 2-[4-(2.6-Dimethylheptyl)glykolat]-, 2-[Cyclohexyl]-, 2-[Cyclopentyl]-amino-1-butyl-p-aminobenzoäthylchlorid (IX); 2-Cyclohexylamino-2-methyl-1-propyl-p-aminobenzoäthylchlorid; 1-Cyclopentylamino-2-methyl-2-propylbenzoäthylchlorid; 1-[2-Heptyl]-, 1-[2-Octyl]-, 1-[Cyclohexyl]-, 1-[Cyclopentyl]-, 1-[Isoamyl]-amino-2-methyl-2-propyl-p-aminobenzoäthylchlorid; 2-[2-Octyl]-2-[methyl]-, 2-[2-Octyl]-2-[äthyl]-, 2-[Cyclohexyl]-2-[methyl]-, 2-[Cyclohexyl]-2-[äthyl]-aminoäthyl-p-aminobenzoäthylchlorid. — Von diesen Verbb. wurde die Toxizität an Mäusen, die oberflächen-anästhet. Wrkg. im Vgl. zu Cocain. die infiltrationsanästhet. Wrkg. im Vgl. zu Procain sowie die gewebsreizende Wrkg. an der Kaninchenhornhaut u. bei intracutaner Injektion am Meerschweinchen untersucht. Davon zeigten I—IX brauchbare anästhet. Wrkg.; als geeignet zur Ober-

flächenanästhesie u. Infiltrationsanästhesie wird nur VI angesehen. (J. Pharmacol. exp. Therapeut. 90. 181—90. Juli 1947. Rahway, N. J., Merck Inst. for Therap. Res.)

DAUTZENBERG. 4627

C. C. Scott, K. K. Chen, K. G. Kohlsteadt, E. B. Robbins und F. W. Israel, *Weitere Beobachtungen über die Pharmakologie des „Dolophins“ (Methadon, Lilly).* Umfangreiche Testergebnisse über die Pharmakologie des Analgetics „Dolophin“ wurden beschrieben. (J. Pharmacol. exp. Therapeut. 91. 147—56. Okt. 1947. Indianapolis, Eli Lilly & Co.)

WALTER SIMON. 4627

Ss. B. Rafalkess, *Erfahrungen bei der Behandlung puerperaler Erkrankungen durch intravenöse Zufuhr von Novocainlösungen.* Die Behandlung von 96 Patientinnen ergab, daß **Novocain (I)** in 25%ig. Lsg. (10 cm³ intravenös) als unspezif. Desensibilisator in den Fällen sept. Zustände nach der Niederkunft oder nach einem Abort wirkt. Bei der Behandlung generalisierter Prozesse ist die Wrkg. des **I** nicht ausreichend für die Liquidierung des Prozesses. Eine bes. ausgesprochene u. regelmäßige Wrkg. des **I** ist die Senkung der Temp. u. die Abnahme der Schmerzen. Nachteilige Wrkgg. wurden nicht beobachtet. (Советская Медицина [Sowjet-Med.] 11. Nr. 5. 21—22. 1947. Zentralinst. für ärztl. Fortbildung, Klinik für Geburtshilfe u. Gynäkol.)

KUTSCHER. 4627

R. Forget, *Ein Vitalitätstest des Darmes bei Bruchabschnürung: Die Injektion von Novocain in die Darmwand.* Bei Operationen von Bruchabschnürungen hat Vf. gute Erfolge durch Injektion von 10 bis 20 cm³ einer 1%ig. **Novocain**lsg. direkt in die Darmwand des abgeschnürten Teils oder nahe der Abschnürung. Schnelle Diffusion der Injektionsfl. ergibt rasche Wrkg. u. Operationserleichterung, wodurch Resektionen erspart werden können. (Presse méd. 55. 670. 4/10. 1947. Dinard.) PEUKERT. 4627

Herbert E. Schmitz und George Baba, *Tiefe Lumbalanästhesie mit Nupercain in der Geburtshilfe.* Klin. Bericht über gute Erfahrungen mit der tiefen Lumbalanästhesie mit **Nupercain** bei 375 Kreißenden. (Amer. J. Obstetr. Gynecol. 54. 838—47. Nov. 1947. Chicago, Ill., Loyola Univ., School of Med., Lewis Mem. Hosp.)

DAUTZENBERG. 4627

Gordon A. Alles, Charles H. Ellis, George A. Feigen und Mildred A. Redemann, *Vergleich der zentral lähmenden Wirkungen einiger 5-Phenyl-5-alkylbarbitursäuren.* (Vgl. C. 1949. E. 4680.) Untersucht wurden die Wrkgg. von: 5-Butyl-5-äthyl-, 5,5-Dibutyl-, 5-Phenyl-5-äthyl-, 5-Phenyl-5-propyl-, 5-Phenyl-5-butyl- (F. 213—214°), 5-Phenyl-5-isobutyl- (F. 175—176°), 5-Phenyl-5-amyl- (F. 171—172°), 5-Phenyl-5-hexyl-, 5,5-Diphenyl-, 5-Benzyl-5-äthyl- u. 5-Benzyl-5-butylbarbitursäure sowie **Dilantin**. An Kaninchen wurde der Einfl. dieser Verbb. auf die Krampfschwelle beim Elektroschock bestimmt. Ferner wurden an Mäusen u. Kaninchen Toxizität u. hypnot. Wirksamkeit untersucht. — Die stärkste krampfhemmende Wrkg. zeigte 5-Phenyl-5-butylbarbitursäure, bei relativ geringer hypnot. Wrkg., während die stärkste hypnot. Wrkg. die Phenylalkylbarbiturate mit kurzem Alkylrest aufwiesen. Mit zunehmender Länge des Alkylrestes ging die hypnot. Wrkg. zurück. (J. Pharmacol. exp. Therapeut. 89. 356—67. April 1947. San Francisco, Calif., Univ., Med. School, Div. of Pharmacol. and Exp. Therap.; Pasadena, Labor. of Gordon A. Alles, Ph. D.)

DAUTZENBERG. 4627

F. E. Shideman, A. R. Kelly und B. J. Adams, *Die Rolle der Leber in der Entgiftung von Thiopental (Pentothal) und zwei anderen Thiobarbituraten.* Bei Mäusen, die durch CCl₄ einen Leberschaden haben, wird der hypnot. Effekt durch 5-Allyl-5-[1-methylbutyl]-2-thiobarbitursäure, 5-Athyl-5-isoamyl-2-thiobarbitursäure (Thioäthamyl) u. 5-äthyl-5-[1-methylbutyl]-2-thiobarbitursäurem Na (Pentothal) verlängert. Auch eine subletale Hepatektomie verlängert bei Ratten die Wrkg. von Pentothal bedeutend. Eine Ecksehe Fistel, die den Blutfluß durch die Leber stark herabsetzt, verlängert die hypnot. Wrkg. der 3 untersuchten Barbitursäuren. Pentothal wird in vitro durch Leberstückchen u. -brei abgebaut. (J. Pharmacol. exp. Therapeut. 91. 331—39. Dez. 1947. Ann Arbor, Mich., Univ., Dep. of Pharmacol.)

KIMMERLE. 4627

Wayne Barker und Stewart Wolf, *Untersuchungen über Epilepsie. Experimentelle Übertragung von Grandmal-Anfällen während des durch Natriumamylal erzeugten hypnotischen Zustandes.* Bei einem Patienten mit epilept. Anfällen gelang es unter leichter **Na-Amylal (I)**-Narkose, einen Anfall von Grand mal hervorzurufen, der klin. u. elektroencephalograph. aufschlußreich war. Es gelang in diesem Zustand durch Fragen an den Patienten die Ursachen der Epilepsie zu erhellen. Verabreicht wurde 1 cm³ **I** intravenös in 10%ig. Lsg. pro Min., insgesamt 0,3 g. (Amer. J. med. Sci. 214. 600—604. Dez. 1947. New York, N. Y., New York Hosp. u. Cornell Univ., Med. Coll.)

DOSSMANN. 4627

R. L. Andrew und L. G. Neubauer, *Die Verteilung von Barbituraten im menschlichen Körper.* Auf Grund der in 5 Fällen von Barbituratvergiftungen erhaltenen Ergebnisse

kommen Vff. zu dem Schluß, daß sich Barbiturate im Körper annähernd gleichmäßig verteilen, so daß aus der in einem Organ gefundenen Menge die Gesamtdosis ungefähr berechnet werden kann. (Analyst 72. 21—22. Jan. 1947. Wellington, New Zealand, Dep. of Sci. and Ind. Res.) KRUSEN. 4627

J. C. Gupta, Sudhamoy Ghosh, A. T. Dutta und B. S. Kahali, Bemerkung über das hypnotische Prinzip der *Rauwolfia serpentina*. Verschied. Drogenmuster von *Rauwolfia serpentina* Benth et Kurz (Apocynaceae), wurden auf die sedative Wrkg. an Katzen, Kaninchen, Meerschweinchen, Ratten u. Fröschen untersucht. Der A.-Extrakt wurde mit W. u. PAe. ausgewaschen, mit 95% A. wieder aufgenommen u. nach Trennung vom Unlös. zur Trockne eingengt. Die wirksame Dosis dieses Harzes ist für Katzen u. Ratten 1 mg/kg Körpergewicht. (J. Amer. pharmac. Assoc., sci. Edit. 36. 416. Dez. 1947. Calcutta, Calcutta School of Tropical Med.) SCHMERSAHL. 4627

E. P. Pick und G. V. Richards, Der Synergismus von Anästheticis und Hypnoticis einerseits und Curare und curareartigen Alkaloiden andererseits. Die Vorbehandlung von Mäusen mit unterschiedlichen Dosen von *d-Tubocurarin* (I) (0,3 mg/kg), *Intocostrin* (II) (1,8 mg/kg) oder *Strychnos curare* (MERCK) (III) (1,8 mg/kg) führt zu einer erhöhten Sensibilität gegen Ae. (IV). Allerdings kam es zu keiner Anästhesie, sondern Verstärkung der muskelrelaxierenden Wrkg. von I, II u. III u. zum Tode. Wurden Mäuse u. Katzen mit kleinen Dosen IV, *Phenobarbital* oder *Pentobarbital* vorbehandelt, so zeigten sie eine erhöhte Empfindlichkeit gegen I, II, III, *Dihydro-β-erythroidinhydrobromid* (MERCK), *Chininchloromethylat* u. *Chininchloräthylat*. $\frac{1}{10}$ — $\frac{1}{2}$ der bei Kontrolltieren notwendigen Dosen von I u. curareartigen Stoffen riefen bei den vorbehandelten Tieren die gleichen Effekte hervor. Gegenüber Chininsalzen waren die Narkotica unwirksam. Auch eine Vorbehandlung mit *Urethan*, *Papaverin-HCl* oder *Scopolamin* führte zu keiner nennenswerten Empfindlichkeitssteigerung gegenüber I. *Morphin* zeigte bei Mäusen eine Wrkg., nicht bei Katzen u. Kaninchen. Vff. diskutieren ähnliche Beobachtungen, die von Anästhesisten bei Menschen gemacht wurden. (J. Pharmacol. exp. Therapeut. 90. 1—13. Mai 1947. Rahway, N. J., Merck Inst. for Therap. Res.) NEUBERT. 4627

E. Biocca und M. Ippolito, Chemisch-biologische Untersuchungen über die indianische Darstellungsweise des Curare Makú. 3. Mitt. (2. vgl. C. 1947. E. 1176.) Um nachzuprüfen, ob die aus der Menispermacee *Abuta* (GRISEBACHII?) nach der indian. Meth. einer Abkochung bei schwachem Feuer erhaltene, in Ae. u. Chlf. unlös. Alkaloidfraktion mit geringer letaler Wrkg. durch Methylierung (analog dem Strychnin) Curare-Eigg. erhält, unterwerfen Vff. diese Fraktion u. die entsprechende des Curare Makú der Methylierung. Nur im ersteren Falle wird die Steigerung der letalen Wrkg. mit Curare-Symptomatologie beobachtet, im letzteren Falle jedoch nicht, was auf eine durchgreifende Veränderung der Alkaloide bei der Darst. schließen läßt. Die Wirksamkeit des Curare wird also nicht nur von der verwendeten Pflanze, sondern wesentlich auch von der Herstellungsweise bestimmt. (Atti Accad. naz. Lincei, Rend., Cl. Sci. fisiche, mat. natur. [8] 3. 162—65. Juli/Aug. 1947.) R. K. MÜLLER. 4628

Julius Heuscher, Curare und Elektroschock. Nach den ersten Erfahrungen mit *Curare*(I)-Vorbehandlung bei Elektroschock werden Indikationen u. Kontraindikationen sowie die Anwendungsart der I-Vorbehandlung erörtert. I ist bei solchen Patienten indiziert, die zu Skelettkomplikationen neigen. Wahrscheinlich ist I auch bei nicht-dekompensierten Herzkranken u. vielleicht auch bei nicht völlig ausgeheilten Lungenkranken, die sich einer Elektroschockkur unterziehen müssen, angezeigt. (Schweiz. med. Wschr. 77. 1078—80. 4/10. 1947. Basel, Univ., Psychiatr. Klinik.) DOSSMANN. 4628

B. N. Halpern, Ph. Benda und Gabriele Bourdon, Die physostigminähnliche Wirkung eines synthetischen Curarepräparates. Vff. prüften das von BOVET u. Mitarbeitern untersuchte synthet. Curarepräp. 3381 RP (Dijodäthylat des 1.5-Bis-[chinolyloxy-(8')] -pentans) (I) u. fanden starke curare- u. physostigminähnliche Wirkungen. Die Wrkg. des Acetylcholins (II) am Blutegel wird durch I sensibilisiert. Die Anticurarewrkg. von Physostigmin (III) läßt sich durch Cholinesterasehemmung auf Grund dieser Befunde nicht befriedigend erklären. 0,002 g/kg I bedingen Lähmung. 10^{-5} I sensibilisieren Blutegelpräp. ebenso stark für II wie 10^{-6} III. Bei 10^{-4} hemmt I die Serumcholinesterase. (C. R. Séances Soc. Biol. Filiales 141. 979—81. Okt. 1947.) HAUSCHILD. 4628

Jacques Boureau, Ein neuer synthetischer Curarewirkstoff: Das α - β -Dioxy- γ -[2-methylphenoxy]-propan. Seit der Einführung des Curare (I) in der Anästhesie begann eine intensive Suche nach Mitteln, die bei guter I-Wirksamkeit (Muskellähmung) die unangenehmen I-Nebenwrkgg. nicht zeigen. — Bes. Eignung in dieser Richtung zeigte das α - β -Dioxy- γ -[2-methylphenoxy]-propan (II), brit. Handelsname „Myanescin“, franz. „Relaxar“. II wirkt depressiv auf die Reflexerregbarkeit des Rückenmarks (Strychnin-

Antidotum). Die Wirkungsdauer beträgt 30—45 Minuten. Nach einleitender Barbituratanästhesie kann II zu jedem gewünschten Augenblick der Operation angewandt werden; intramuskuläre u. rektale Applikation ist ebenfalls möglich, wobei jedoch eine „Anlaufzeit“ der Wirksamkeit von ca. 10 Min. berücksichtigt werden muß. — Angaben über Indikation u. Kontraindikationen im Original. (Presse méd. 55. 773. 8/11. 1947.)

PEUKERT. 4628

G. B. West, *Über den biologischen Nachweis von Tubocurarin*. Bei seinen biol. Verss. wendet Vf. niedrigere Temp. als wie bisher üblich an u. erhält damit befriedigende Ergebnisse. (Quart. J. Pharmac. Pharmacol. 20. 518—27. Okt./Dez. 1947. London, Univ., Pharm. Soc.)

BAERTICH. 4628

N. Emmelin und W. Feldberg, *Die Wirkung verschiedener Substanzen auf die Kontraktion der glatten Muskulatur, die auf die nervösen Elemente im Intestinum zurückgeführt wurden*. Unterss. am Ileum des Meerschweinchens u. am Jejunum des Kaninchens. Im Gegensatz zu AMBACHE (J. Physiology 104. [1946.] 266), der die Wrkg. von Acetylcholin, Histamin, K^+ u. Ba^{++} auf die Beeinflussung nervöser Elemente in den Muskelpräpp. zurückführte, ergeben die Verss. der Vf., daß eine solche Annahme nicht berechtigt ist. (J. Physiology 106. 482—502. 15/10. 1947. Cambridge, Univ., Physiol. Labor.)

LOEMANN. 4628

Clara Torda und Harold G. Wolff, *Einfluß von krampferzeugenden und krampfhemmenden Stoffen auf den Acetylcholinstoffwechsel (Aktivität der Cholinacetylase, Cholinesterase) und die Acetylcholinempfindlichkeit von Endorganen*. (Vgl. C. 1949. II. 551.) Als Cholinacetylase-Syst. diente entweder homogenisiertes Froshirn unter Zusatz von Physostigmin oder eine konz. Zubereitung aus Aceton-getrocknetem Gehirn. Eine signifikante Synthesesteigerung führten *Pentamethyltetrazol* (I) in 10^{-3} — 10^{-6} mol. u. *Pikrotoxin* (II) in 10^{-5} mol. Lösung herbei. Keine Veränderung bewirkten *NaBr* u. *Trimethadion* (III). Verminderung der Synth. bewirkten *Hydantoin* (IV), *Diphenylhydantoinat-Na* (V), *Digitoxin* (VI), *Scillirosid* (VII), *Strychnin* (VIII) je in 10^{-5} mol. u. konz. *Methylphenyläthylhydantoin* (IX), *Phenobarbital* (X), *Diallylmalonylharnstoff* (XI), *Isoamyläthylbarbiturat-Na* (XII), II, *Morphin* (XIII) u. *Campher* (XIV) ab 10^{-4} mol., *Barbital-Na* (XV), *Pentobarbital-Na* (XVI) ab 10^{-3} mol. — *Cholinesteraseaktivität* wurde nach GLICK bestimmt. Das Ferment wurde gehemmt durch 10^{-5} mol. VIII, VII u. XIII ab 10^{-4} mol., I u. II ab 10^{-3} mol. u. IX in 10^{-2} mol. Die übrigen Verbb. ließen sowohl Ferment aus menschlichem Serum wie aus Froshirn unbeeinflußt. Die *Acetylcholinempfindlichkeit* des quergestreiften Froshmuskels wurde erheblich vermehrt durch II ab 10^{-4} , durch I u. XIII ab 10^{-3} u. *Physostigmin* ab 10^{-7} . Schwach wirksam waren X, XI u. XII u. zwar nur in Konz. zwischen 10^{-5} u. 10^{-7} . Die Empfindlichkeit wurde red. durch VIII ab 10^{-7} , XIV ab 10^{-5} , V, XVI, VII ab 10^{-4} , IV, IX, V, NaBr, XII ab 10^{-3} mol. u. schließlich nicht beeinflußt durch VI, III u. XV. Die K-Empfindlichkeit desselben Muskels wurde gesteigert durch IX, X, XI, VI, VII, VIII, XIII u. XIV ab 10^{-7} mol., durch IV, XVI, II ab 10^{-6} mol., durch NaBr u. XV ab 10^{-5} mol. u. durch I ab 10^{-4} mol. Sie wurde gehemmt durch V ab 10^{-6} mol., durch VIII ab 10^{-5} mol., durch XVI, XII, XIV ab 10^{-4} mol. u. durch IV, X, XI ab 10^{-2} mol. Wirkungslos blieb III. Aus den Verss. läßt sich folgern, daß die Krampferzeugung durch die geprüften Stoffe nicht einfach als Funktion einer *Acetylcholinanhäufung* anzusehen ist. (Amer. J. Physiol. 151. 345 bis 354. 1/12. 1947. New York, Cornell Univ., Med. Coll., Dep. of Med. and Psychiatrie and New York Hosp.)

JUNG. 4628

M. Guggenheim, *Die pharmacotherapeutischen Wirkungen des Acetylcholins und Prostigmins in biochemischer Betrachtung*. Auf Grund der im *Prostigmin* u. *Acetylcholin* vorhandenen ähnlichen Atomgruppierungen (der *Acyloxy-* u. der *quaternären Ammoniumgruppe*) wird die biol. Wirkungsweise diskutiert. Die Bedeutung der *Cholinesterase* für die Wirkungsweise verschied. Arzneimittel wird besprochen. (Schweiz. med. Wschr. 77. 657—58. 28/6. 1947. Basel, Hoffmann-La Roche & Co. AG.) KUNZMANN. 4628

B. Minz und C. Plotka, *Über den cholinergischen Mechanismus der Kontrakturreaktion des Darms gegenüber verschiedenen chemischen Erregungsmitteln*. Am Kaninchendarm wird durch Atropin (I) die Kontrakturwrkg. des KCl, BaCl₂, Histamins u. eines Hinterlappenextraktes der Hypophyse gehemmt. Die Wrkg. dieser Kontrakturmittel wird durch Hexosemonophosphat, Na-Pyruvat, *Adenosintri-phosphat* u. bes. durch *Cocarboxylase* vermehrt. Der sensibilisierende Effekt der letzteren wird ebenfalls durch I aufgehoben. Auf Grund dieser Verss. wird angenommen, daß die Kontrakturwrkg. über Acetylcholin vermittelt wird. (C. R. Séances Soc. Biol. Filiales 141. 215—16. März 1947.)

JUNG. 4628

Annette Denys und Jeanne Lévy, *Über den Verbleib des Genatropins im Organismus*. Es besteht die Möglichkeit, das Genatropin im tier. Organismus zu Atropin abgebaut wird. Es spielen hierbei verschied. enzymat. Systeme eine Rolle. (Bull. Soc. Chim. biol.

29. 273—80. Jan./März 1947. Inst. Fournier, Labor. de Contrôle physiol. des Médicaments antivénériens.) LÜPNITZ. 4628

W. Roost und O. Schindler, *Klinische und pharmakologische Versuche mit einem N-methylierten Scopoluminderivat*. Vff. untersuchten die spasmolyt. Wrkg. des Nitrats des N-Methylscopolamins (Mesconit, GABA-A.G., Basel) (I). Am isolierten Kaninchen-darm zeigt I eine etwa 4mal stärkere spasmolyt. Wrkg. als Atropin (II), wogegen der bei II zu beobachtende Scopalamineffekt auf die Hirnrinde bei I nicht festgestellt werden kann. In klin. Verss. — angewendet bei Koliken des Magen-Darm- oder des Urogenitalsyst. in einmaligen Dosen von 0,2—0,3 mg intramuskulär, intravenös oder durch Suppositorien — wird starke u. anhaltende Wrkg. beobachtet. Keine Nebenerscheinungen. (Schweiz. med. Wschr. 77. 1284—85. 6/12. 1947. Bern, Univ., Chirurg. Klinik.)

H. P. FIEDLER. 4628

Carlton C. Hunt, *Der Einfluß von Diisopropylfluorophosphat auf die neuromusculäre Übertragung*. Diisopropylfluorophosphat wurde pharmakol. mit Prostigmin u. Physostigmin verglichen. An Hand der Ergebnisse wird die Rolle der Cholinesterase bei der neuromusculären Übertragung diskutiert. (J. Pharmacol. exp. Therapeut. 91. 77—83. Sept. 1947. New York, Cornell Univ., Med. Coll.)

WALTER SIMON. 4628

Carlton C. Hunt und Walter F. Riker jr., *Der Einfluß der chronischen Vergiftung mit Diisopropylfluorophosphat auf die neuromusculäre Funktion der Katze*. (Vgl. auch vorst. Ref.) Die chron. Vergiftung der Katze mit Diisopropylfluorophosphat führt zur Ataxie u. extremer Muskelschlaffheit. Dies wird auf einen starken Rückgang der Cholinesterase zurückgeführt. (J. Pharmacol. exp. Therapeut. 91. 298—305. Nov. 1947.)

WALTER SIMON. 4628

B. N. Halpern, J. Hamburger, P. Milliez und A. Domart, *Technik der biologischen Bestimmung der Wirksamkeit von bronchienerweiternden, in Form von Aerosolen verabreichten Stoffen bei Tieren*. Die zu den Verss. verwendete App. wird beschrieben u. durch Zeichnungen erläutert. Die bronchienerweiternde Wirksamkeit des Adrenalins (I) wird mit der seines Isopropylderiv. (des Aleudrins (II)) verglichen. I in Form von Aerosolen in einer Konz. von 10⁰/₁₀₀ vermindert die Sensibilität der Bronchien gegen die bronchienkonstringierende Wrkg. des Acetylcholins auf den 4. bis 15. Teil. je nach dem Versuchstier. II übt die gleiche Wrkg. in Konz. von nur 1:2500 bis 1:5000 aus. Bei intravenöser Verabreichung erweist sich die bronchienerweiternde Wrkg. des II auf das supra-nale Hormon als 3- bis 4mal so groß wie die des I. Die Übereinstimmung der Ergebnisse, die durch intravenöse u. in Form von Aerosolen erfolgte Anwendung der wirksamen Stoffe erhalten worden sind, beweist die Brauchbarkeit des angewandten Verfahrens. (C. R. Séances Soc. Biol. Filiales 141. 479—82. Mai 1947.)

WESLY. 4628

Mogens Ellermann, *Epidon — ein neues Antiepilepticum*. Vorläufige Mitteilung. Die ungünstigen Nebenwrkgg. des Luminals (I), Nirvanols (II) u. Diphenylhydantoin (III), in USA Dilantin, in Dänemark Difhydan) führten zur Darst. der analogen S- u. O-Derivv. mit der gleichen antiepilept. Konfiguration: 5,5-Diphenyl-2,4-dioxothiazolidin (IV) u. 5,5-Diphenyl-2,4-dioxooxazolidin (V). Beide Verb. sind saure, salzbildende Barbitursäurederivate. Ergebnisse von vergleichenden Tier- u. klin. Verss.: V ist fünfmal weniger tox. als III, seine krampflockernden Eigg. etwa so stark wie die von III, doch schwächer als die von I. V setzt bei Menschen die Zahl u. Stärke größerer Anfälle herab, hypnot. u. tox. Wrkgg. fehlten. Tägliche Dosis zwischen 3,2 u. 5,2 g, geteilt in 4 Portionen. Unters. zur Prüfung der krampflockernden Eigg. anderer Derivv. sind im Gange. (Nord. Med. 35. 1541—46. 18/7. 1947.)

GABEL. 4628

Harry Gold, *Herztherapie*. (Vgl. C. 1947. 1213.) An der Katze eingestellte Präpp. von *Digitalis* (I) zeigten im Humanvers. bei peroraler Verabreichung oft sehr unterschiedliche Wrkgg., die auf der verschied. Absorbierbarkeit im Magen-Darmkanal beruhen. Nach Verss. des Vf. wirkt z. B. *Digitoxin*, peroral verabreicht, beim Menschen 10mal so stark als ein Präp. von *Lanatosid C*, das nach dem Katzenvers. gleichstark ist. Die durch I bewirkte Verlangsamung der Herzfrequenz erfolgt bei geringer Dosis über den Vagus, während bei größerer Dosis ein extravagaler Mechanismus anzunehmen ist. Im ersten Fall wird die Verlangsamung durch körperliche Anstrengung aufgehoben, nicht aber bei dem extravagalen Mechanismus. Die Kumulation von I begrenzt sich nach 2—3 Wochen von selbst, so daß nach dieser Zeit, bei gleichbleibender Dosis, eine Verstärkung der pharmakolog. Wrkg. nicht mehr eintritt. Beim *Chinidin* (II) tritt diese Selbstbegrenzung der Kumulation schon nach 3—4 Tagen ein. Es wurde festgestellt, daß II nicht nur 2—3mal wirksamer als *Chinin* (III) ist, sondern daß die durch II erreichbare Höchstwrkg. (ceiling effect) doppelt so groß ist als bei III. Für die Herztherapie mit Hg-Diuretics, wie *Mercupurin*, *Mercuhydrin* u. *Sulyrgan* ist von Bedeutung, daß diese Mittel nach 24 Std. prakt. eliminiert sind u. die zweckmäßige Dosis

täglich wiederholt werden kann. (J. Amer. pharmac. Assoc., pract. Pharmacy Edit. 8. 594—98. 622—23. 625. Dez. 1947. New York, Cornell Univ., Dep. of Pharmacol.)

EBERLE. 4630

Albert Wollenberger, *Metabolische Wirkung von Herzglykosiden*. 1. Mitt. *Einfluß auf Atmung, Herzmuskel und Gehirnrinde*. Die Ergebnisse der pharmakol. Unters. des Herzglykosids *Ouabin* werden ausführlich beschrieben. (J. Pharmacol. exp. Therapeut. 91. 39—51. Sept. 1947. Boston, Harvard Med. School.) WALTER SIMON. 4630

Carroll A. Handley und Jane Telford, *Die Wirkung von Digitalis auf die Flüssigkeitsverteilung im Organismus*. Unter *Digitalis* nimmt das Plasmawol. ab, der Haematokritwert u. die Menge der extracellulären Flüssigkeit (I) zu. Es erfolgt also ein Flüssigkeitsabstrom aus dem Gefäßbereich, jedoch ist I so groß, daß zusätzlich eine Dehydratation der Gewebszellen angenommen werden muß. Diese Tatsache sollte bei der Digitalistherapie berücksichtigt werden. (J. Pharmacol. exp. Therapeut. 89. 97—100. Jan. 1947. Baylor, Univ., Coll. of Med., Dep. of Physiol. and Pharmacol.)

JORDAN. 4630

Harry Gold, Walter Modell, McKeen Cattell, Joseph G. Benton und Elaine W. Cotlove, *Wirkung von Digitalisglykosiden auf das Zentralnervensystem mit besonderer Berücksichtigung der konvulsiven Einwirkung der roten Meerzwiebel*. Die konvulsiven u. Herzwirkungen von amorphem *Scillirosid*, *Urginin*, *Scillicin* u. anderen Digitalisglykosiden wurden untersucht u. eingehend beschrieben. (J. Pharmacol. exp. Therapeut. 91. 15—30. Sept. 1947. New York, Cornell Univ., Med. Coll.; Hosp. for Joint Diseases, Beth Israel Hosp.)

WALTER SIMON. 4630

Georges Bickel, *Die Nutzlosigkeit der Beschränkung der Flüssigkeitsaufnahme bei der Behandlung von Herzkranken mit Hydrops anasarca, die einer völlig chloridfreien Diät unterstehen*. Vf. empfiehlt an Stelle einer Einschränkung der Trinkmenge (I) bei Herzkranken mit Hydrops-Erscheinungen eine n., täglich etwa 2—3 Liter betragende I aus Fruchtsäften unter Zusatz von 150 g Glucose u. 5 g Ammonchlorid. Außerdem ist eine völlig chloridfreie u. nicht nur Kochsalzarme Diät sowie eine den Säuren- u. Ketongeh. des Organismus erhöhende Ernährung erforderlich. Eine Injektion von dem in beschriebenen Einzelfällen hinsichtlich Diurese (II) kaum wirksamen *Salygran* (2 cm³) ergab bei obiger Therapie eine stark erhöhte II. Literaturangaben u. Einzelheiten (Diagramme mit Gew.-Veränderungen, Flüssigkeitszufuhr, II u. a.) im Original. (Schweiz. med. Wschr. 77. 67—69. 11/1. 1947. Genf, Univ., Clin. therap.)

MEINER. 4630

W. Raab und R. J. Humphreys, *Die Einwirkung von Nitroglycerin, Papaverin, Prisol und Dibenaminhydrochlorid auf die Epinephrin-Sympathin-Konzentration des Myocards und die Herzfrequenz*. Bei atropinisierten Katzen ruft eine Injektion von *Epinephrin* (I) u. *Acetylcholin* eine Frequenzbeschleunigung u. eine Anreicherung von I u. I-ähnlichen *Katecholverb.* (II) (vermutlich *Sympathin*) im Herzmuskel hervor. Einen gleichen Effekt löst die farad. Reizung (FR) der Ggl. stellat. bei Katzen mit unterbundenen Nebennieren oder FR der Splanchnicusnerven aus. *Nitroglycerin* (III), *Papaverin* (IV), *Prisol* (V) u. *Dibenaminhydrochlorid* (VI) können diese adrenosympath. Tachycardie ganz oder teilweise aufheben. III u. V hemmen die I- u. II-Akkumulation nur mäßig, IV schon beträchtlich stärker, während VI unter der Ganglienblockade vollständig hemmend wirkt. Der Effekt von III u. IV zeigt, daß diesen therapeut. Stoffen nicht nur eine coronardilatierende, sondern darüber hinaus eine spezif. Wrkg. auf die myocardialen Stoffwechselveränderungen zukommt, die unter dem vermehrten Einfl. von I u. II entstehen. (J. Pharmacol. exp. Therapeut. 89. 64—76. Jan. 1947. Burlington, Vt., Univ., Coll. of Med., Div. of Exp. Med.)

JORDAN. 4630

Helen M. Kipple, Milton S. Waldman und Victor E. Hall, *Cardiovasculäre Effekte von Natriumcaprylat bei der Katze*. *Na-Caprylat* (I) verursacht nach intravenöser Injektion von 0,075—0,75 mMol/kg bei Katzen eine sofortige, vorübergehende Dilatation des Herzens, ein gesteigertes Schlag- u. Herzminutenvolumen, eine Erhöhung des venösen Druckes u. eine Herabsetzung des arteriellen Druckes. Die Herzdilatation entsteht wahrscheinlich durch den verstärkten venösen Rückfluß. Die Vf. vermuten, daß I einen peripheren vasodilator. Effekt besitzt, der den Anstieg des venösen Druckes bewirkt u. keine direkte Herzwrg. besitzt. (J. Pharmacol. exp. Therapeut. 89. 13—19. April 1947. Stanford, Univ., Dep. of Physiol.)

KIMMERLE. 4630

Edouard Frommel, Philippe Gold und Ivan Beck, *Die cardiovasculäre Wirkung der quaternären Base des Hordenins und seines Mangankomplexes*. 0,5 g/kg i. p. *Hordenin*(I)-sulfat bewirken bei der Maus Tod durch Lungenödem, während 0,3 vertragen werden. 0,05 g/kg des *Hydrochlorids* (II) der quaternären I-Base töten alle Tiere (Krämpfe), 0,03 g/kg 33%. Der *Mangan-Komplex* (III) der letztgenannten Verb., [C₈H₃OH(CH₂)₂ · N(CH₃)₂Cl]. Mn¹¹Cl₂, welcher eine H₂O-lösl., in A. wenig lösl. krist. Substanz darstellt tötet mit 0,10 g/kg 100%, mit 0,05 g/kg 66%, mit 0,03 g/kg 33% der Mäuse, während

bei 0,01 g/kg die Tiere überleben. II u. III sind 10mal tox. als I-Sulfat. Ihre Aktivität ist ebenfalls 10mal stärker als die der Muttersubstanz. I-Sulfat hatte beim Kaninchen mit 0,05 g/kg i. v. eine Hypertensions- u. Bradycardie wrkg., II bei 0,005 g/kg zunächst eine Hypotensions- u. Muscarin-, dann Nicotindwrkg.; ebenso verhält sich III. 10—80 γ /kg II u. III i. v. ließen im *EKG* der Kaninchen eine Bradycardie erkennen. Sie kann durch Atropinisierung verhindert werden. (Arch. Sci. physiques natur. [5] 29 (152). 109—11. Sept./Dez. 1947. Genf, Univ., Inst. de Thérapéut.) K. MAIER. 4630

Léon Binet und M. Burstein, *Einwirkung des CO₂ auf den Tonus der peripherischen Gefäße*. Die Hyperkapnie bewirkt in der Pfote eines Hundes eine starke peripher. Vaso-
konstriktion, die auch nach Durchschneidung von 4 Bremsnerven anhält. Die Hypo-
kapnie ist von einer oft unbedeutenden peripher. Vasodilatation begleitet. Die unmittel-
bare Einw. des CO₂ auf die peripher. Gefäße scheint unbedeutend zu sein. (C. R. Séances
Soc. Biol. Filiales 141. 488—90. Mai 1947.) WESLY. 4630

Ernest E. Muirhead, Robert W. Lackey, Carl A. Bunde und Joseph M. Hill, *Vorüber-
gehende Hypotension nach schnellen intravenösen Injektionen von hypertonen Lös-
ungen*. Durch schnelle intravenöse Injektion von hyperton. Lsgg. sinkt der Blutdruck
vorübergehend ab, bei langsamer Injektion oder bei Verwendung isoton. Lsgg. tritt
keine Veränderung des Blutdrucks auf. Die Hypertension ist nicht durch Gefäßerwei-
terung (wie durch Messung der Organvolumina ausgeschlossen werden konnte), sondern
durch eine verminderte Arbeitsleistung des Herzens bedingt. Schnelle intraventriculäre
Injektion hyperton. Lsgg. senkt den arteriellen Druck. Bei Injektion dieser Lsgg. in
die Aorta abdominalis oder in die Art. femoralis tritt kein arterieller Druckabfall ein.
Die Abnahme des Blutdrucks kann auch am atropinisierten Hund oder an Tieren, deren
Rückenmark oder Gehirn zerstört sind, beobachtet werden. An den Coronarien kann
man die Erscheinung ebenfalls auslösen. (Amer. J. Physiol. 151. 516—24. 1/12. 1947.
Dalla, Tex., Southwestern Med. Coll., Dep. of Physiol. and Pharmacol. and Baylor
Hosp., William Buchmann Blood Center.) H. SCHMITZ. 4630

F. Caujolle, C. Franck und R. Grandpierre, *Wirkung kleiner Alkoholdosen auf die
vasomotorischen Veränderungen, die durch Einwirkung auf die reflexogenen Zonen be-
dingt sind*. In kleinen Dosen injiziert, wirkt A. stimulierend auf die vasohypertensor.
Reflexe des arteriellen Druckes. (C. R. Séances Soc. Biol. Filiales 141. 181—82. Febr.
1947.) KUNZMANN. 4630

M. Wilburne, L. N. Katz, S. Rodbard und A. Surtshin, *Die Wirkung von N,N-di-
benzyl- β -chloräthylamin (Dibenamin) auf Hunde mit Hochdruck*. Die intravenöse Gabe
von 20—40 mg/kg Dibenamin bewirkt bei n. u. Hypertonie-Hunden (GOLDBLATT-
Operation) eine Blutdrucksenkung für die Dauer von einer Std. bis zu zwei Tagen bei 5 von
7 Tieren. Die blutdrucksteigernde Wrkg. von Adrenalin wird aufgehoben, die depressor.
Wrkg. tritt dadurch hervor. Die chron. experimentelle Hypertonie kann auch durch
längere Medikation nicht beseitigt werden. (J. Pharmacol. exp. Therapeut. 90. 215—23.
Juli 1947. Chikago, Ill., Michael Reese Hosp.) MATTHIES. 4630

Kerstin Emmelin und Nils Emmelin, *Histamin und reaktive Hyperämie*. Bei narko-
tisierten Katzen wird die Wrkg. von intraarteriell injiziertem Histamin (I) (0,005 bis
0,001 γ) an den Blutgefäßen des Hinterbeines durch das Antihistaminicum β -Dimethyl-
aminoäthylbenzhydrylätherhydrochlorid (II; Desery Leo; 10 mg/kg intravenös) herabge-
setzt. Dagegen hat II auf die Vasodilatation keine Wrkg., die nach operativer Kreis-
laufunterbrechung auftritt. Somit kann nicht angenommen werden, daß I für die Va-
sodilatation der reaktiven Hyperämie verantwortlich zu machen ist. (Acta physiol.
scand. 14. 16—18. 30/9. 1947. Lund, Schweden, Univ., Dep. of Physiol.)

KIMMERLE. 4630

A. M. Lands, E. E. Rickards, V. L. Nash und K. Z. Hooper, *Die Pharmakologie
vasodepressorischer Verbindungen, die strukturmäßig den sympathomimetischen Aminen
verwand sind*. Folgende dem Tyramin in seiner Struktur ähnliche Verbb. werden ver-
gleichend in der Wrkg. am Blutdruck von Hunden, an der Meerschweinchenlunge, am
Darm u. Uterus von Meerschweinchen geprüft u. ihre Toxizität bei intraperitonealer In-
jektion an Mäusen bestimmt: Tyramin (1-[p-Oxyphenyl]-2-aminoäthan) DL₅₀— mg/kg,
0,18 mg/kg bewirken eine Blutdruckveränderung von +60 mm Hg; 1-[p-Oxyphenyl]-1-
oxy-2-aminoäthan 600, 0,26, +46; Sympatol (1-p-Oxyphenyl-1-oxy-2-methylaminoäthan)
1000, 0,46, +45; 1-p-Oxyphenyl-1-oxy-2-äthylaminoäthan 600, 0,5, —30; 1-p-Oxyphenyl-
1-oxy-2-n-propylaminoäthan 300, 0,5, —19; 1-p-Oxyphenyl-1-oxy-2-isopropylaminoäthan
370, 0,2, —35; 1-p-Oxyphenyl-1-oxy-2-n-butylaminoäthan 150, 0,5, —21; 1-p-Oxyphenyl-
1-oxy-2-sec-butylaminoäthan —, 0,25, —26; 1-p-Oxyphenyl-1-oxy-2-tert-butylamino-
äthan 250, 0,25, —20; 1-p-Oxyphenyl-1-oxy-2-isobutylaminoäthan 220, 0,2, —4; 1-m-
Oxyphenyl-1-oxy-2-isopropylaminoäthan 320, 0,3, —30; 1-Phenyläthylaminoäthan —,
0,45, +3; 1-p-Oxyphenyl-1-oxyäthylaminoäthan —, 0,5, —30; 1-Phenylisopropylamino-

äthan —, 0,5, —15; 1-Phenyl-1-oxyisopropylaminoäthan —, 0,5, —36. Die blutdrucksteigernde Wrkg. von Tyramin wird bei Zugabe einer OH-Gruppe an das β -C-Atom u. einer Methylgruppe am N-Atom vermindert. Die einfache Alkylierung der Aminogruppe von 1-p-Oxyphenyl-1-oxy-2-aminoäthan führt zu starken blutdrucksenkenden Stoffen, bes. durch Äthyl-, Isopropyl-, sek. Butyl- oder tert. Butyl-Gruppen. Die Ggw. einer Alkoholgruppe am β -C-Atom scheint für diese pharmakol. Wrkg. nötig zu sein. (J. Pharmacol. exp. Therapeut. 89. 297—305. April 1947. Detroit, Mich., Frederick Stearns and Co., Sterling Drug Inc.)

KIMMERLE. 4630

R. Hazard, M. Beauvallet und R. Giudicelli, Umkehr der drucksenkenden Wirkungen zweier dem Adrenalin verwandten diphenolischen Aminoalkohole durch Ergotamin. (Vgl. C. 1947. E. 1173.) An vagotomierten Hunden in Chloralosenarkose bewirkt 3,4-Dioxyephedrin u. Isopropyladrenalin (5—10 γ intravenös) Blutdrucksenkung, die nach 2 mg Ergotamin völlig umgekehrt wird. (C. R. Séances Soc. Biol. Filiales 141. 591—92. Juni 1947. Fac. de méd., Labor. de pharmacol.)

LANGECKER. 4630

Gustav J. Martin, Leo Tolman und Robert Brendel, Die blutdruckerniedrigende Wirkung der 7-Methylpteroylglutaminsäure. Einmalige intravenöse Dosen von 7-Methylpteroylglutaminsäure bis zu 50 mg/kg rufen beim Hunde eine starke Blutdruckerniedrigung hervor. Wiederholung hat geringere Wrkg. zur Folge. Orale Verabfolgung an Katzen (500 mg/kg) hatte keinerlei Wirkung. (Arch. Biochemistry 15. 323 bis 324. 1947. Philadelphia, Nat. Drug Co.)

LOCH. 4630

Sanford R. Courter und John S. Pearson, Orale Quecksilberdiuretica bei ambulant behandelten Patienten mit kongestiven Herzbeschwerden. 56 an verschied. Herzleiden erkrankte Patienten erhielten peroral täglich 2—3 Tabletten Mercuzanthin (CAMPBELL PROD. INC., New York), jede Tablette enthält 0,030 g Hg u. 0,027 g Theophyllin. Die andere Behandlungsweise war verschieden. Orale Hg-Therapie kann oft wirksam parenterale Hg-Therapie ersetzen. (J. Lab. clin. Med. 32. 1514. Dez. 1947. Cincinnati, O.)

KUNZMANN. 4634

T. Edlund und H. Linderholm, Untersuchungen über die Wirkung von Salyrgan auf die Absorption von Wasser und Kolloiden aus Gelenken. Vff. untersuchten eine extrarenale Wrkg. von Hg-Diureticis durch die Absorption von W. u. Kolloiden aus dem Kniegelenk bei Kaninchen. Eine mögliche Erklärung der Wrkg. wird diskutiert; der Mechanismus ist ungeklärt. (Acta physiol. scand. 14. 248—56. 20/11. 1947. Upsala, Sweden, Univ., Inst. of Physiol.)

GOEBEL. 4634

Peter Parry, Quecksilber-Diureticum. Erneute Warnung vor der intravenösen Gabe von „Neptal“ (I, Mercurisalicylaminooacetat) wegen eines Falles von Vergiftungserscheinungen des Herzgewebes (STOKES-ADAMS-Phänomen) während einer Injektion, der dritten der Kur u. 29. Gabe von I überhaupt, das bisher als das sicherste u. am wenigsten tox. Hg-Diureticum bezeichnet wurde. (Brit. med. J. 1947. II. 669—70. 25/10. Stratford-on-Avon.)

PEUKERT. 4634

Bernard Halpern und Olivier Gaudin, Physiologische Eigenschaften des Trithio-p-methoxyphenylpropan. Trithio-p-methoxyphenylpropan übt am Kaninchen in Dosen von 0,01 u. 0,025 g/kg eine diuret. Wrkg. aus, die durch erhöhte Stickstoffausscheidung charakterisiert wird. Der Cl-Geh. ist nicht merklich verändert. Eine choleret. Wrkg. wurde beobachtet. Am Meerschweinchen wurden bis 3—4 g/kg als nicht tox. gefunden, 6—7 g/kg können gelegentlich zum Tode führen. (Bull. Acad. nat. Méd. 131 [3] 111). 265—67. 22/4. 1947. Hosp. Broussais, Clin. méd. propédeut., Labor. de Pathol. exp.)

KUNZMANN. 4634

Raoul Kourilsky und Olivier Gaudin, Therapeutische Eigenschaften des Trithio-p-methoxyphenylpropan. (Vgl. vorst. Ref.) Verss. an Menschen (150) bestätigen die Tierverss. mit Trithio-p-methoxyphenylpropan (I). I wirkt in 80 von 100 Fällen cholerotisch. Bei allen mit Schädigungen der Gallensekretion verbundenen Syndromen wurde mit Dosen von 0,037—0,075 in 24 Std. Besserung erzielt. Intoleranz wurde in 3% der Fälle festgestellt. (Bull. Acad. nat. Méd. 131 [3] 111). 267—69. 22/4. 1947.)

KUNZMANN. 4634

Michel J. Demole, Behandlung der Leberkrankheiten mit Proteinen. Diskussion der verschied. diätet. Behandlungsvorschriften bei Leberkrankheiten mit bes. Berücksichtigung der neueren Forderung einer N-reichen Diät bzw. intravenöse Applikation von Eiweißkörpern. (Schweiz. med. Wschr. 77. 330—32. 15/3. 1947. Genève.)

FRÜHWALD. 4640

Morris I. Eisenstein und George J. Bendo, Die Behandlung der chronischen Salpingitis mit Benzylzimsäure-Ester (Jakobsons Lösung). Die Behandlung von 30 Patientinnen mit chron. Salpingitis mit Benzylzimsäure-Ester zeigte sehr gute Erfolge. Sowohl subjektive Beschwerden wie auch die örtlichen Befunde zeigten eine deutliche Besserung bzw. Heilung. Von der Lsg. wird täglich 1 cm³ intramuskulär appliziert, nach 12 Injektionen wird eine 10tägige Pause eingelegt. Der Vorteil dieser Medikation

liegt darin, daß keine Hospitalisierung erforderlich ist. (Amer. J. Surgery 74. 200—204. Aug. 1947. New York, N. Y., Harlem Hosp., Dep. of Gynecol.) REICHEL. 4640

Marcos A. Tubangui und Mariano Basaca, *Bemerkungen zu den anthelminthischen Eigenschaften des Milchsafes von Papaya (Carica papaya Linn.) und Isis (Ficus ulmifolia Lam.)*. Es wurde die Wrkg. gegen Ascariden, Trichinen u. Oxyuren untersucht. Papaya-Milchsaft war 100% wirksam gegen Hundeascariden, 76,9% gegen Menschen-Ascariden, 71% gegen Trichinen. Der Milchsaft von Ficus ulmifolia war 100% wirksam gegen Ascariden, 93,6% gegen Trichinen. Beide sind unwirksam gegen Hakenwürmer. (Philippine J. Sci. 77. 19—24. Mai 1947.) v. GIZYCKI. 4649

Pedro G. Refuerzo, *Die Behandlung der Fascioliasis beim Milchvieh und indianischen Büffel mit Hexachloräthan und Kamalaeextrakt*. 52 Tiere mit Fascioliasis hepatica oder Gigantea wurden mit 10 g Hexachloräthan u. 1,75 g Kamalaeextrakt auf 30 kg Körpergew. über zwei Tage behandelt. In 32 Fällen waren nach der Behandlung keine Wurmeier im Stuhl nachweisbar. Im Rest der Fälle starke Verminderung der Wurmeier. Wurde die Dosis auf einmal verabfolgt, so starben schwächliche Tiere (4 Stück). (Philippine J. Sci. 77. 25—37. Mai 1947. Manila, Bureau of Animal Ind.) GERBER. 4649

M. Maire, *Therapeutische Prüfung von Nivaquine (3038 R. P.) bei Lambliasis intestinalis*. 16 Patienten mit *Lambliasis intestinalis*. 12 davon wurden vorher ohne Erfolg mit Arsemétine, Quinacrine u. a. behandelt. Die Kranken erhielten täglich 3 Dragees Nivaquine (I) zu 0,1 g vor den Mahlzeiten. Vollständige Heilung bei 14 Patienten, 1 Patient wurde zwar frei von den Parasiten, litt aber weiter an Diarrhoe, bei einem weiteren Patienten besserten sich die klin. Symptome, er wurde aber nicht parasitenfrei. Vf. hebt bes. die gute Verträglichkeit von I hervor. (Arch. Maladies Appareil digestif Maladies Nutrit. 36. 179—81. März/April 1947.) BARZ. 4649

M. O. Nolan, Elizabeth Rogers Mann und Helen M. Churchill, *Der protektive Wert von chemisch imprägnierter Kleidung gegen das Durchdringen von Schistosomencercarien*. In einer ausführlichen Unters. wurden 75 Chemikalien untersucht hinsichtlich ihrer Wrkg., bei Imprägnierung von Kleidung das Durchdringen von Schistosomencercarien (S. c.) zu verhindern. Die betreffenden Substanzen wurden in Acetonlsg. oder in Seifenemulsionen in einer Konz. von 4 ml bzw. g je Quadratfuß Stoff aufgetragen u. nach dem Trocknen wiederholt je 3 Std. lang der Einw. von fließendem W. ausgesetzt. Die Durchlässigkeit der Stoffproben wurde in vitro u. an Mäusen mit S. c.-Suspensionen geprüft. In vitro unwirksam waren: Benzophenon; 2,2-Bis-(p-chlorphenyl)-1,1-dichloräthan; DDT; Cyclohexylbenzoat; Rutgers 612; U. S. T. O. Pinacol 264; Gemisch aus 45% Diäthylenglykolmonobutylätheracetat, 20% Diäthylenglykolmonooäthyläther, 28% A., 7% Maisöl; Butylacetat; N.N-Diäthylacetamid; N-n-Butylacetamid; N.N-Di-n-butyllauramid; N-Äthylacetamid. Wirksam nur vor der Auswaschung waren: Dekahydro-2-naphthol; 2.4.7.9-Tetramethyldecin-(5)-diol-(4.7); 2-Naphthyläthyläther; British compound 666/193; N-n-Butylphthalimid; 2-(x-Äthylphenyl)-äthanol; 2-Chloräthyl-p-chlorbenzoat; Indalon; Dimethylphthalat (I); 2-Phenylcyclohexanol; Rutgers 541; 1.1'-Diphenyl-diäthyläther; 2-Chlor-2'-(2-toloxyl)-diäthyläther; 2-Bromäthyl-p-chlorbenzoat; N-n-Butylpropionanilid; 1-Chlor-n-propylbenzoat; p-Dichlorphenol; 5% Dimethylphthalat +2% G. I.-Seife in W. (II); Isooctyloxybenzyl-dimethylammoniumparaffinat; Diäthylenglykolmonobutylätheracetat; Mannitanmonolaurat; N.N-Di-n-butylacetamid; Monobutylaminoleat. Nach 3 Std. Spülen noch wirksam waren: Diphenylamin; 2-Cyclohexylcyclohexanol; Methyl-(3.4-methylisopropyl)-phenoxyacetat; p-Methylaloxylbenzaldehyd; 2-Chloräthyl-2'-(x-toloxyl)-äthyläther; n-Butyl-dl-malat; 1.1-Diphenyläthan; Tetramethylthiurammonosulfid. Nach 6 Std. Spülen noch wirksam waren: Phenylbenzoat; Di-(2-phenyläthyl)-äther; 1-Äthylcyclohexylbenzoat; Äthyl-2-benzoylacrylat; Pinacol 1029; N-n-Butyllauramid; 5% Benzylbenzoat u. 2% G. I.-Seife in W. (III). Nach 9 Std. Spülen waren noch wirksam: 1-Nitronaphthalin; 2,4-Dinitrobrombenzol; Diallylphthalat; N-(4-Chlorphenoxyäthyl)-cyclohexylamin (IV); 2% G. I.-Seife in Wasser. Nach 12 u. mehr Std. Spülen waren noch wirksam: 2.3.4.6-Tetrachlorphenol; Hexachlorphenol; Dinitro-o-sek.-butylphenol; 1-Methylbenzylbenzoat (V); 3.5-Dimethylphenylbenzoat (VI); Benzylbenzoat (VII); Tribrom-2-naphthol (VIII); Dibutylphthalat (IX); 5% Dibutylphthalat u. 2% G. I.-Seife in W. (X); 1 g Tribrom-2-naphthol u. 1 ml Dioctyl-Na-sulfosuccinat in 10%ig. wss. Lsg.; 0,5 g Tribrom-2-naphthol u. 0,5 ml N-(4-Chlorphenoxyäthyl)-cyclohexylamin; 5% Dibutylphthalat; 1% Tribrom-2-naphthol u. 2% G. I.-Seife in W.; 35% Benzylbenzoat, 55% Dibutylphthalat u. 10% Tween 80, davon Lsg. 1:17 in W.; dasselbe, Lsg. 1:10 in W.; N.N-Diäthyllauramid (XI); Tetraäthylthiurammonosulfid (XII); 45% Benzylbenzoat, 45% Dibutylphthalat u. 10% Tween 80, Lsg. 1:17 in W. (XIII). I—XIII sowie p-Thiocyanodi-n-propylamin; 4,5% Benzylbenzoat u. 0,5% Tween 80 in W.; 5% Dibutylphthalat u. 0,9% Tween 80 in W.; 5% 2-Phenylcyclohexanol u. 2% G. I.-Seife in W.; 5% N.N-Diäthyllauramid u. 0,9% Tween 80 in W. wurden im Tiervers. mit Cercarien von Schistosoma mansoni u.

von Sch. japonicum u. an 2 verschied. Stoffarten geprüft. Die Ergebnisse sind in Tabellen wiedergegeben. Am wirksamsten war XI, das noch nach 144 Std. Spülen S. c.-Durchtritt verhinderte. IX war noch nach 96 Std. Spülen wirksam. (Nat. Inst. Health, Bull. Nr. 189. 180—98. 1947. Washington, D. C., Nat. Inst. of Health, Div. of Trop. Dis.)

KRUSEN. 4649

Myrna F. Jones und Mirriel S. Hummel, *Einfluß des Chlors und des Chloramins auf Schistosomen-Eier und -Miracidien*. Aus Verss. der Vff. über den Einfl. der Chlor- oder der Chloraminbehandlung auf Schistosomen-Eier u. -Miracidien (M) ergibt sich, daß ausgebrütete M von Schistosomum japonicum (SJ) innerhalb von 30 Min. durch Cl₂ bei Cl₂-Resten von 0,2 bis 0,4 mg/Liter abgetötet werden, ebenso durch entsprechende Chloraminbehandlung. Die M von Schistosomum mansoni werden ebenfalls nach 30 Min.-Behandlung mit Cl₂ bei Gesamtchlorresten von 0,2 bis 0,6 mg/Liter u. freiem Cl₂-Rest von weniger als 0,1 mg/Liter abgetötet. Die Eier der SJ sind gegenüber der Chlorung resistenter u. werden erst bei Gesamtchlorresten von 3,9 bis 11 mg/Liter nach 30 Min. abgetötet. Einige überlebten sogar eine zweistündige Behandlung mit Cl₂ oder Chloramin in Konz. von 1,52 bzw. 1,65 mg/Liter u. 30 Min. bei Rest-Geh. von 0,75 bzw. 1,1 mg/Liter, während in einem anderen Vers. bei 1,9 mg/Liter Chloramin u. einem Rest-Geh. von 0,5 mg/Liter nach 2 Std. keine lebenden Eier nachweisbar waren. Bei Behandlung mit Cl₂ waren die entsprechenden Daten etwa 2 mg/Liter u. Rest-Geh. nach 2 Std. von 0,7 bis 1,4 mg/Liter. (Nat. Inst. Health Bull. Nr. 189. 173—79. 1947.)

NIEMITZ. 4649

G. F. Otto und T. H. Maren, *Wirksamkeit substituierter Phenylarsinoxyde gegen Filarien*. Da die bisher verwendeten Antimonverb. zur Bekämpfung bei Litomosoides carinii bzw. Dirofilaria immitis nicht befriedigten, wurden substituierte Phenylarsinoxyde (II) geprüft, nachdem *Mapharsen* (III) in vitro beträchtliche Wrkg. gezeigt hatte. Bes. wird die gute Wrkg. von p-[Bis-(carboxymethylmercapto)-arsino]-benzamid (= Tropical Disease Center No. 970) (I) hervorgehoben. II waren in vitro gegen die Mikrofilarien von D. immitis 10—300mal wirksamer als die wirksamsten Sb-Präparate. Sechs andere II zeigten an Baumwollratten Wirksamkeit, darunter bes. vier Amide, p-Arsenosobenzamid (OAs-C₆H₅-CONH₂) tötete alle ausgewachsenen Würmer mit 0,45 mg As/kg u. red. den Mikrofilarienblutspiegel um 50—80%. Wegen seiner geringen Löslichkeit wurde das O-Atom durch lösl.-machende organ. Reste wie zwei Thioglykolsäurereste unter Bldg. von I ersetzt. I tötet in vivo mit 0,23 mg As/kg ausgewachsene Würmer, aber nicht die Mikrofilarien. Es hat dieselbe Giftigkeit wie III für Laboratoriumstiere, enthielt 20% As u. ist als Pulver u. in 2%ig. Lsg. beständig. Tabelle über Vers.-Ergebnisse im Original. (Science [New York] 106. 105—07. 1/8. 1947. Baltimore, Md., Johns Hopkins Univ., School of Hygiene and Public Health.)

OFFE. 4649

Radamee Orlandi und Fernando E. Armstrong, *Natriumfluorid als ein ascaricidesc Mittel für im Freien aufgewachsene Schweine*. Vff. konnten zeigen, daß die Zulage von 1% NaF jede 3. Woche zum Futter von Schweinen eine gute ascaricide Wrkg. ausübt. Diese wurde bei Applikationen von 0,2 g/pd. Körpergew. Phenothiazin nicht erreicht. (J. Agric. Univ. Puerto Rico 31. 190—202. April 1947. Rio Piedras, Univ. of Puerto Rico, Agric. Exp. Stat.)

KRUSEN. 4649

H. Störck und F. O. Gundersen, *Therapeutische Versuche mit neuen desinfizierenden Salben (Typus Öl-in-Wasser-Emulsion) in der Dermatologie*. Hinweis auf die gute u. rasche Abgabe von wasserlösl. desinfizierenden Medikamenten wie Penicillin, Desogen, Merfen, Invertseife (Ciba) u. Invert-Hg an die Haut aus Öl-in-W.-Emulsionssalben. Die desinfizierende Wrkg. läßt sich in vitro u. vivo verfolgen. Klin. Bewährung bei Pyodermien u. staphylogenen Ekzemen. (Dermatologica [Basel] 94. 355—67. 1947. Zürich, Univ., Dermatol. Klinik.)

DOSSMANN. 4661

Akira Sato, *Harnstoff als natürliches Antisepticum. Harnstoff als Endprodukt des Proteinstoffwechsels, teleologisch behandelt*. Da Umschläge mit 10%ig. Harnstofflsg. bei Rhagaden der Brustwarzen sehr gut wirkten, wird sein Vork. in ARAKAWA-positiver u. negativer Muttermilch (SUGIHARA, Tohoku J. exp. Med. 33. [1938.] 545) als zweckbedingt betrachtet. (Tohoku J. exp. Med. 49. 18. 17/10. 1947. Sendai, Tohoku Univ., Fac. of Med., Dep. of Pediatrics. [Orig.: engl.]

FRÜHWALD. 4661

J. Klosa, *Eine neue chemotherapeutische Substanz aus dem Reich der Symbiosen*. Vorläufige Mitteilung. Bericht über ein neues Pilzpräp. *Evosin* (I), zur Abteilung der Eumycetes u. zur Familie der Usneaceae gehörig. Aus 0,5 g I u. 200 g Ceresin wurde eine Salbe hergestellt, mit der hervorragende Ergebnisse bei prim. bakteriellen oder sek. Hautaffektionen erzielt werden konnten. (Dermatol. Wschr. 119. 594—96. 1947. Udersleben/Kyffh., Org.-Chem. Labor.)

DOSSMANN. 4661

K. Sigg, *Behandlung der Fußmykose und mykotischer Ekzeme mit Sterosan*. An Stelle einer Behandlung mit Jod, Anthrarobintinktur, KMnO₄, Chrysarobin u. aufweichenden

Salicylkombinationen bei Fußmykose u. mykot. Ekzemen wird *Sterosan* (J. R. GEIGY A.G., Basel; I) empfohlen. I steht als Salbe u. Paste zur Verfügung u. ist deshalb bes. günstig für die ambulante Praxis. Die Paste hatte guten Erfolg bei chron., bes. intertriginösen Ekzemen, ebenso bei *Ulcus cruris* u. Furunkulose. (Schweiz. med. Wschr. 77. 123—25. 18/1. 1947. Binningen.) R. KÖNIG. 4661

René Gonin, *Neues Reinigungs- und Entfettungsmittel, seine Anwendungen in der Dermatologie*. An Patienten mit Ekzem, Seborrhoe, Acne u. Scabies wurde ein neues entfettendes Hautreinigungsmittel „*Sandopane*“ (I; Sandoz) erprobt. I war gut verträglich u. reizlos bei guter reinigender u. entfettender Wirkung. (Dermatologica [Basel] 94. 38—44. 1947. Lausanne.) DOSSMANN. 4661

Robert Clément, Hamm, J. Gerbeaux, C. Koupornik und P. Mathey, *Krätzebehandlung des Säuglings mit einer DDT-Lösung*. Es wird eine 6%ig. Lsg. von DDT in einem organ. Lösungsm. (Benzochloryl-MOUNEYRAT) mit hoher Viscosität u. starkem Haftvermögen angewendet. Die Zubereitung ist eine klare, geruchlose, unbrennbare Fl. ohne Nebenwirkungen. Nach einem Seifenbad wird 2mal (15 Min. Zwischenraum) die gesamte Hautoberfläche mit Ausnahme des Gesichtes bepinselt. 24 Std. nach der letzten Pinselung wird gebadet; Kleidung u. Bettwäsche werden nach den klass. Methoden desinfiziert. Wegen der Einfachheit seiner Anwendung u. der guten Erfolge wird das Mittel empfohlen. (Arch. franç. Pédiatrie 4. 505—06. 1947.) PATZSCH. 4665

P. Boymond und W. Jadassohn, *Über Chrysarobin*. *Chrysarobin* verschied. Herkunft entfaltet beim Patienten unterschiedliche Wrkg., obwohl es der Schweizer Pharmakopöe entsprach u. in gleicher Weise in Salben eingearbeitet worden war. (Dermatologica [Basel] 94. 228—30. 1947. Genève, Univ., Clinique Dermatol.) KUNZMANN. 4665

P. D. Jewdokimow, *Die Anwendung von Prontosil und Adrenalin bei Rheumatismus der Pferde*. *Prontosil* (I) + *Adrenalin* zeigen einen zufriedenstellenden Effekt bei der Therapie von akutem Gelenk- u. Muskelrheumatismus; auch bei dauernder Anwendung hat I keine schädlichen sek. Nebenwirkungen — Methodik: 400 ml 1%ig. I-Lsg. in 10%ig. Glucoselsg. werden intravenös injiziert, nach 8 Std. wird eine 2. Injektion von 250 ml vorgenommen. Diese I-Kur wird auch nach Verschwinden der klin. Krankheitssymptome mehrere Tage fortgesetzt, um Recidiven vorzubeugen. Zwischen der 1. u. 2. I-Injektion werden 10 ml *Sol. Adrenalini hydrochlorici* 1:1000 in 100 ml isoton. NaCl-Lsg. injiziert, anschließend werden die Pferde zugedeckt u. in warmen, hellen Ställen untergebracht. Parallel zur allg. soll 3—4 Tage lang eine lokale Therapie durchgeführt werden u. zwar empfiehlt Vf. bei Gelenkrheumatismus Kompressen mit 5%ig. Ichthvolslg. in 70%ig. A. u. bei Muskelrheumatismus leichtes Einreiben mit Senfspiritus. (Бетеринария [Tierheilkunde] 24. Nr. 3. 34—35. März 1947. Leningrad, Veterinärmed. Inst.) H. v. PETOLD. 4670

Rudolf Birkhäuser, *Behandlung der Herpes simplex-Erkrankung der Hornhaut mit Gynergen und Dihydroergotamin (DHE 45)*. *Gynergen* (I) u. *Dihydroergotamin* (DHE 45) (II) erweisen sich zur Behandlung von Herpes simplex als erfolgreich. I oder II wird täglich zweimal (je 1 Ampulle à 1 mg = 1 cm³ verd. mit physiolog. NaCl-Lsg. 1:5) zur Spülung verwendet. Bei Frauen ist während der Menses II vorzuziehen. (Schweiz. med. Wschr. 77. 102—03. 11/1. 1947. Basel.) KUNZMANN. 4670

Hans Feriz, *Injektionsbehandlung von Varizen. Vergleichende Versuche mit dem Fettsäurepräparat „Varidiol“*. Berücksichtigt man die allg. Toxizität, dann können die modernen Fettsäurepräpp. *Kainon* u. *Varidiol* nach den hypertonen Zucker- u. Kochsalz-lsg. (60%ig. Calorose) als die unschädlichsten Mittel zur Verödung von Krampfadern angesehen werden. (Schweiz. med. Wschr. 77. 359—64. 22/3. 1947. Amsterdam.) DOSSMANN. 4670

Léon Binet und Georges Wellers, *Entgiftungsvermögen des Glutathions*. Übersicht über die Anwendung von *Glutathion* bei verschiedenartigen Intoxikationen. — 42 Literaturzitate. (Schweiz. med. Wschr. 77. 8—11. 11/1. 1947. Paris, Fac. de Méd., Labor. de Physiol.) KUNZMANN. 4675

J. Bougomont und D. Brunel, *Über die intravenöse Novocainanwendung bei den Toxikosen (nach 200 Beobachtungen)*. Nach *Novocain* (I) verschwindet die Erstarrung oder das Koma u. der allg. Gesundheitszustand bessert sich. Diese Wrkg. hält aber nur kurz an, so daß I täglich 3- oder 4mal injiziert werden muß (2 cm³). Von 175 Fällen starben 98 u. 75 wurden geheilt. Um die Nachteile wiederholter Injektionen in den Sinus zu vermeiden, werden 10 cm³ I zu dem zu infundierenden Serum gemischt. Von 19 so behandelten Fällen wurden 15 geheilt, 4 starben. (Arch. franç. Pédiatrie 4. 521. 1947.) PATZSCH. 4675

Irene Rosenfeld und O. A. Beath, *Der Einfluß verschiedener Substanzen auf die chronische Selenvergiftung*. *Ascorbinsäure* schützt nicht gegen Ascites durch chron.

Se-Vergiftung. *KJ* erhöht die Toxizität von Selenit u. Selenat. Dagegen schützt die perorale Gabe von *Runkelrübenpektin* gegen durch chron. Se-Vergiftung hervorgerufenen Ascites. (J. Pharmacol. exp. Therapeut. 91. 218—23. Nov. 1947. Laramie, Wyo., Univ.)

WALTER SIMON. 4675

Madelaine R. Brown und Jane L. Hastings, *Die Bedeutung von Arsen in der Entwicklung der Alkohol-Polyneuritis*. Im Harn von 14 Patienten mit Alkohol-Polyneuritis wurden signifikante As-Mengen, bei n. Personen dagegen nur Spuren gefunden. Es wird vermutet, daß A die Ablagerung von As beeinflusst, wodurch As in nachteiliger Weise in den Stoffwechsel eingreifen kann. (Science [New York] 105. 256. 7/3. 1947. Boston, Mass.)

KRUSEN. 4675

John F. Thomson, Joseph Savit und Eugene Goldwasser, *Prüfung von 2,3-Dimercaptopropanol und verwandter Dithiole auf ihre Fähigkeit zur Entgiftung von Lewisit auf der menschlichen Haut*. Vff. befeuchten Hautflächen (1,23 u. 1,69 mm²) mit 0,05 bis 0,1 mg *Lewisit* (I) u. behandeln sie 40 Min. nach der I-Applikation mit 0,4 bis 1,6 mol. Lsgg. verschied. Dithiole (II) in Propylenglycol u. zum Vgl. mit 2,3-Dimercaptopropanol (= BAL, III) bzw. in W. lösl. III-Derivv., u. zwar: III-Diäthanolaminomethylthioäther (IIIa), -N-o-Carboxyphenyl-N-methylaminomethylthioäther, Na-Salz (IIIb), -N-Carboxymethylaminomethylthioäther, Na-Salz (IIIc), -N-Carboxymethyl-N-methylaminomethylthioäther, Na-Salz (IIId), -N-phenyl-N-sulfomethylaminomethylthioäther, Na-Salz (IIIe), -N-methyl-N-glucitylaminomethylthioäther (IIIf), -2-Carboxypentamethylenaminomethylthioäther, Na-Salz (IIIg), -N-Carboxymethyl-N-2-oxyäthylaminomethylthioäther, Na-Salz (IIIh), -N-Carboxymethyl-N-acetylaminomethylthioäther, Na-Salz (IIIi), -N-Carboxymethyl-N-benzoylaminomethylthioäther, Na-Salz (IIIk) u. -Acetamidomethylthioäther (IIIl). Ferner werden folgende II geprüft: N-[2,3-Dimercaptopropyl]-anilinderiv. (IIa), 2,3-Dimercaptopropyläther (IIb), 1,3-Dimercapto-2-propanol (IIc), 1,6-Hexandithiol (IId), 1,3-Propanedithiol (IIE), Diäthanolaminomethylthioäther von IIE, Dithioozamid (IIf), 2,3-Dimercaptopropionsäure (IIg), 2,3-Dimercaptomethylpropionat (IIh) 2,3-Dimercaptopropylamin (IIi), 1,2-Dimercaptobenzol (IIk), 2,3-Dimercaptopropylchlorid (IIl), Phenyläthandithiol (IIm), 3,4-Dimercapto-tetrahydrothiophen-1-dioxyd (IIn), 2,3-Dimercaptopropylharnstoff (IIo), 2,3-Dimercaptopropylurethan (IIp), 2,3-Dimercaptopropylmethyläther (IIq), 2,3-Dimercaptopropylacetat, -propionat, -butyrat, -isopropyläther (IIr), 2,5-Dimercaptothiodiazol (IIs) u. 3,4-Dimercapto-1-butanol (IIt). Es wird festgestellt, daß die blasenbildende Wrkg. von I am besten durch Behandlung mit III verhütet werden kann. Die Heilwrkg. von III, den III-Derivv. u. den II hängt weitgehend von der verwendeten Menge I, dem Zeitraum zwischen dem Kontakt mit I u. der einsetzenden Behandlung, der Temp. u. Feuchtigkeit der Umgebung u. den II bzw. III-Konz. in der Haut ab. Es wird gefunden, daß von den in W. lösl. III-Derivv. IIIa die größte Wrkg. besitzt, während IIIc, IIId u. IIIl weniger stark als III wirksam sind. Von den II zeigen nur IIa, IIi, IIg u. IIr eine dem III ähnliche starke Heilwrkg. gegen I-Einfluß. (J. Pharmacol. exp. Therapeut. 89. 1—13. Jan. 1947. Chicago, Univ., Dep. of Anatomy and Toxicity Labor.)

FAHRNLAENDER. 4675

Helen M. Tepperman, *Die Wirkung der BAL- und BAL-Glucosid-Therapie auf die Ausscheidung injizierten Cadmiums und auf dessen Verteilung im Gewebe*. BAL (2,3-Dimercaptopropanol, I) u. BAL-Glucosid (II) steigerten bei Kaninchen, die intravenös CdCl₂ erhalten hatten, beträchtlich die Cd-Ausscheidung. I-behandelte Tiere schieden im Urin u. Faeces mehr Cd aus als nichtbehandelte, die mit der gleichen CdCl₂-Menge vergiftet worden waren, während bei II-behandelten Kaninchen die vermehrte Cd-Ausscheidung fast vollständig im Urin erfolgte. Bei beiden Gruppen fand die erhöhte Cd-Eliminierung nahezu gänzlich innerhalb der ersten 24 Std. nach der Cd-Injektion statt. Die Cd-Ausscheidung in den Faeces I-behandelter Tiere lag während 5 Tage höher als bei unbehandelten. I-Tiere wiesen in der Niere eine erhebliche Zunahme der Cd-Konz. auf, während die Cd-Konz. der Nieren II-behandelter u. nichtbehandelter, mit CdCl₂ vergifteter Tiere keinen wesentlichen Unterschied zeigten. Die Cd-Konz. in Dünndarm u. Leber war bei Cd-vergifteten Tieren, die I oder II erhalten hatten, kleiner als bei nicht behandelten. Die Ausscheidung u. Verteilung des Cd nach Injektion des lösl. Cd-I-Komplexes, Cd[BAL]₂, unterschieden sich nur wenig von den bei CdCl₂-vergifteten Kaninchen beobachteten. Nach Injektion des entsprechenden Cd-II-Komplexes, Cd-[BAL-Glucosid]₂, wurden während der ersten 24 Std. relativ große Cd-Mengen im Urin ausgeschieden. (J. Pharmacol. exp. Therapeut. 89. 343—49. April 1947. Edgewood Arsenal, Md., Chem. Warfare Center, Med. Div. Labor., Pharmacol. Sect.)

K. MAIER. 4675

K.-H. Elsaesser, *Hirnnervenlähmungen bei Orthotrikresylphosphat-Vergiftung*. (Vgl. C. 1949. I. 709.) Vf. beschreibt bei 3 Patienten das Krankheitsbild der Trikrresylphos-

phatvergiftung, die durch den Genuß von mittels *Trichloräthyl*en (I) entöltem Mohn ausgelöst wurde, der in einer Igeliteinkaufstasche befördert worden war. Durch Einw. des in dem Mohn enthaltenen I wurde Trikresylphosphat aus dem Igelit herausgelöst, wodurch der Mohn die Giftigkeit erlangte. Die Schwere des Krankheitsverlaufs zeigt deutliche Abhängigkeit von der aufgenommenen Giftmenge. (Z. ges. inn. Med. Grenzgebiete 2. 749—54. Dez. 1947. Wernigerode/Harz, Inst. f. med. Forsch. u. Psychiatr. u. Nervenklinik d. Univ. Halle a. d. S.) FAHRNLAENDER. 4675

Ole Hammer und Endel Karmo, Untersuchungen über die Giftwirkung chemischer Pflanzenschutzmittel auf die Honigbiene. Einleitend berichten Vff. über die von ihnen krit. untersuchten Schadensfälle, die erkennen lassen, daß die schwersten Schäden bei staubförmig angewandten Pflanzenschutzmitteln auftreten: geringere Schäden werden von versprühten Mitteln hervorgerufen, u. diese erst nach Einführung Ca-Arsenathaltiger Präpp. an Stelle der bisher verwandten Pb-Arsenat-Präpp.; Zn-Arsenat giftiger als Ca-Arsenat. Staubmittel werden infolge Pollenbegiftung von der Biene unfreiwillig mit aufgenommen, da Jungbienen u. Larven bevorzugt betroffen werden, seltener Feldbienen. Kryolithstaub ist ohne Nachteil, dagegen traten bei mit 30% Ca-Arsenat + 42% Kryolith bestäubten blühenden Feldern erhebliche Schäden auf. Ebenso bei 2.4-Dinitro-o-kresol-Präpp. (Hedolit-O). Zwei DDT-Staubschäden konnten einwandfrei auf Zn-Arsenatzusatz zurückgeführt werden, da DDT ohne Zusatz bei Runkelrübenbestäubung ohne Schäden blieb. — Weiterhin untersuchten Vff. in großangelegten Verss. (bis 1500 Versuchstiere für 1 Gift) die Wrkg. der verschied. Giftstoffe. Nach ausführlicher Schilderung der Methodik (1. Aufbringen von 10 mm³ Zuckerwasser 50%ig. + Gift auf Zunge, 2. Eintauchen in Sprühsg. u. 3. in Puderglocken mit 400 cm² Fläche; gleichartig (ohne Gift) behandelte Kontrolltiere; % tote Tiere nach × Tagen) folgen die Versuchsergebnisse; aus zahlreichen Tabellen u. Kurven ist abzuleiten, daß Ca-Arsenat gegenüber anderen As-Verbb. bes. giftig in hohen Konz. wirkt. — 80% Kryolith + 20% Spritzmittel (= Kryocid) zeigt rasche Wrkg. bei hohen, langsame bei geringer Konzentration. — Cu-haltige Mittel s. Original. — 2.4-Dinitro-o-kresol (Hedolit-O) hat schnelle Wrkg.; wird (bei niedriger Konz.) die Krise überwunden, treten keine weiteren Folgen im Gegensatz zu As-haltigen Mitteln mit akkumulativer Wrkg. auf — DDT-5%ig. (Idosekt) zeigt als Freßgift selbst bis 4% keine Schäden, als Staub leichte Schäden bei höherer Dosierung; bei Anflug von mit Idosekt bestäubten Apfelbäumen ergaben sich keine klaren Schäden. Während Idosekt-Spritzlsgg. (1:50 u. 1:75) beim Eintauchvers. (15 Sek.) keine bes. Giftwrkg. zeigten, wirkt A.-Zusatz selbst in kleinster Menge absol. tödlich (100% an 1 Tag), erst bei verd. Lsgg. 1:200 war keine Gefahr mehr. — DDT (85%ig.) in Zuckerwasser giftig bei 1:50, bei 1:100 prakt. nicht, A.-Zusatz, zwecks besserer Löslichkeit, erhöhte bis 1:250 Verdünnung die Giftwrkg. erheblich. Mit A. (1:250 verd.) behandelte Spritzlsgg. (6,5—9,3 g/m²) ergaben 50% Sterblichkeit, während die 7—8fache Menge, mit A. (1:500) behandelt, keine Schäden hervorrief. Anscheinend ist das Haarkleid der beste Schutz gegen DDT; es war charakterist. (ein Vers.), daß nur ältere Bienen, die ihr Haarkleid an der Oberseite der Brust verloren hatten, eingingen. Bei Tauchverss. (85%ig. DDT u. Spur A.) lag die Sterblichkeitsgrenze wenig unter 1:2500 (30—40%). Bei DDT-Begiftung geben Vff. eine ausführliche Schilderung der Vergiftungserscheinungen (erhöhte Reizbarkeit, Stechlust usw.), die bei 20^o stärker als bei 30^o (Brutschrank) sind, in Übereinstimmung mit Verss. von STAPEL (mündliche Mitt.) an Meligethes (Familie der Glanzkäfer; der Rf.) mit 5% DDT bei 11^o u. 28^o. DDT ist bei 200 g/ha kaum gefährlich, wenn nicht blühende Pflanzen bespritzt oder bestäubt werden. As-haltige Präpp. sind 400mal giftiger als nur DDT-haltige. — Hexachlorcyclohexan („666“) u. Gamma-Präpp. sind sehr giftig als Freß-, Berührungs- u. Respirationsgifte. — Germisan (Saatgutbeize), das 3% Hg enthält, erwies sich bei 1—4% als giftig, ist aber bei der prakt. angewandten Konz. von 0,1% ungefährlich. Bei FeSO₄-20%ig. (Unkrautvertilgung) liegt die Giftschwelle bei 1:250, Schäden sind erst nach 10 Tagen feststellbar, wohl unschädlich. — Ca-Cyanamid (Kalkstickstoff) (als Unkrautmittel) ist bei kleinen Dosen bis 10% erträglich; mit 1:10 bis 1:800 behandelte Tiere einschließlich Kontrolltiere zeigten den 1. Todesfall gleichmäßig über alle Konz. verteilt erst nach 12 Tagen; von Züchtern behauptete Giftigkeit dürfte auf verhältnismäßig große eingesammelte Mengen zurückzuführen sein. — MnSO₄ (wie Kalkstickstoff angewandt) bei 2—10% giftig, daher wohl auch in der Praxis schädlich. — K-Salz der 2.4-Dichlorphenoxyessigsäure (neues Wirkstoffmittel zur Bekämpfung zweikeimblättriger Kräuter) ist bis 1:250 giftig; 1:500 u. 1:1000 unschädlich. In der Praxis wird 1:1000 angewandt, also gefahrlos. — Die Arbeit schließt mit Berechnung der mittleren letalen Dosis auf Grund der mit 9,83 mm³ verfütterten Giftmenge unter Berücksichtigung der Sterblichkeitskurven, für As: 0,39—0,15 γ im allg. übereinstimmend mit HIMMERS Angaben (1934, Verhdl. d. Ges. für ang. Entomologie), für Cu:

2,5—7 γ je nach Pröp., Fe: 7,9—19,7 γ . — Schrifttumsangaben. (Tidsskr. Planteavl 51. 247—309. 1947. Lyngby, Staatl. Bienenzuchtversuchsanst.) RASSFELD. 4675

Sidney Kaye und Paul Reznikoff, *Eine vergleichende Untersuchung des Bleigehaltes von Straßenschmutz in New York City in den Jahren 1924 und 1934*. Um festzustellen, ob die Verwendung von Tetraäthylbenzin zu einer Anreicherung von Pb im Straßenschmutz führt, wurden in den Jahren 1924 u. 1934 an mehreren Straßenecken der Stadt New York Proben gesammelt u. auf ihren Pb-Geh. untersucht. 5 g wurden in einer Quarzschale verascht, das Pb mit heißer verd. HNO₃ extrahiert u. mit Dithizon bestimmt. Bi wurde zuvor mit Dithizon aus saurer Lsg. entfernt. Sn stört nicht, da es bei der Behandlung mit HNO₃ in die vierwertige Form übergeht. Die Abwesenheit von Tl wurde spektrograph. festgestellt. Die Prüfungen ergaben, daß der Pb-Geh. des Straßenschmutzes seit dem Zusatz von Pb-Tetraäthyl zum Bzn. um ca. 50% angestiegen ist. Jedoch wurden schon wesentliche Pb-Mengen festgestellt, bevor Pb-haltige Treibstoffe verwendet worden sind. Im Jahre 1924 wurde ein durchschnittlicher Pb-Geh. von 0,119 g in 100 g Schmutz gefunden; im Jahre 1934 betrug er 0,176 g. (J. ind. Hyg. Toxicol. 29. 178—79. Mai 1947. New York, Bellevue Hosp., Pathol. Labor., u. Cornell Univ., Med. Coll., New York Hosp. and Med. Dep.) FORCHE. 4680

M. D. Bridgland, *Die Verhinderung von Chemikalienvergiftungen in der Industrie*. Allg. Ausführungen. (Soc. chem. Ind. Victoria [Proc.] 47. Nr. 1. 838—53. 1947.)

KRUSEN. 4681

Ernst Holstein, *Die Körperfarbstoffe bei Berufskrankheiten*. Zusammenfassende Darst. über Hämoglobin u. dessen Umwandlungs- u. Abbauprodd., die infolge Einfl. von gewerblichen Giften entstehen. (Z. ges. inn. Med. Grenzgebiete 2. 705—10. Dez. 1947. Berlin, Univ., I. Med. Klinik.) FAHRNLAENDER. 4681

Gerhard Kahlau, *Tödliche Pneumonie nach Glasstaubinhalation durch Verarbeitung eines Kunststoffes aus Glaswolle*. Der tödliche Verlauf einer abscedierenden, croupösen Pneumonie u. confluierender Bronchopneumonie wird unter Berücksichtigung des Sektionsbefundes darauf zurückgeführt, daß der Verstorbene in Ausübung seines Berufes an 23 8-stündigen Arbeitstagen Glasstaub einatmete, der beim Annageln von grobem Glaswollgewebe entstand. (Frankfurter Z. Pathol. 59. 143—50. 1947. Frankfurt a./M., Univ., Senckenbergisches Patholog. Inst.) BRAUKMANN. 4681

A. Policard und E. Pruvot, *Untersuchungen über den Angriffsweg und die Auflösung von Aluminiumpartikeln durch pulmonäre Phagocyten*. Ratten wurden künstlich dyspnoisch gemacht u. dadurch gezwungen, pulverisiertes Al einzusatmen. Es wurde Al-Pulver, wie es zur Fabrikation metall. Farben benutzt wird, verwendet. Die Puder-teilehen sind mehr oder weniger unregelmäßige Plättchen von ziemlich konstanter Dicke (5—8 μ) u. verschied. Durchmesser (5—25 μ). Ein großer Teil des Metallstaubes wird von den Bronchien zurückgehalten, ein kleinerer Teil dringt bis zu den Alveolen u. wird von den alveolären Phagocyten phagocytiert. In diesen Zellen werden die Al-Partikel langsam (in 8—10 Wochen, je nach der Größe der Partikel) angegriffen u. zu monokristallinen Oktaedern ungefähr von der Hälfte eines μ aufgelöst. Der Mechanismus der Auflösung durch das Protoplasma ist noch ungewiß. Es werden verschied. Faktoren angenommen: p_H, Ionisation der Salze, bes. des NaCl, usw. (Bull. Histol. appl. Physiol. Pathol. 24. 168—73. Sept./Okt. 1947. Lyon-Saint-Étienne, Centre d'étude des pneumoconioses.) HOHENADEL. 4681

A. Policard, *Experimentelle Untersuchungen über die schädlichen Wirkungen von metallischem Aluminiumstaub*. Bericht über mehr als 100 Tiervers., bei denen Suspensionen von üblicher Aluminiumbronze-farbe u. bis auf eine Teilchengröße von 2—6 μ gepulvertem Al+Mg (3:1) bis zu 10 Monate lang ohne Nachteile intratracheal injiziert wurden. (Bull. Acad. nat. Méd. 131 ([3] 111). 543—44. 1947.)

SCHMIDT-JOHANSEN. 4681

F. P. Simon, Albert M. Potts und R. W. Gerard, *Die Wirkung von Cadmium und Thiolen auf Gewebe und Enzyme*. Cd ist als Gewerbegift bekannt. Verss. mit Organbreien oder -schnitten zeigen, daß Cd mit dem Gewebseiweiß reagiert u. dessen Löslichkeit beeinträchtigt, wodurch es zu einer Minderung von Enzymaktivitäten kommt. Obwohl eine Bindung von Cd an SH-Gruppen festgestellt wurde, kann die Giftwrkg. hierdurch allein nicht erklärt werden. Tyraminoxidase, ein Thiolenzym, wird durch Cd kaum gehemmt. Thiole, vor allem 1,2-Dithioglycerin, können die hemmende Wrkg. des Cd auf die Enzyme z. T. kompensieren. Das am stärksten betroffene Enzym ist die Bernsteinsäuredehydrogenase, weniger die Cholinoxidase. Alkal. Phosphatase u. Cytochromoxydase scheinen durch Cd nicht gehemmt zu werden. (Arch. Biochemistry 12. 283—91. 1947. Chicago, Univ., Dep. of Physiol. and Biochem.) LOCH. 4681

N. D. Rosenbaum, *Dichloräthan als Industrie-Gift*. Es werden verschied. Vergiftungs-fälle mit Dichloräthan (I) beschrieben. Bei einer direkten Einnahme von 40—50 g

I wurden schwere Entzündungen der inneren Organe beobachtet, die je nach der Einwirkungsdauer nach 1—3 Tagen den Tod zur Folge hatten. Beim Auftreffen auf die Haut wurde eine schwere Dermatitis mit einer Nekrose der Epidermis festgestellt, deren Heilung sehr schwierig war. Beim Einatmen von 0,3—0,5 mg/Liter I-Dämpfen wurden allg. Schwäche, Kopfschmerzen, Schwindelanfälle u. Brechreiz beobachtet; gleichzeitig trat eine leichte Temp.-Erhöhung bis 37,1—37,5° ein. Bei Konz. unter 0,1 mg/Liter wurden keine spezif. Änderungen der inneren Organe festgestellt. Es wird vorgeschlagen, bei geringsten Vergiftungserscheinungen die Arbeiter sofort auf einen anderen Arbeitsplatz überzuführen. Ein Auswechseln der gesunden Arbeiter ist nach je 4—6 Monaten erforderlich. (Гигиена и Санитария [Hyg. u. Sanitätswes.] 12. Nr. 2. 17—21. 1947. Akad. der med. Wiss. UdSSR, Inst. f. Arbeitshyg. u. Berufskrankheiten.) TROFIMOW. 4681

F. Pharmazie. Desinfektion.

C. Guidini und L. Sargenti, *Compressi acidi acetylosalicylici compositi Ph. H. V.* Zus.: Acid. acetylosalicyl. 0,5 (g), Codeinum phosphor. 0,02, Phenacetinum 0,5, Amylum Tritici 0,08. Der auf das Codeinphosphat zurückzuführenden Gelbfärbung wurde durch Verwendung der Codeinbase, dem Zerfall des Aspirins in Essig- u. Salicylsäure durch Zusatz von Al-Hydroxyd vorgebeugt. Vorgeschlagene Vorschrift: Acid. acetylosalicyl. 0,50 (g), Codeinum 0,016, Phenacetinum 0,50, Alumina hydrata 0,20, Acid. stearanicum 0,05, Amylum Tritici 0,08, Talcum purificatum 0,03, in summa 1,376. (Pharmac. Acta Helvetiae 22. 612—13. 31/10. 1947.) C. O. LAUBSCHAT. 4766

W. Hecht, *Neuere Arbeiten über den Einfluß von Klima und Boden auf die Gehaltschwankungen bei Arzneipflanzen.* (Vgl. C. 1948. E. 2172.) Übersicht mit 16 Literaturangaben. (Scientia pharmac. 15. 51—55. 31/12. 1947.) BARZ. 4782

H. Spirig und P. Casparis, *Die derzeitige Qualität der Arzneidrogen.* 3. Mitt. (2. vgl. Pharmac. Acta Helvetiae 20. [1945.] 333.) Einzelbericht über die Unters. von 17 verschied. in 232 Mustern vorliegenden officinellen, vorzugsweise ausländ., größtenteils auch als Gewürze gebrauchten Drogen u. zusammenfassende Mitt. über diese u. frühere Prüfungen von insgesamt 22 verschied. officinellen Drogen in 278 pulverisierten u. 24 unzerkleinerten Mustern der Jahre 1944 u. 1945 aus dem Schweizer Drogengroßhandel. 61% der Drogen waren pharmako-poekonform, 32% verfälscht, 5% minderwertig, 6% verunreinigt durch Sand u. Schmutz. (Pharmac. Acta Helvetiae 22. 139—46. 31/3. 1947. Bern, Univ., Pharmaz. Inst.) DANN. 4782

Alba Raimondi, *Über den Anthraglucosidgehalt verschiedener Rhamnusarten.* Eine Best. des Anthraglucosid(I)-Geh. ergibt bei 2 Proben von Rhamnus alpina L. Werte von 4,1 u. 7,4%. Eine Zusammenstellung der Literaturangaben über den I-Geh. verschied. in Italien einheim. sowie exot. Rhamnusarten zeigt die höchsten Mindestgeh. bei Rh. alpina u. der immergrünen Rh. Alaternus L., die danach für die Verwendung als Drogen an Stelle von Rh. purshiana bes. in Frage kommen. Der I-Geh. ist in der Wurzelcortex höher als in der Cortex des Stammes u. im Laub; in der Wurzelcortex hat er ein Maximum im Oktober, während er in den übrigen Teilen von Oktober bis Juni ansteigt. Es ist nicht sicher, ob die purgative Wrkg. der Rhamnusdroge allein auf ihren I-Geh. zurückzuführen ist; diese Frage wird unter Heranziehung anderer Purgativa näher diskutiert. (Fitoterapia [N. S.] 18. 1—4. Juli/Sept. 1947. Dott. Inverni e Beffa S. A.) REITZ. 4782

Giuseppe Parisi, *Der Wurmfarn. Wirksame Prinzipien und ihre Bestimmung.* Zusammenfassende Darst. der Inhaltsstoffe des Wurmfarns u. der chem. u. biol. Methoden zur Best. ihrer Gehh. in der Droge. (Fitoterapia [N. S.] 18. 1—5. Okt.-Dez. 1947. Dott. Inverni & Della Beffa S. A.) REITZ. 4782

Hans Guggisberg, *Die Bedeutung der Reinstoffe des Mutterkorns.* Geschichtlicher Überblick über die Entdeckung u. Konst.-Aufklärung der Mutterkornalkaloide (*Ergotamin-Ergotoxingruppe*; *Ergobasinegruppe*) u. ihre klin. Anwendung. (Schweiz. med. Wschr. 77. 98—101. 11/1. 1947. Bern, Univ., Frauenklinik.) PEUKERT. 4782

N. K. Basu und P. C. Dandiya, *Chemische Untersuchungen über Premna Integriifolia Linn.* Mitt. über Isolierung u. pharmakolog. Eigg. von 2 in *Premna Integriifolia L.* (*Premna spinosa Roxb.*), *Verbenaceae* gefundenen Alkaloiden: *Premnin* (I) u. *Ganiarin* (II). Isolierung: 10 kg grob gepulverte Droge wurden mit heißem A. erschöpfend extrahiert, der Auszug von gebildetem Sediment (Mischung hochmolekularer, ungesätt. arom. KW-Stoffe) abfiltriert, eingengt u. das Konzentrat mehrfach mit total 5 Liter 1%ig. warmer HCl-Lsg. ausgeschüttelt. Die Ausschüttlung wurde durch Waschen mit Chlf. entfärbt, mit Na₂CO₃ bzw. NaOH alkalisiert u. mit Chlf. ausgeschüttelt. Dies gelang nur unvollständig. Die verbleibende wss., nach DRAGENDORFF positive, Fl.

(III) wurde neutralisiert u. auf II verarbeitet. I-Isolierung: Die Chlf.-Phase wurde über wasserfreiem Na_2SO_4 getrocknet, filtriert u. das Chlf. abdestilliert. Der 4,2 g schwere Rückstand wurde erneut in wenig Chlf. gelöst, die Lsg. fraktioniert, durch Zugabe von wenig Gasolin bzw. Ae. von harzigen Stoffen befreit, u. aus ihr das amorphe, gelbe, nicht krist. I isoliert. Darst. des I-Chlorids: Das in trockenem Ae. gelöste I wurde mit wenig HCl-A. als farbloses, krist. *Hydrochlorid* gefällt u. aus absol. A. umkristallisiert. F. 211—213°, Ausbeute 65 mg. Darst. der Base: I-*Hydrochlorid* wurde mit feuchtem Ag_2O verrieben, mit wenig W. innig vermengt u. aus dem bei 70° evaporierten Filtrat die amorphe Base, F. 82°, isoliert. Weitere Deriv.: I-*Pikrat*, F. 98—101° (Zers.); I-*Chloroplatinat*, Zers. bei 254—256°. Elementaranalyse des *Hydrochlorids* (Semi-Mikro-Verbrennung): C 67,88, H 6,096, N 5,551, Cl 14,41. Durch Division durch den N-Geh. resultiert die Bruttoformel $\text{C}_{14}\text{H}_{15}\text{NO}$ mit einem errechneten Mol.-Gew. von 213. Letzteres stimmt mit dem durch Veraschung des Pt-Deriv. aus dem Pt-Rückstand berechneten von 212 fakt. überein — II-Isolierung: III wurde durch konz. Pb-Acetatlg. von Gerbsäuren, das Filtrat durch Einleiten von H_2S von überschüssigem Pb^{++} , das hiervon gewonnene Filtrat durch Einleiten von Luft von überschüssigem H_2S befreit u. im Vakuum zur Trockne eingedampft. Der Rückstand wurde mit absol. A. extrahiert, der Auszug eingengt u. mit einem Überschuß von Ae. ein Harz-Salzgemisch ausgefällt. Letzteres wurde erneut mit A. u. Ae. behandelt u. die vereinigten Ae.-A.-Lsgg. zur Trockne eingedampft. Es resultierte ein braungelbes Produkt. Das *Chloroplatinatderiv.* zersetzt sich bei 239—241°. Pharmakolog. Wrkg. des I: Im Froschvers. wirkte I gefäßverengend, die Herzkontraktion vermindern u. pupillenerweiternd. (J. Amer. pharmac. Assoc., sci. Edit. 36. 389—91. Dez. 1947.) C.O. LAUBSCHAT. 4782

N. M. Basu, G. K. Ray und N. K. De, *Über den Vitamin C- und Carotingehalt verschiedener Pflanzen und Blüten, die im „ayurvedic system of medicine“ Verwendung finden.* Die Unters. zahlreicher, in Indien medicin. verwendeter Pflanzen auf ihren Vitamin C u. Carotingeh. ergab, daß diese Pflanzen entweder reich an beiden Stoffen sind oder doch mindestens einen beträchtlichen Carotingeh. aufweisen. (J. Indian chem. Soc. 24. 358—60. Sept. 1947. Calcutta, Previdency Coll., Physiol. Dep.)

NEZEL. 4782

C. Rossi und R. Baldacci, *Sedimentation und Granulometrie von Talkum.* Vff. erläutern die Berechnung des mittleren Durchmessers von gemahltem Talkum aus der Neigung der an den Anfangspunkt der Sedimentationskurve gelegten Tangente. Sie benutzen die Gleichungen $d_s = 12hd_s \eta \Delta_0 / (d_s - d_1)^2 P_c g$ u. $\Delta_0 = (D_0 - D_t) / t$ (h = Schwimmerhöhe, η = Zähigkeit des Lösungsm., d_s ; d_1 = Dichten des Pulvers u. der Fl., P_c = Konz. in cm^3 , g = Schwerebeschleunigung, D_0 u. D_t = Dichten der Suspension in den Zeiten 0 u. t), die auch dann brauchbar sind, wenn die BOLTZMANN-Statistik nicht befolgt wird. Die Sedimentationskurven können in der beschriebenen Weise mit einer hydrostat. Waage oder bei geringeren Genauigkeitsanforderungen mit einem beliebigen Densimeter bestimmt werden. (Chim. et Ind. 58. 223—27. Sept. 1947.)

SCHEISS. 4786

Bernard D. Davis, *Die Darstellung und Stabilität von fettsäurefreiem Polyoxyäthylensorbitanmonooleat („Tween“ 80).* Da geringe unveresterte Fettsäuremengen in dem Handelsprod. „Tween“ 80 für dessen bakteriell. Wrkg. schädlich sind, reinigt Vf. dieses, wobei er eine Ausbeute von 70% u. ein Ausbringen der verunreinigenden Fettsäure bis auf 90% erzielt. Die Hydrolysegeschwindigkeit von „Tween“ 80 in wss. Lsg. wird kurz beschrieben. In konz. Lsg. kann das gereinigte Prod. im Eisschrank während mehrerer Wochen unverändert aufbewahrt werden, ohne daß die Hydrolyse 1% übersteigt, in fester Form noch über längere Zeiträume. (Arch. Biochemistry 15. 359—64. Dez. 1947. New York, N. Y., Labor. of the Rockefeller Inst. for Med. Res.)

JÄGER. 4786

H. Collet und J. Ferrari-Chopard, *Herstellung von cyanwasserstoffhaltigen destillierten Wässern.* 1. Mitt. Kirschlorbeerwasser mußte während des Krieges in Algier durch ein Destillat aus Mispelkernen ersetzt werden, das nach der officinellen Meth. nicht auf den vorgeschriebenen Geh. von 1% HCN zu bringen war. Die Möglichkeit der Anreicherung durch fraktionierte Dest. wurde untersucht u. gefunden, daß die Ausgangskonz. des HCN nur geringen Einfl. auf das Ergebnis hat, welches in erster Linie von der Intensität der Heizung u. der Wirksamkeit der Rektifikationskolonne (RK) abhängt. Mit einer RK von 1—1,5 theoret. Böden können aus verd. Lsgg. den Anforderungen entsprechende Destillate erzielt werden. (Ann. pharmac. franç. 5. 307—18. Mai 1947.)

v. GIZYCKI. 4790

K. Weber, *Natürliche Inhibitoren.* Unterss. über die Wrkg. von natürlichen Inhibitoren (PAe.-Extrakt aus Hafermehl; Vitamin E Handelspräp. aus Weizenkeimen), auf die Autoxydation von Jodoform (0,01 mol. Lsg. in Bzl., Titration des freien Jods

mit $n/1000 \text{ Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Lsg.) unter Violett- u. UV-Licht. Die Inhibitorwrkg. ist nur durch eine Abnahme der Rk.-Geschwindigkeit zu erklären, während die Filterwrkg. des Lösungsm. durch Absorption photochem. wirksamen Lichtes sowie die Rk. mit freiem Jod auszuschließen sind. (Archiv Kem. [Arch. Chim.] 19. 1—9. 1947.) C.VOGEL. 4790

Harry W. Hind, Frank M. Goyan und T. W. Schwarz, *Bemerkungen über die Rolle der Wasserstoffionenkonzentration und des Puffersystems bei der Bereitung von Lösungen für das Auge*. Anregungen für die Bereitung von Eserin-Augentropfen werden gegeben. (J. Amer. pharmac. Assoc., sci. Edit. 36. 413—14. Dez. 1947.) SCHMERSAHL. 4790

U. P. Basu und N. Ray, *Standardisierung indischer Ochsen-galle durch ihren Brechungsindex*. Die Gallenblasen von Ochsen, aus Schlachthäusern geliefert, geben keine Galle von gleichförmigen charakterist. physikal. Eigenschaften. Der Brechungsindex gibt einen guten Maßstab ab für ihre Qualität. Im Durchschnitt schwankt er von 1,3442—1,3445 (Bezugstemp. nicht angegeben). Eine Galle mit einem Index von 1,3410 oder niedriger ist nicht für die Herst. von Gallensäurederivv. (I) wegen der niedrigen Ausbeute geeignet. Getrocknetes Gallenpulver zeigt alle Charakteristiken von Gallensalzen u. kann für die Herst. von I verwendet werden. Die Gallenblasen aus verschied. Schlachthäusern in Indien können für die Gewinnung von Galle verwendet u. dann in ein Trockenpulver mit Hilfe gewöhnlicher Evaporation umgewandelt werden. (Ind. News Edit. J. Indian chem. Soc. 10. 135—38. 1947. Calcutta, Bengal Imm. Res. Labor.) PATZSCH. 4790

G. Beyer, *Biologische Untersuchungen über chirurgisches Nahtmaterial*. Vor- u. Nachteile von *Catgut* (I) u. *Brokafil* (*Flexofil*; II). Von den nichtresorbierbaren Fäden nennt Vf. *Zwirn*, *Naturseide*, *Pferdehaar*, *Silkwormgut*, *Syrhofil*, *Synthofil* u. *Perlon*. Nach Implantationsvers. ist I aus Gründen mangelnder oder unzuverlässiger Sterilität nicht völlig befriedigend, während II auf jeden Fall steriler u. bzgl. seiner Resorptionszeit u. seiner sonstigen biolog. Eigg. unbedingt I gleichzusetzen ist. In der Gruppe der nicht resorbierbaren Fäden halten sich *Perlon*, *Synthofil* u. *Zwirn* ungefähr die Waage, die *Naturseide* rangiert wenig dahinter. (Zbl. Chirurg. 72. 1452—60. 1947. Berlin.) KERN. 4794

P. Cibis und J. Kimmig, *Alloplastiken in der Augenheilkunde mit „Supramid“*. *Supramid* (I) dient als alloplast. Ersatzmaterial in der Augenheilkunde. I entsteht aus Hexamethyldiamin u. Adipinsäure als lineares Kondensationsprod. (Mol.-Gew. 10000—20000). Im Fadenmol. liegen CO- u. NH₂-Gruppen einander gegenüber. Infolge der vielen Peptidbindungen besteht eine gewisse Ähnlichkeit mit Eiweiß. Auf Grund hoher Biege- u. Bruchfestigkeit kann I auf die Form des feinsten Fadens u. massiven Blocks gebracht werden. Im Gewebe ist die postoperative Rk. meist auf ein 24 Std. anhaltendes Ödem beschränkt. Es wird über 71 (von 74) eingeilte I-Stücke berichtet. (Klin. Monatsbl. Augenheilkunde augenärztl. Fortbild. 112. 75—79. 1947. Heidelberg, Univ., Haut- u. Augenklin.) LANGECKER. 4796

—, *Neue Arzneimittel*. *Digalmed* (BIOMED SUMMER & ELSNER Berlin): *Digitalis purpurea*-Präparat. — *Dysargion* (KATADYN GmbH., Berlin): Adsorbens mit 1% Katadynsilber. Anwendung bei Enteritiden, Ulcus, Durchfall. — *Elco* (E. LEHMANN & Co. KG., Hannover-Herrenhausen): *Terra uliginosa* bei Magen- u. Darmerkrankungen. — *Gruma Blasen- und Nierentee* (GRUMAPHARM W. GRUNDMANN, Berlin-Lichterfelde Ost): *Folia uvae ursi*, *Flores Stoechados*, *Herba Equiseti*, *Folia Betulae*, *Herba Rutae*, *Fructus Phaseoli*, *Herba Urticae*. — *Gruma Brust- und Hustentee* (Hersteller wie vorst.): *Folia Rubi Idaei*, *Folia Rubi fruticosi*, *Flores Verbasci*, *Herba Millefolii*, *Flores Calendulae*, *Folia Farfarae*, *Fructus Foeniculi*, *Flores Sambuci*, *Flores Tiliae*, *Herba Menthae*, *Folia Plantaginis*. — *Gruma Gallen- und Lebertee* (Hersteller wie vorst.): *Herba et Radix Chelidonii*, *Herba Hyperici*, *Herba Solidaginis*, *Herba Cardui Benedicti*, *Flores Stoechados*, *Herba Urticae*, *Herba Millefolii*, *Folia uvae ursi*, *Cortex Frangulae*, *Folia Menthae*, *Fructus Phaseoli*. — *Gruma Gicht- und Rheumatee* (Hersteller wie vorst.): *Herba Millefolii*, *Folia Betulae*, *Herba Cardui Benedicti*, *Folia Juglandis*, *Herba Plantaginis*, *Fructus Phaseoli*, *Herba Urticae*, *Herba Hyperici*. — *Grumapekt-Hustentropfen* (Hersteller wie vorst.): Extrakte aus *Herba Serpylli*, *Radix u. Flores Primulae*, *Folia Menthae*, *Herba Thymi*, *Fructus Foeniculi*, *Herba Erysimi*, *Castanae* u. KBr. — *Heximed* (BIOMED SUMMER & ELSNER, Berlin): Ampullen mit camphersaurem Hexamethylentetramin. — *Katoxyn* (KATADYN GmbH., Berlin): Katadyn-Silber, lipidlösl. H₂O₂-Präp., lokal bei schlecht heilenden Infektionen. — *Kola-Bitts* (NOVA-BITTS GmbH., Dahlen): Vitamin, Fett, Eiweiß, Hefe, Kola. Anregungsmittel. — *Medalgetten* (BIOMED SUMMER & ELSNER, Berlin): Dimethylaminophenazon, Phenacetin, Acetylsalicylsäure, Chinin. — *Medallergan* (Hersteller wie vorst.): Ephedrin, Suprarenin in Ampullen, Antiatmaticum. — *Meddysent* (Hersteller wie vorst.): Tannin, Kohle, Silber, Jodoxychinolinsulfosäure, *Nux vomica*. Anti-

diarrhoicum. — *Mediamid* (Hersteller wie vorst.): Pyridin- β -carbonsäurediäthylamid u. Kampher. Kreislaufmittel. — *Medicard* (Hersteller wie vorst.): Crataegus, Convalaria, Digitalis, Scilla, Tabacum, Valeriana, Kampfer, koll. Gold, K_2CO_3 . Herztonicum. — *Medifebrin* (Hersteller wie vorst.): Aconit, Arnica, Belladonna, Bryonia, Kampfer, Cholesterin, Chinin, KJ. Fiebermittel. — *Medilaryn* (Hersteller wie vorst.): Trioxy-methylen, Lactose, äther. Öle. Halstabletten. — *Medilaryn forte* enthält außerdem Anästhesin. — *Medituss* (Hersteller wie vorst.): Sennega, Thymus, Eucalyptus, Süßholz, Farfara, NH_4Cl , Kalium sulfogujacolicum, Benzoesäure. — *Micropur 1000* (KATADYN GmbH., Berlin): Lösl., oligodynam. Ag-Salz 1%ig. Zur Trinkwasser-Entseuchung. — *Oligodyn* (Hersteller wie vorst.): 0,5% oligodynam. wirkendes Ag zum Gurgeln u. zur Wundbehandlung. — *Oligodyn forte* ist 1%ig. — *Synovia* (E. LEHMANN & Co. KG., Hannover-Herrenhausen): Terpentinsalbe gegen Rheuma u. Neuralgien. — *Schick-Mikro-Vakzine* (WALLA GmbH., Augsburg): Mikrokokkenvaccine nach FISCHER-SCHICK. Gelenkleiden. — *Schick-Osteo-Vakzine* (Hersteller wie vorst.): Staphylokokkenvaccine. — *Tann-Amigo* (E. IMMISCH, Dresden): $CaCO_3$, Tannin, Extractum Pini corticis, bei Darmerkrankungen. — *Tusanex* (E. LEHMANN & Co. KG., Hannover-Herrenhausen): Terra uliginosa, Aesculus hippocastanus, Extractum Genistae, Ulcus cruris. — *Tussolvin* (Dr. H. KÖNIG & Co., Lübeck): Herba Serpylli, Herba Equiseti, Herba Millefolii, Folia Farfarae, Capites Papaveris, Fructus Anisi, Radix Liquiritiae, NH_4Cl , Natriumbenzoat. Hustensaft. (Pharmazie 2. 191—92. April 1947.) HOTZEL 4800

—, *Neue Arzneimittel und pharmazeutische Spezialitäten. Pyrimal* (SCHERING AG., Berlin): p-Aminobenzolsulfonamido-2-pyrimidin, Tabletten zu 0,5 g u. Ampullen mit 10%ig. Lösung. — *Ticarda-Hustentropfen* (FARBWERKE HÖCHST, Frankfurt a. M.): 1%ig. Lsg. des Hydrochlorids des Diphenyldimethylaminoäthylbutanons mit 2% Suprifen. — *Thional* (CHEM. PHARM. FABRIK CARL WARMANN & Co., Bünde): Mittel gegen Madenwürmer in Salbenform, enthält als Wirkstoff Phenothiazin. (Pharmaz. Ztg. 83. 94—95. 15/5. 1947.) HOTZEL 4800

—, *Neue Arzneimittel. Aceneu* (L. BRUNNER KG., Bad Homburg v. d. H.): Schnupfensalbe mit Brenzcatechin-Methylaminoäthanol, Ascorbinsäure. — *Bronetten* (UNION CHEM. FABRIK GmbH., Calbe/Saale): Halstabletten mit Paraformaldehyd. — *Dolostag Tabletten* (OTTO STUMPF AG., Leipzig): Phenacetin, Aminopyrin, Antipyrin. — *Eufonal Hustentropfen* (Hersteller wie vorst.): Enthalten äther. Öle, Pflanzenauszüge, NH_4Cl , KBr. — *Fugersan konzentriert* (PETZOLD ARZNEIMITTEL, Meißen): Auszug aus Fumaria, Geranium, Sarcothamnus. Kreislaufmittel. — *Oriscurat* (OTTO STUMPF AG., Leipzig): Gurgelmittel, enthält Al-Verbb., Kamille, Glycerin u. äther. Öle. — *Ostalax Tabletten* (Hersteller wie vorst.): Frangula. Rhabarber. — *Rhinostag* (Hersteller wie vorst.): Nasenemulsion mit Menthol, Oleum Menthae u. Borsäure. — *Sanocardol Herztropfen* (Hersteller wie vorst.): Cactus, Adonis, Crataegus, Valeriana als Tinkturen, homöopath. Verd. von P, Aurum-Natrium chloratum. Cardiotonicum. — *Sulfostan* (PETZOLD-ARZNEIMITTEL, Meißen): Schwefelpuder. — *Stomal* (Hersteller wie vorst.): $MgCO_3$, $NaHCO_3$, MgO , Terra medicata. Magenpulver. — *Tannogal* (Hersteller wie vorst.): Tannin, Terra medicata. Stopfmittel. — *Tannostag* (O. STUMPF AG., Leipzig): Al-Verb., Tannin. Stopfmittel. (Pharmazie 2. 239—40. Mai 1947.) HOTZEL 4800

—, *Neue Arzneimittel und pharmazeutische Spezialitäten. Geroskabin* (EDUARD GERLACH, Lübbecke): Scabies-Salbe. — *Thiomidil* (FA. WANDER, Bern): Tabletten zu 0,025 g 4-Methylthiouracil. — *Thromboplastin*. Injizierbares Mittel gegen lokale Blutungen nach ZONDEK. (Pharmaz. Ztg. 83. 76. 1/5. 144. 15/6. 1947.) HOTZEL 4800

Liteanu Candiu, Über die Herstellung von Kaliumjodid. 1 Teil J, 2 Teile W., wenig KJ u. 0,2 Teile Fe-Pulver werden unter Kühlen bis zum Entfärben verrührt, mit 30%ig. KOH bis zur schwachen Alkalität versetzt u. vom Fe(OH) $_2$ · 2Fe(OH) $_3$ abgeseigt. Die Lsg. wird eingedampft, dabei entstandenes J u. KJO $_3$ mit Hydrazinhydrochlorid red. u. das KJ durch Abkühlen auskrist. (darf nach der rumän. Pharmakopoe bis 0,5% KCl enthalten). Die Mutterlauge liefert nach Eindampfen weiteres reines u. farbloses KJ. — 96% Ausbeute. Vorteile vor bisherigen Arbeitsweisen. (Ann. sci. Univ. Jassy, Part I 30. 160—63. 1944/47. Sep. Cluj, Univ., V. Barbes⁶, Labor. de Chim. Anorgan.) BLUMRICH 4804

Francisco de Maldonado Rita, Die Sulfamide. Zusammenfassender Bericht über Herst. des Sulfanilamids: wichtigste Methoden, Herst. aus Acetanilid u. Chlorsulfonsäure über Acetylsulfanilsäurechlorid u. Acetylsulfanilamid im Labor. u. techn. (Fabrikationsschema u. Übersicht der Abwandlungen zur Herst. von Sulfaganidin, Sulfapyridin u. Sulfathiazol), phys. u. chem. Eigg., Farb- (bes. Diazotierungs-), Fällungs- u. Nachw. u. Unterscheidung, Reinheitsprüfung u. Bestimmung. — 86 Literaturzitate. (Afinidad [3] 24. 197—205. Sept./Okt. 252—61. Nov./Dez. 1947.)

v. DECHEND. 4806

James W. Jones und Alfred Halpern, *Synthese und Untersuchung einiger N-Dioxypropylsterivate*. Um Sulfathiazol, Saccharin u. Phenobarbital in wasserlösli. Form dem Körper zuführen zu können, stellen Vff. deren N-Dioxypropylsterivv. durch Rk. zwischen dem Na- bzw. Ag-Salz des Imids u. Glycerin- α -chlorhydrin (I) dar. Der Einfl. von AgOH u. Cu auf die Rk. wird untersucht. Bei den erhaltenen Derivv. handelt es sich um plast., halb feste u. harzige Prodd., die nicht umkrist. werden können. Darum sind diese Derivv. gegenüber ihren Stammverb. von geringerem pharmazeut. Nutzen.

Versuche: Die sich oberhalb 180° zers. *N-Dioxypropylsterivv.* werden nach 3 Verff. dargestellt: A) durch 2std. Rühren von 0,1 Mol des Na-Salzes des Imids mit 1,5 Molen I bei 120—130°, Absaugen vom NaCl nach dem Abkühlen, Abdampfen des überschüssigen I unter vermindertem Druck u. Reinigen des Rückstandes durch Lösen in absol. A. u. Fällen mit Ae.; B) durch Versetzen der sd. wss. Lsg. von 0,1 Mol des Na-Salzes des Imids mit 0,5 Mol I, 2std. Kochen, Abdest. des W. unter vermindertem Druck, Extraktion des Rückstandes mit heißem absol. A. u. Reinigen wie vorst.; C) durch Behandeln des Ag-Salzes des Imids, das in wss. Lsg. aus 0,1 Mol des Na-Salzes u. 0,1 Mol AgNO₃ unter Rühren dargestellt wird, wie bei den Verff. A u. B. — *N-Dioxypropylsulfathiazol*: A 65% (Ausbeute), B 40%, C 82%. — *N-Dioxypropylphenobarbital* (II): A 68%, B 42%, C 84%. — *N-Dioxypropylsaccharin*: A 68%, B 41%, C 83%, geschmacklos. — Die Ausbeuten bei den Verff. A u. B steigen, wenn in Ggw. von frisch gefälltem AgOH, u. weniger stark, wenn in Ggw. von Cu-Pulver gearbeitet wird. — *N-Allylphenobarbital*, F. 67—68°, aus mol. Mengen Phenyläthylmalonsäureester u. Allylharnstoff in Ggw. von CH₃ONa u. CH₃OH; 63%; gibt bei der Oxydation mit verd. wss. KMnO₄ II; 52%. (J. Amer. pharmac. Assoc., sci. Edit. 36. 376—78. Dez. 1947. Iowa City, Iowa, State Univ., Coll. of Pharmacy.)

REISNER. 4806

P. Mørch, *Calciumpantothenat*. Bei der Titration von Ca-Pantothenat nach Hydrolyse zu β -Alanin werden zweckmäßig 2 Tropfen 0,1%ig. Phenolphthaleinlg. zugesetzt; Titration auf deutlich violette Farbe ergibt die beste Übereinstimmung mit der elektrometr. Titration. Unterss. an Handelspräpp. werden mitgeteilt. (Arch. Pharmac. og Chem. 54 (104). 488—90. 8/11. 1947. Danmarks Apotekerforen. Kontrollabor.)

R. K. MÜLLER. 4808

Waldemar Dasler, Clifford D. Bauer und Martha Van Nostrand, *Die Wirkungsstärke des U. S. P. Bezugsstandards für Vitamin D*. Besprechung der bisher vorliegenden Unterlagen zur Aufstellung des U. S. P. Bezugsstandards für *Vitamin D* (I) an Hand der Literatur u. Forderung einer neuen Festlegung dieses Standards. Es wird ange-regt, entsprechend den Vorschlägen von ARNOLD (Proc. Soc. exp. Biol. Med. 63. [1946.] 230) u. WADDELL u. KENNEDY (C. 1947. E. 68), reines krist. *Vitamin D*₃ als Bezugsstandard für I-Präpp. einzuführen. (J. Lab. clin. Med. 32. 1251—53. Okt. 1947. Chicago, Ill.)

SCHORMÜLLER. 4808

Victor Pedersen, *Bemerkungen zur Prüfvorschrift für α -Tocopherylacetat*. Für die Titration von Tocopherol nach Verseifung von α -Tocopherylacetat eignet sich am besten die Oxydation mit Ce(SO₄)₂ (0,025n) in Ggw. von FeCl₃. (Arch. Pharmac. og Chem. 54 (104). 505—08. 8/11. 1947. Danmarks Apotekerforen. Kontrollabor.)

R. K. MÜLLER. 4808

Victor Pedersen und P. Terp, *Bemerkungen zur Vorschrift für Tablettae Tocoferyli*. Der Geh. der Tabletten an Tocopherylacetat wird biol. in Verss. über den Eintritt der Gravidität bei Ratten, chem. durch Säurehydrolyse u. Titration mit Ce(SO₄)₂ nach Extraktion mit Ae., Aceton, Ae. + Aceton oder PAe. bestimmt. Kühl aufbewahrt sind die Tabletten einige Monate haltbar. (Arch. Pharmac. og Chem. 54 (104). 508—11. 8/11. 1947. Danmarks Apotekerforen. Kontrollabor.)

R. K. MÜLLER. 4808

Henry Welch, W. A. Randall und C. W. Price, *Über den Nachweis eines die Wirkung des Penicillins steigernden Nicht-Penicillin-Faktors in amorphem Penicillin*. An Hand eines umfangreichen Materials wird nachgewiesen, daß der für die verschied. *Handelspenicilline* (I) in üblicher Weise bestimmte F-, G-, X-, K- oder Dehydro-F-Titer durchaus nicht dem therapeut. Wert proportional ist, daß vielmehr gerademäßig gereinigte I, mit der entsprechenden Menge reinsten I verglichen, sehr oft eine stärkere Wrkg. auszulösen vermögen als reinstes I. Von 35 älteren Handels-I zeigten 21 Proben eine die Wrkg. des reinsten I um mindestens 50% übertreffende Wrkg. von 12 jüngeren Handels-I zeigten 5 dieselben Eigg. (*E. typhosa* P. C. I 412 als Testorganismus, Mäusevers.). Selbst sehr alte I-titerlose Proben zeigten erhebliche Wrkg., auch dann, wenn man sie reinen I-Varianten zugesetzt hatte. Eine derart I-titerlose, jedoch den stimu-lierenden „Faktoren“ enthaltende Probe verlor diese Eig. nach Behandlung mit *Clarase*. Der „Faktor“ ist bei 100° beständig. Eine Beziehung zwischen der „Faktor“-Konz.

u. dem I-Titer scheint nicht zu bestehen. Ähnliche Wrkgg. wie durch den „Faktor“ werden durch über 10% betragende Zusätze von I-X hervorgerufen, deren Wrkg. wiederum durch Zusatz faktorhaltiger Proben erhöht wird. Über die chem. Struktur des „Faktors“ ist zur Zeit noch nichts bekannt. (J. Amer. pharmac. Assoc., sci. Edit. 36. 337—41. Nov. 1947. Washington, Div. of Penicillin Control.)

C. O. LAUBSCHAT. 4810

B. K. Jensen und K. Alb. Jensen, *In der Apotheke hergestellte Penicillinpräparate*. 2. Mitt. Es wird eine Herstellungsvorschrift für *Penicillin-Mundpastillen* (Trichisci Penicillini), die im g 500 E. Penicillin-Na (oder -Ca) enthalten, gegeben. Im wohlverschlossenen Glas im Eisschrank war der Penicillinverlust nach $\frac{1}{2}$ Jahr ca. 25%, bei Zimmertemp. ca. 75%. Wird amorphes Penicillin in Krusten verwendet, dann beträgt der Penicillinverlust schon nach 1 Monat 61% (40) bzw. 73% (20). Auf eine penicillinzersetzende Wrkg. der einzelnen Komponenten wurde in Lsg. geprüft, eine solche jedoch unter sterilen Bedingungen nicht gefunden. (Arch. Pharmac. og. Chem. 54 (104). 276—84. 16/8. 1947. Aarhus, Apotheke der Stadtkrankenhäuser.)

FRANKE. 4810

H. Brindle, R. W. Fairbrother und F. Bruce Jackson, *Penicillin in 1% Bienenwachs-Erdnußöl*. Zubereitungen von *Penicillin (I)*, die länger als die wss. Injektionslsg. einen wirksamen I-Blutspiegel aufrechterhalten u. reizlos injizierbar sein müssen, werden benötigt. Vff. beweisen, daß die Blutspiegelwerte von I (30 Mio. O. E. des nicht hygroskop. Na-Salzes + 1 g Bienenwachs, Ol. arachidis ad 100 cm³) befriedigend lange wirksame Höhe halten (Testbakter. Oxford-Staphylococcus, Meth. von PULVERTAFT u. YUDKINS, C. 1947. 71, Tab. im Original). Die Zubereitung ist bei Raumtemp. fl. u. kann ohne Schwierigkeiten gegeben werden. (Lancet 253. 505—06. 4/10. 1947. Manchester, Univ. u. Royal Infirm.)

PEUKERT. 4810

M. Herold, *Technik der Streptomycin-Erzeugung in USA*. Bericht über die Technologie des *Streptomycins* in den USA. Die techn. Herst. wird in den Hauptarbeitsgängen beschrieben (Schema). (Chem. Listy Vědu Průmysl 41. 67—69. 10/3. 1947.)

H. FREYTAG. 4810

L. F. Tice, *Jodtinktur*. Hinweis auf die Verwirrung, die bzgl. *Jodtinktur* dadurch entstand, daß (neben der in U. S. P. XII als *Jodlsg.* bezeichneten 2% J u. 2,4% NaJ enthaltenden wss. Lsg.) U. S. P. XIII die in U. S. P. XII als „*Schwache Jodtinktur*“ geführte (2% J u. 2,4% NaJ mit verd. A.) als *Jodtinktur U. S. P. XIII* bezeichnet u. N. F. VIII unter der Bezeichnung „*Starke Jodtinktur*“ eine 7% J u. 5% KJ enthaltende Lsg. in 83,88 Vol.-% A. führt, die ehemals die *Jodtinktur U. S. P. XII* darstellte, gleichzeitig die lang bekannte „*Stärkere Jodtinktur*“ nicht mehr offiziell sein ließ. (Amer. J. Pharmacy Sci. support. publ. Health 119. 268—70. Aug. 1947.)

SPITALER. 4832

Marcel Anis, *Die Jodtinktur, ihre Kriegs-Ersatzprodukte und einige andere Antiseptica*. Physikal. u. therapeut. Eigg., Zus. u. krit. Bemerkungen zur Anwendung der in Frankreich u. den Nachbarländern handelsüblichen Jodtinkturen. Ferner werden als (Kriegs)-Ersatzprodd. Dikodantinktur, Chlorthymol, Verb. des o-Oxychinolins, Mercurchrom, Merfen, Désogène (Mischung von Salzen quaternärer Ammoniumbasen von hohem Mol.-Gew.), u. Zephrol ausführlich beschrieben u. hinsichtlich ihrer antisept. Eigg. verglichen. — 64 Literaturzitate. (Produits pharmac. 2. 487—95. Nov. 1947.)

MEINER. 4832

H. O. J. Collier und Sheila K. Paris, *Die Abnahme der pyrogenen Wirksamkeit von intravenösen Lösungen während des Lagerns*. Eine Anzahl verschied. Salz- u. Dextrose-Lsgg., die nach Sterilisation unter vermindertem Druck von 508 bis 635 mm Hg aufbewahrt wurden, büßte beim Lagern im Labor innerhalb 5 bis 92 Tagen ihre pyrogene Aktivität ein. Die Gründe für das verschied. rasche Abnehmen der pyrogenen Wirksamkeit werden diskutiert. Vff. neigen dazu, in erster Linie die verschied. Natur der vorliegenden Pyrogene dafür verantwortlich zu machen. Die Ausgangskonz. spielt keine entscheidende Rolle. Weiter wird noch an den Einfl. stabilisierender oder zerstörender Faktoren gedacht. Lsgg., die ihre pyrogene Aktivität am Kaninchen verloren hatten, wirkten auch am Menschen nicht pyrogen. Verlust der pyrogenen Wirksamkeit kann auch im trockenen Zustand eintreten. (Quart. J. Pharmac. Pharmacol. 20. 376—80. 444—47. Juli/Sept. 1947. Allen & Hanburys, Ltd., Pharmacol. Labor.)

JUNKMANN. 4832

T. A. Hudson und L. Tarlowski, *Hitzeveränderung von Dextrose-Salzlösungen*. Lsgg. von *Dextrose* (5%) in isoton. NaCl-Lsg. zeigen bei Sterilisation ein Absinken des p_H ins saure Gebiet. Lsgg. von *Dextrose* u. ihrem Monohydrat (5,5%) erreichen dabei den gleichen Wert p_H 4,5 bis 4,8. Die p_H -Änderung ist im Rahmen der Vers.-Bedingungen unabhängig von Sterilisationstemp. u. -dauer. Durch sterile Filtration erhaltene Lsgg.

zeigen bei Lagerung ein Absinken des p_H von 6,5 auf 6,0 bei Nichtverwendung von Pufferzusätzen. — Vff. verweisen auf die möglichen Gegeneffekte saurer Injektionen auf instabile antibiot. Systeme. (Pharmac. J. 158. 451. 28/6. 1947. Brighton, Techn. Coll.) PEUKERT. 4832

Charles F. Poe und Arthur P. Wyss, Untersuchung über den Phenolkoeffizienten einiger Antiseptica und Mundwässer. Untersucht wurden 58 gebräuchliche Antiseptica an *Echinococcus typhi*, Hopkins u. *Staphylococcus aureus*. Als Nährboden für die Bakterienkulturen wurden Lsgg. von Pepton, Liebig's Fleischextrakt u. NaCl in W. verwendet. Aus den Verss. wird erkannt, daß viele der untersuchten Prodd. nicht wirksam genug sind, um als Antiseptica gekennzeichnet zu werden. (Univ. Colorado Stud., Ser. D 2. 323—29. April 1947.) BOYE. 4832

Robert Berthet, Erhöhung der antiseptischen Kraft durch ein anionisches Netzmittel. Durch Best. des Phenolkoeffizienten nach der Meth. F. D. A. (Quart. Bull. of Sea View Hosp., Juli 1940) wird bewiesen, daß Aerosol-OT, dioctylsulfobornsteinsaures Na (ein an sich bes. in saurem Milieu baktericider u. fungicider Stoff) als Zusatz zu bestimmten Antiseptics deren keimtötende Kraft erhöht, auch in einer Verdünnung von 1:2000, in der Aerosol-OT allein keine baktericide Kraft besitzt. Die Wrkg.-Steigerung ließ sich bei Desinfizientien chem. sehr verschied. Natur, bes. aber bei Halogenderivv. des Oxydiphenylmethans u. bei Phenylquecksilberborat nachweisen. (Schweiz. Apotheke-Ztg. 85. 833—34. 4/10. 1947. Genf, Univ., Labor. of Galen. Pharm.) DANN. 4832

O. P. Archipowa und A. I. Kagramanow, Zur Frage der Desinfektion tuberkulösen Auswurfs mit Neopantocid. Hauptbestandteile von Neopantocid (I) sind $Na_2S_2O_7$ u. $Ca(ClO_2)_2$. Seine Wrkg. wurde an reinen Kulturen des Tbc-Stäbchens u. an tuberkulösem Auswurf untersucht. Die Konz. 0,05% u. mehr töten die Erregerkulturen bei 15—20° bereits nach 30 Min. ab. Der Auswurf wird bei 18° von 0,5%ig. I innerhalb 1 Std. entkeimt, bei 8° in der gleichen Zeit durch 1%ig. I. Die Menge der Desinfektionslsg. muß 2mal so groß sein wie die des Auswurfs. I ist somit wirksamer als alle bisher gebräuchlichen Tbc-Desinfektionsmittel. I hat auch die Fähigkeit, den Auswurf schnell zu homogenisieren. (Журнал Микробиологии, Эпидемио и Иммунобиологии [J. Mikrobiol., Epidemiol., Immunobiol.] 1947. Nr. 10. 17—21. Okt. Wiss. Zentralinst. für Desinfektionsforschung u. Zentralinst. für Tuberkulose.) DU MANS. 4832

Th. von Fellenberg, Zur Bestimmung der Trockensubstanz in Malzextrakt. 10—15 g Malzextrakt (I) werden genau abgewogen. Bei fl. I geschieht dies in einem Becherglas, bei Trocken-I in einem geschlossenen Wägegglas. Man löst in W. u. füllt bei 15° auf 100 cm³ auf. Von der gut gemischten, nicht filtrierten Lsg. bestimmt man pyknomet. das spezif. Gew. bei 15°. Man liest in der Tabelle von PLATO den I-Geh. in g/Liter dieser Lsg. ab, dividiert durch $\frac{1}{10}$ des abgewogenen I u. erhält so den rohen Trockensubstanzgehalt. Davon wird das anderthalbfache der Asche abgezogen, woraus sich Prozent reine Trockensubstanz ergeben. Diese empir. Korrektur der Werte von PLATO führt zu prakt. richtigen Werten. Theoret. ist dagegen einzuwenden, daß außer den Mineralstoffen noch andere Bestandteile die Unkorrektheit der PLATOSchen Werte verursachen. (Mitt. Gebiete Lebensmittelunters. Hyg. [Bern] 38. 43—46. 1947. Eidg. Gesundheitsamt, Labor.) WINKER. 4880

György Kedvessy und László Szilágyi-Träger, Neues Verfahren zur Bestimmung des Wassergehalts von Fetten und Salben. Die Probe wird auf dem Sandbad in einem 50 cm³-Kolben auf 105° erhitzt, die entwickelten Dämpfe gehen durch ein mit 6—8 g $CuSO_4$ (wasserfrei) zwischen Baumwolle u. Filterpapier beschicktes, zuvor gewogenes, mit Glasschliff auf den Kolben aufgesetztes Gefäß, das am spitzen oberen Ende ein enges Loch hat. Man erhitzt, bis keine Dampfentw. mehr erfolgt, wiegt dann das $CuSO_4$ -Gefäß mit Inhalt zurück. Bei 0,02—2,0 g W. in der Einwaage beträgt die Genauigkeit 1,0—1,5%. (Magyar Gyógyszerész tudományi Társaság Értesítője [Ber. ung. pharmaz. Ges.] 21. 213—23. 1/10. 1947. Budapest, Péter Pazmany Univ., Pharmakol. Inst.) R. K. MÜLLER. 4880

H. Mohler und P. Giger, Absorptionsspektrophotometrische Untersuchungen von Sonnenschutzmitteln. Vff. haben eine exakte Meth. zur Prüfung von Sonnenschutzpräpp. mittels der Absorptionsspektrophotometrie auf der Grundlage des LAMBERT-BEERSCHEN Gesetzes entwickelt. Hierbei wird das Präp. in einem geeigneten Lösungsm. gelöst u. dann die Extinktion bei bekannter Konz. u. Schichtdicke gemessen. Ideale Sonnenschutzmittel sollten unterhalb 320 m μ alles Licht absorbieren u. für längere Wellen die Erythembildung zulassen. Kennzeichnend u. nach vorliegender Unters. zur Beschreibung der Eigg. eines Präp. völlig hinreichend ist die Angabe des prozentualen Extinktionskoeff. u. der prozentualen Absorption. (Chimia [Zürich] 1. 109—14. 15/5. 1947. Zürich, Chem. Labor. der Stadt.) SPEER. 4880

Victor Pedersen, *Bemerkungen zur Prüfvorschrift für Alkoholia Lanae*. Für Wollfettalkohol werden 2 Identitäts-Rkk. angewandt, die beide auf dem Cholesteringeh. beruhen: die Rkk. mit Acetanhydrid (I) u. H_2SO_4 (II) ergibt bei Anwendung von 1 Tropfen II zur Chlf.-Lsg. + I binnen höchstens $\frac{1}{2}$ Min. dunkelgrüne Farbe, die sich zur colorimetr. Best. eignet; mit II vor I-Zusatz entsteht schwach rötliche Farbe, die binnen 25 Sek. eintretende dunkelgrüne Farbe ist weniger rein als bei I vor II. F. 45 bis 48°. Best. von VZ. u. Acetylzahl u. Rk. mit Digitonin in alkoh. Lsg. wird erläutert. (Arch. Pharmac. og Chem. 54. (104.) 490—96. 8/11. 1947. Danmarks Apotekerforen. Kontrollabor.) R. K. MÜLLER. 4880

Victor Pedersen, *Bemerkungen zur Prüfvorschrift für Cetylan*. Cetylan besteht aus einem Gemisch höherer aliph. Alkohole mit 7—10% der Na-Salze ihrer Schwefelsäureester. Vf. erläutert die Best. von F., Kp., Äquivalenzzahl der Alkohole, Best. von W., Fettsäuren, Estern u. S-Geh., sowie die Probe auf Sulfat. (Arch. Pharmac. og Chem. 54. (104.) 496—505. 8/11. 1947. Danmarks Apotekerforen. Kontrollabor.) R. K. MÜLLER. 4880

L. Fuchs und A. Rizzi, *Eine für medizinische Zwecke ungeeignete Kohle*. (Bemerkungen zur Wertbestimmung der Medizinalkohole). Vf. lehnen Gasmaskenfilterkohle ab. Außer der Prüfung auf genügende Adsorptionsfähigkeit nach DAB 6 empfiehlt sich vor allem Unters. auf anorgan. Stoffe. (Scientia pharm. 15. 21—24. 30/9. 1947. Wien, Univ., Pharmakognost. Inst.) K. HERRMANN. 4880

Pierre Bouvet, *Bestimmung einiger heilkräftiger Elektrosole*. Beobachtungen über die Bestimmung von Rhodium und Gold. Zur Best. von Au u. Rh in als Heilmittel verwandten Elektrosolen wird das organ. Material durch Veraschen zerstört, das Metall kolloidal durch Rk. mit $SnCl_2$ in Lsg. gebracht u. der Geh. des entsprechenden Metalls in dieser Lsg. entweder nephelometr. oder colorimetr. bestimmt. (Ann. pharm. franç. 5. 293—307. Mai 1947. Paris, Labor. Carrion.) FRETZDORFF. 4880

Oldrich Tomicek, *Die Bestimmung von Sulfonamiden durch Titration in wasserfreier Essigsäure*. Inhaltlich ident. mit der C. 1948. E. 1712 referierten Arbeit. (Proc. XI. int. Congr. pure appl. Chem., London 1. 637—47. 1947. Prag, Univ., Inst. für analyt. Chem.) PAVEL. 4880

Jose Erdos und Guillermo Carvajal, *Methode zur Schnellbestimmung des Schwefels in Sulfonamiden*. In ein Pyrexrohr 25 mal 200 mm werden 0,2000—0,2500 g Substanz mit etwa 0,5 g $KMnO_4$ u. 5 cm³ konz. HNO_3 gegeben. Nach 5 Min. vorsichtigem Schütteln wird 1 cm³ konz. HCl zugegeben. Nach dem Abkühlen fügt man noch 5 cm³ HNO_3 u. 1 cm³ HCl zu. Nach weiteren 5 Min. werden etwa 0,25 g $KMnO_4$ zugegeben, weitere 5 Min. erwärmt u. wiederum 1 cm³ HCl zugegeben. Nach dem Erkalten wird erneut mit HNO_3 , $KMnO_4$ u. HCl behandelt. Der halb feste Rückstand wird in 20 cm³ dest. W. gelöst u. mit einer 2%ig. Lsg. von Benzidinhydrochlorid ausgefällt. Der Nd. wird abfiltriert u. mit dem Filter in einen 250 ml ERLÉNMEYER-Kolben gegeben. Dann wird mit 0,1N NaOH mit Phenolphthalein als Indicator titriert. 1 cm³ NaOH entspricht 0,001603 S. Nach dieser Meth. wurde der S-Geh. von Sulfapyridin, Sulfamethylthiazol, Sulfadiazin, Succinilsulfanilamid, Phthalylsulfathiazol u. Sulfaguanidin bestimmt. Einzelheiten vgl. Original. (An. Escuela nac. Ci. biol. 4. 375—77. 15/8. 1947. Mexico, Esc. Nac. de Cienc., Biol. Labor. de Chim. org.) KUNZMANN. 4880

Guido Tappi, *Chromatographische Trennung der p-Aminobenzoesäure vom Novocain*. Inhaltlich ident. mit der C. 1947. E. 979 referierten Arbeit. (Gazz. chim. ital. 77. 115 bis 116. März 1947. Torino, Ist. Chim. farm. tossicol.) WALTER SIMON. 4880

C. R. Hundrup, *Noviform und Tetrabrombrenzcatechin-Wismut*. Es werden einige Unters.-Methoden für Noviform (I) geprüft u. prakt. Analysenmethoden zur Best. von Brombrenzcatechin (II) u. Bi angegeben. Sie bestehen in der Spaltung mit HCl (1:4), Ausschütteln mit Ae. u. Fällung des Bi mit H_2S ; II wird durch Abdampfen des Ae.-Rückstands bestimmt u. evtl. noch der Br-Geh. ermittelt. Nach den Unters. ist I nicht, wie deklariert, reines Tetrabrombrenzcatechin (III)-Bi, sondern besteht aus bromierten Brenzcatechinen, unbromiertem Brenzcatechin in Verb. mit Bi in einem eher statist. u. nicht einfach stöchiometr. Verhältnis. Mit A. u. Ae. werden unter Spaltung erhebliche Mengen II aus der Bi-Verb. herausgelöst. — III wurde durch Bromierung in verschied. Lösungsm. hergestellt u. die Löslichkeit des Prod. bestimmt: leichtlös. in A. u. Ae., schwerer in Chlf., einige Prozent in Bzl., sehr schwerlös. in Bzn., PAe. u. W., in Olivenöl ca. 20%, in Paraffinöl ca. $\frac{1}{4}$ %. Freies II im I, das Schleimhautreizungen verursachen kann, wird durch Extraktion mit wasserfreiem Bzl. bestimmt. — W.-haltige, II-lösende Salbengrundlagen sind für I ungeeignet, da in einem solchen Präp. (Ung. cetacei Ph. Dan.) bis zu 16% II in 2 Monaten abgespalten wurden, was einige Fälle von Augenreizung zu erklären vermag. — Eine Reihe von Bi-Verbb. mit hohem (bis 75,4%) Geh. an III (Theorie für $2Bi(OH)_3 + 3III$: 75,6% III) wurden hergestellt u. im Hydro-

lyse-Vers. mit 1,4%ig. NaCl-Lsg. einem I-Präp. gegenübergestellt. Die III-Abspaltung erfolgte bei ersteren ca. $1\frac{1}{2}$ mal rascher als bei letzterem. (Arch. Pharmac. og Chem. 54. (104.) 537—60. 22/11. 1947. Kopenhagen, DAK-Labor.) FRANKE. 4880

Pál Rózsa, *Isolierung von Phenolphthalein aus Emodin enthaltenden Arzneimittelgemischen*. Die zu untersuchende Probe wird auf dem W.-Bad mit Ae. ausgezogen, der Extrakt auf 5—10 cm³ eingedampft, in einen ERLENMEYER-Kolben (20 cm³) übergeführt u. nach Zugabe von 5 cm³ 10%ig. NaOH wieder eingedampft. Am folgenden Tage werden die Fettsäuren mit 3—5 cm³ Ba(OH)₂-Lsg. gefällt, nach 2 Std. filtriert, mit 1%ig. NaOH gewaschen, filtriert, auf 5 cm³ eingedampft, in ein Zentrifugenrohr gespült, mit 50%ig. H₂SO₄ angesäuert, mit Ae. ausgeschüttelt u. zentrifugiert. Das Verf. wird wiederholt, bis mit NaOH Phenolphthalein (I) nicht mehr nachzuweisen ist. Man trocknet den Rückstand der äther. Lsg. bei 100° u. wägt das reine I. (Magyar Gyógyszerésztudományi Társaság Értesítője [Ber. ung. pharmaz. Ges.] 21. 50—53. 1/4. 1947. Budapest, Staatl. Gesundheitsinst., Chem. Abt.) R. K. MÜLLER. 4880

G. E. Foster, *Notiz zur Bestimmung von d-Tubocurarin-Hydrochlorid-Lösungen zur Injektion*. d-Tubocurarinhydrochlorid (I), C₃₈H₄₄O₆N₂Cl₂·5H₂O, [α]_D²⁰ +215°, kann polarimetr. u. colorimetr. mit einer Genauigkeit von ±5% best. werden. Die 1 vol.-%ig. Lsg. von I zeigt die opt. Drehung +1,90°. Beim Sterilisieren der Lsg. tritt keine merkliche Racemisierung ein. Colorimetr. Best.: Standard-Lsg.: 10 mg I mit W. zu 100 ml gelöst. Reagens: FOLIN-CIOCALTOU-Phenol-Reagens, zum Gebrauch mit dem doppelten Vol. W. verdünnt. 2 ml Standard- oder Test-Lsg. u. 3 ml Reagens mit W. auf 25 ml verdünnen, 2 ml 20 vol.-%ig. Na₂CO₃-Lsg. zugeben, 3 Min. im sd. W.-Bad erhitzen, abkühlen, Blaufärbung messen. Phenol stört die Best. u. wird durch Ausschütteln mit Chlf. entfernt. (Analyst 72. 62—63. Febr. 1947. Dartford, Kent, Wellcome Chem. Works.) BEHNISCH. 4880

H. Roques, *Neue Reaktionen und colorimetrische Bestimmung der Heteroside der Scilla*. Bei Zugabe von 2 cm³ H₂SO₄ zu 2 Tropfen einer Lsg. von Scillaren (I) erhält man eine gelblich-orange Färbung, die über rosa, dunkelrot nach violett umschlägt. Die gleiche Rk. erhält man mit dem Rückstand einer Lsg. von I. Durch Mischen von H₂SO₄ u. einer gesätt. Lsg. von Ammoniummetavanadat mit einer Spur I erhält man eine grüne Färbung. Bei Verwendung einer gesätt. Lsg. von Ammoniummolybdat in gleicher Weise erhält man eine grüne, später nach blau umschlagende Färbung. Durch die Rkk. wird eine Verwandtschaft mit dem Strophanthosid G, das ähnliche therapeut. Wrkgg. zeigt, nachgewiesen. (Vgl. C. 1948. E. 2465.) (C. R. Séances Soc. Biol. Filiales 141. 1053—54. Okt. 1947. Alger.) BAERTICH. 4880

H. Mühlemann und W. Scheidegger, *Biologische Wertbestimmung von Saponinen mit Hilfe von Tubifex-Würmern*. Trockenextrakte werden in frischem Leitungswasser derart gelöst, Flüssigextrakte, Tinkturen u. Sirupe derart verdünnt, daß die resultierende Stammlsg. etwa 2—20mal konzentrierter als die zu erwartende wirksame Lsg. ist. Steigende Mengen dieser, in g bzw. mg/cm³ hergestellten Stammlsgg. werden mit Leitungswasser auf je 20 cm³ verdünnt. Wenn annäherungsweise die wirksame Konz. festgestellt ist, sollen Verdünnungen mit Abständen von höchstens 10% benutzt werden. Unter Einhaltung einer Temp. von genau 20° gibt man in jedes Glas ca. 50 Würmer. Nach genau 60 Min. wird abdekantiert, mit W. sorgfältig ausgewaschen u. innerhalb $\frac{1}{4}$ Std. abgelesen. Als wirksame Dosis (DL₅₀) gilt diejenige, bei welcher 50% der Würmer tot sind. Bei jeder Best. muß gleichzeitig unter genau denselben Bedingungen der Wert einer Standardprobe festgestellt werden. Die mit Hilfe der beschriebenen Meth. bestimmte DL₅₀ ist in mg% ausgedrückt. Als Maß für die Wirksamkeit auf Tubifex wird die „Tubifex-Einheit“ (T.E.) eingeführt: Wirksamkeit auf Tubifex (in T.E.) = K_f(G₃/G_x). G₃ die Standardmenge in mg% (oder mg/20 cm³), die in 60 Min. zu 50% tödlich wirkt. G_x die Substanzmenge in mg% (bzw. mg/20 cm³), die in 60 Min. zu 50% tödlich wirkt. K_f Standardkonstante, Mittelwert einer großen Anzahl von Bestimmungen mit verschied. Tubifex-Proben, auf eine runde Zahl auf- oder abgerundet. Bzgl. der Vielfalt der Vorsichtsmaßregeln, Auswahl des Tiermaterials, Verwendung frischen (O-reichen) Leitungswassers, Ausschließung NaCl-haltiger u. hyperton. Lsgg. vgl. das Original. Aus vergleichenden Unterss. geht hervor, daß die Genauigkeit der Best. der Hämolysemeth. in keiner Weise nachsteht, sondern eher noch etwas genauere Resultate liefert. (Pharmac. Acta Helvetiae 22. 147—66. 31/3. 1947. Bern, Univ., Pharmaz. Inst.) C. O. LAUBSCHAT. 4880

H. Mühlemann und W. Scheidegger, *Vergleich der Hämolyse- und Tubifexmethode zur Wertbestimmung von Saponindrogen und deren Präparaten*. (Vgl. Pharmac. Acta Helvetiae 22. [1947.] 73 u. vorst. Ref.) Da beide Bestimmungsmethoden auf 2 voneinander verschied. biolog. Eigg. der Saponine beruhen, die größenordnungsmäßig bei verschied. Präpp. keineswegs in einem konstanten Verhältnis zueinander stehen, kann

über die Zuverlässigkeit der einen oder anderen Meth. nichts Endgültiges ausgesagt werden. Prakt. ist bei ebenbürtiger Genauigkeit für die Einzelbest. die *Tubifex*-, für die Serienbest. die *hämolyt.* Meth. als ökonom. vorzuziehen. (Pharmac. Acta Helveticae 22. 306—08. 28/6. 1947.) C. O. LAUBSCHAT. 4880

A. J. Henry und Riad Mansour, *Der Chromtrioxydtest für Cocainhydrochlorid*. Vff. stellten fest, daß die Fällung von *Cocainhydrochlorid* stark von der Temp. abhängt. Oberhalb 32° tritt unter den Bedingungen der Brit. Pharmacopoe keine Fällung auf. Es wird vorgeschlagen, die Rk. bei 20° auszuführen. (Analyst 72. 253. Juni 1947. Khartum, Sudan Med. Service, Wellcome Chem. Labor.) NEZEL. 4880

A. F. Reimers und K. R. Gottlieb, *Untersuchungen über Reinheitsproben*. 1. Mitt. *Nachweis von Morphin in anderen Opiumalkaloiden*. Prakt. Ausführungsformen der Berlinerblauprobe (I) u. der Nitrosomorphinprobe (II) zum Morphin-Nachw. werden angegeben; der letzteren wird der Vorzug gegeben. — I: 1 Tropfen $[K_2Fe(CN)_6]$ -Reagens + 2 Tropfen $FeCl_3$ -Reagens + evt. 0,1nHCl (in äquival. Menge) werden zu 10 cm³ Versuchslsg. gegeben. Beurteilung der Farb-Rk. nach 5 Min.; Säureüberschuß verringert die Empfindlichkeit der Rk., Ggw. von Phosphat hemmt die Rk. (wohl durch Komplexbldg. mit dem Fe) so stark, daß z. B. bei der Prüfung von Codeinphosphat Codein + Morphin erst durch Alkalisieren mit Na_2CO_3 u. Ausschütteln mit Chlf.-Isopropylalkohol (3:1) abgetrennt werden müssen. II: Zu 5 cm³ Prüflsg. werden 1 cm³ 0,1nHCl + 1 cm³ 0,1n $NaNO_2$ u., nach 5 Min., 3 cm³ wss. NH_3 -Lsg. gegeben. Bei der Unters. der Salze von Alkaloiden, die mit NH_3 -Fällungen liefern (Narcotin, Papaverin, Eucodal, Cicodid u. dgl.), werden vor dem NH_3 -Zusatz 3 cm³ Chlf. + 9 cm³ Ae. zugefügt, im Scheidetrichter geschüttelt u. die wss. Schicht abfiltriert. Die bei der Rk. auftretende Braunfärbung wird am besten im PULFRICH-Photometer mit Filter S 43 ausgewertet. Die Empfindlichkeit der Rk. verringert sich bei höherem Nitritzusatz, wird aber durch Variieren der HCl- oder NH_3 -Konz. nicht wesentlich beeinflußt. Maximale Farbintensität ist stets nach 5 Min. erreicht. II ist etwas weniger empfindlich als I, doch geben 0,05 cm³ 0,05%ig. Morphinhydrochloridslg. in 5 cm³ Fl. noch eine erkennbare Farbreaktion. (Dansk Tidsskr. Farmaci 21. 14—18. Jan. 1947. Kopenhagen, Labor. der Pharmakopöekomm.) FRANKE. 4880

F. Reimers und K. R. Gottlieb, *Untersuchungen über Reinheitsproben*. 2. Mitt. *Nachweis von Hydrochinin in Chininsalzen*. (1. vgl. vorst. Ref.) Es werden Verss. über die Best. des Hydrochinins nach THRON u. DIRSCHEL (C. 1935. I. 2373), wobei zuerst das Chinin durch Zusatz von Mercuriacetat gebunden wird, u. über die bromomet. Best. des Chinins nach E. SCHULEK u. J. KOVACS (C. 1942. II. 315) ausgeführt. Ausführungsform der I. Meth.: 1,000 g Chininsulfat werden in 8 cm³ 2n H_2SO_4 gelöst u. mit einer Lsg. von 1,2 g Mercuriacetat in 6 cm³ 2n CH_3COOH + 6 cm³ W. versetzt, worauf die Mischung 4 Std. bei 45—50° stehen bleibt. Nach Abkühlung wird 10 cm³ NH_3 -W. zugesetzt u. 3mal im Scheidetrichter mit 20, 10 u. 10 cm³ Ae. ausgeschüttelt. Ae.-Rückstand bei 105° getrocknet u. gewogen. Das gleiche Verf. kann zur Best. von Hydrochinidin in Chinidinsulfat benutzt werden. Bei der Unters. von Chininhydrochlorid ist es wegen der störenden Bldg. von Mercuriamidchlorid zweckmäßig, die Alkaloide zuerst mit NH_3 freizusetzen, auszuäthern u. in 2n H_2SO_4 aufzunehmen. — Ausführungsform der II. Meth.: ca. 0,150 g Chininsulfat werden in 10 cm³ W. + etwas HCl gelöst, hierauf mit 20 cm³ 20%ig. HCl + 1,0 g KBr versetzt u. mit 0,1n $KBrO_3$ bis zu bleibender Gelbfärbung titriert; nach Zusatz von KJ-Lsg. u. Stärke wird mit 0,1n $Na_2S_2O_3$ zurücktitriert. Beide Methoden lieferten reproduzierbare Resultate. Die Summe der Gehh. an Äthylalkaloiden (Hydrochinin u. Hydrochinidin), bestimmt nach der I. Meth., u. der Gehh. an Vinylalkaloiden (Chinin u. Chinidin), bestimmt nach der II. Meth., stimmt gut mit dem direkt ermittelten Gesamtalkaloid-Geh., bestimmt nach der chromatograph. Meth. von REIMERS u. GOTTLIEB (C. 1943. II. 1387), überein. (Dansk Tidsskr. Farmaci 21. 45—51. Febr. 1947.) FRANKE. 4880

F. Reimers und K. R. Gottlieb, *Untersuchungen über Reinheitsproben*. 3. Mitt. *Nachweis von Methylaminomethyl-[4-oxyphenyl]-keton in Oxedrintartrat*. (2. vgl. vorst. Ref.) Das genannte Keton kann im Carbinol Oxedrin (das aus ihm durch Red. gewonnen wird) durch Zugabe eines Tropfens Phenylhydrazin, mit dem es beim Stehen Gelbfärbung ergibt, nachgewiesen werden. In 2%ig. Oxedrintartrat-Lsg. läßt sich so (nach 5 Min.) unter Verwendung einer Kontroll-Lsg. noch 0,1% Keton, in 10%ig. Lsg. noch 0,5% Keton feststellen. — *Nachweis von Coffein und Theophyllin in Theobromin*. Der Coffein-Nachw. erfolgt am besten so, daß man die Lsg. von 0,20 g Theobromin in 10 cm³ nNaOH mit 10 cm³ Chlf. ausschüttelt u. das Chlf. verdampft. Ein evtl. auftretender Rückstand besteht nur aus Coffein. Theobromin u. Theophyllin gehen unter diesen Bedingungen nicht in Lösung. Zum Theophyllin-Nachw. kocht man 0,20 g Theobromin mit 5 cm³ 5nNaOH. Noch 1% Theophyllin kann als kleiner unlösl. Rest erkannt wer-

den. — *Nachweis von Atropin in Homatropinhydrobromid.* 0,010 g Homatropinhydrobromid wird auf einem Uhrglas oder in einer Glasschale (nicht Porzellanschale) mit 5 Tropfen rauchender HNO_3 eingedampft, worauf der Trockenrückstand in 10 cm^3 Aceton p. a. aufgenommen wird. Bei Zugabe von 10 Tropfen einer 5%ig. methylalkoh. KOH-Lsg. gibt Homatropin allein eine gelbliche Färbung, während bei Ggw. von Atropin rötliche bis violette Färbung auftritt. Noch 0,05% Atropinsulfat gibt eine merkliche Farbänderung, 0,1% eine schwach, 0,2% eine deutlich rötliche Färbung. — *Nachweis von Atropin in Scopolaminhydrobromid.* Die beste Meth. ist die nach LIEM. 0,05 g Scopolaminhydrobromid werden 2mal mit je 1 cm^3 einer Mischung von Chlf. u. Ae. 1:2 extrahiert u. der Abdampfst. des Auszuges in 3 Tropfen 0,5n H_2SO_4 aufgenommen. Auf dem Objektglas wird dann 1 Tropfen einer 0,1n NaBr—NaBrO₃-Lsg. zugegeben. Unter dem Mikroskop erkennt man bei Ggw. von Atropin (auch Homatropin oder Hyoscyamin) eine krist. Abscheidung, während reines Scopolamin nur Tropfen liefert. 2% Atropinhydrobromid lassen sich so mit Sicherheit nachweisen, doch ist die Rk. aus Löslichkeitsgründen mit größeren Atropinmengen nicht wesentlich stärker. (Dansk Tidsskr. Farmaci 21. 61—67. März 1947.)

FRANKE. 4880

F. Reimers und K. R. Gottlieb, Untersuchungen über Reinheitsproben. 4. Mitt. *Prüfung auf Säuregehalt in Äther und anderen organischen Flüssigkeiten.* (3. vgl. vorst. Ref.) Bei exakten Säurebestimmungen in Ae. wird die Möglichkeit einer Säure-Best. im W.-Auszug des Ae. geprüft. Zur Orientierung wird im Scheidetrichter W. von bekanntem CO_2 -Geh. mit dem gleichen Vol. CO_2 -freien Ae. ausgeschüttelt u. der Verteilungs-Koeff. von CO_2 zwischen Ae. u. W. bestimmt. Er lag zwischen 10 u. 13 u. damit so hoch, daß der CO_2 -Geh. des Ae. nicht stört, wenn die Säureprüfung (bei bekannten Verteilungs-Koeff.) im W.-Auszug des Ae. (25:25 cm^3) unter Verwendung von ausgekochtem W. vorgenommen wird. Bei reinem Ae. beträgt der Verbrauch an 0,01n NaOH mit Phenolrot dann nur 0,01—0,02 cm^3 . — Ähnliches gilt auch für andere organ. Lösungsm., in denen CO_2 gleichfalls leichter lösl. ist als in Wasser. So wurde der CO_2 -Verteilungs-Koeff. Lösungsm./W. bei PAe. u. Bzn. zu 4,5, bei Chlf. zu 5,6 u. bei CCl_4 zu 4,7 ermittelt. — *Prüfung auf Äthylalkohol in Äthylchlorid.* In Abänderung einer Vorschrift von Ph. Dan. 1933 werden 10 cm^3 $\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$ mit 10 cm^3 Eis-W. ausgeschüttelt u. das $\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$ der freiwilligen Verdampfung überlassen. Dann werden 2 Tropfen K_2CrO_4 -Reagens u. vorsichtig 5 cm^3 konz. H_2SO_4 zugegeben. 1 mg A. liefert gelbgrüne, 1,5 mg A. rein grüne Färbung. Auch Ae. kann in dieser Weise nachgewiesen werden. — *Prüfung auf Glucose, Rohrzucker und Dextrin in Milchzucker und auf Milchzucker in Glucose.* Nach Ph. Dan. 1933 werden 2 g Milchzucker mit 20 cm^3 verd. A. extrahiert u. das Filtrat, das höchstens 35 mg Rückstand liefern darf, wird eingedampft. 86%ig. A. ist bei der Extraktion 62%ig. A. gegenüber vorzuziehen, da die Löslichkeitsunterschiede zwischen Milchzucker u. den leichter lösl. Zuckerarten bei höher konz. A. stärker hervortreten. Bei der Prüfung von Glucose auf Milchzucker nach Ph. Dan. 1933 (2 g Glucose sollten in 30 cm^3 kochendem 86%ig. A. vollständig lösl. sein) können rund 6% Milchzucker nachgewiesen werden. Die Empfindlichkeit der Probe ist mit 20 bis 40 cm^3 A. die gleiche. — *Löslichkeit von Acetanilid in Antipyrinlösung.* Während die Löslichkeit von Acetanilid in W. mit 1:200 angegeben wird, wird sie in Antipyrinlsg. (1:2) zu 1:10,2 gefunden. Der Löslichkeitstest der Pharmakopöe, wonach eine Lsg. von 1 g Antipyrin in 2 cm^3 W. farblos, neutral u. klar sein soll, vermag demnach eine Verunreinigung oder Beimischung von Acetanilid nicht zu entdecken. (Dansk Tidsskr. Farmaci 21. 162—67. Aug. 1947.)

FRANKE. 4880

Georges Denigès, Ammoniakalisches Zinkferricyanid als Reagens auf Morphin. Ammoniakal. Ag-, Cd- u. Zn-Ferricyanid-Lsgg. geben mit Morphinhydrochlorid (I) Trübungen oder Fällungen, deren Mächtigkeit der jeweiligen I-Konz. streng proportional ist. Wegen ihrer Unbeständigkeit sind die Reagenslsgg. immer frisch zu bereiten, z. B. durch Zusammengeben von 10 cm^3 der beständigen Lsg. von 25 g ZnSO_4 in 50 cm^3 W. u. 20 cm^3 NH_3 -Fl. mit 0,5 cm^3 einer 6%ig. $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ -Lösung. 2—3 Tropfen dieser Mischung, zu einer Lsg. mit einem Geh. von mindestens 50 γ I/ cm^3 gegeben, geben eine nach wenigen Augenblicken deutlich sichtbare, mit Standardpräpp. quantitativ vergleichbare Trübung oder Fällung. (Bull. Trav. Soc. Pharmac. Bordeaux 85. 29—31. 1947.)

C. O. LAUBSCHAT. 4880

Maurice Vigneron, Über die Bestimmung des Korrekturfaktors bei der Morphinbestimmung. Der bei den vom Vf. untersuchten Kalkmethoden notwendige Korrekturfaktor (I) hängt im wesentlichen von der Zus. des Menstruums u. der jeweiligen Konz. des Morphins (II) ab. Da der I für jedes galen. Material verschied. ist, muß er für jeden Fall gesondert bestimmt werden. Vf. gibt eine annähernd genaue Werte liefernde Meth. an. Hierbei werden mehrere Parallelbestimmungen so ausgeführt, daß der II-Geh. der Einwaagen zwischen 0,60% u. 2,5% variiert. Aus zwei Punkten der bei der graph.

Darst. der Resultate sich ergebenden Kurve wird nach der Formel des Codex Medicamentarius Gall. der Mittelwert berechnet. (Ann. pharm. franç. 5. 273—84. Mai 1947. Ivry, Labor. Dausse.) v. GIZYCKI. 4880

Salvatore Guarino, *Eine Methode der colorimetrischen Morphinbestimmung in Opiumpräparaten*. Vf. benutzt zur quantitativen *Morphin(I)*-Best. die rotviolette Farbrk., die I-Präpp. nach Behandlung mit Jodsäure, $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ u. FeCl_3 geben. Stark gefärbte Proben werden mit Al_2O_3 entfärbt. 1 cm^3 *Laudanum* in 5 cm^3 Methanol wird mit 1 g Al_2O_3 geschüttelt, letzteres abfiltriert, mit $2 \times 5 \text{ cm}^3$ CH_3OH nachgewaschen; zum Filtrat 15 cm^3 0,1N HCl, 2 cm^3 5%ig. Jodsäure u. nach 5 Min. 5 cm^3 gesättigte $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ -Lsg.; nach 2—3 Min. intensive Gelbfärbung; Überführen der Lsg. in 50 cm^3 -Kölbchen, Auffüllen mit 5%ig. $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ -Lsg.; inzwischen wird 1 cm^3 1%ig. I-Lsg. als Standardlsg. analog behandelt; zu beiden Lsgg. je 1 cm^3 1%ig. FeCl_3 -Lsg., dann Colorimetrierung bei 580 μ . Bei festen Präpp. werden ca. 100 mg in W. gelöst. Wichtig ist: saures pH der Lsg.; Zugabe der $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ -Lsg., nachdem die Oxydation mit Jodsäure das Max. erreicht hat; nach Beendigung der Rk. mit $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ sofort FeCl_3 -Zusatz. Die rotviolette Färbung bleibt bei tiefer Temp. mehrere Std. unverändert. I-Konz. zwischen $\frac{1}{1000}$ u. $\frac{1}{10000}$ eignen sich zur Best. am besten; Ausführung bei gedämpftem Licht; Fehlerbreite bis 1%. (Bull. Soc. Chim. biol. 29. 1106—08. Okt./Dez. 1947. Neapel, Univ., Pharmakol. Inst.) K. MATER. 4880

Carl Olof Björling, *Adsorptionsanalyse von Alkaloidsalzen mehrwertiger Säuren*. Während Alkaloidsalze einbas. Säuren (HCl, Essig-, Benzoesäure usw.) in alkoh. Lsg. durch Adsorbieren der Säure an Al_2O_3 (nach BROCKMANN), Eluieren der Base mit 95%ig. A. u. Titrieren mit Säure (gegen Bromphenolblau oder potentiometr. mit Glaselektrode) auf Basengeh. analysierbar sind, gelang die vollständige Eluierung bei Salzen mehrbas. Säuren erst nach Zusatz einer mindestens äquivalenten Menge einer starken einbas. Säure wie HCl oder ihrer Alkalisalze wie LiCl, NaBr zur Lsg. oder zum Waschkohol. So wurden in Procaintartrat, Codeinphosphat, Atropinsulfat usw. richtige Basengeh. gefunden. (Acta chem. scand. 1. 392—402. 1947. Stockholm, State Pharm. Labor.) BLUMRICH. 4880

R. Bernier und M. Gühr, *Eserin. Zufällige Verwechslung des Eserins mit Geneserin*. Das *Eserin (I)* wird von Ophthalmologen als 1%ig. Lsg. in Olivenöl vielfach verwendet. Vf. beobachteten bei der Herst. einer derartigen Lsg. Kristallbildg., F. der Kristalle 128,5°; I zeigt F. 106—107°. Durch Aufarbeiten des als I bezeichneten Präp. u. Herst. des Pikrates wurde festgestellt, daß es sich dabei um *Geneserin (II)* handelte: I-Pikrat, F. 118°; II-Pikrat, F. 175°; Pikrat des untersuchten Präp., F. 175°. Da die physiolog. Eigg. von I u. II ganz verschied. sind, ist auf derartige Verwechslungen zu achten. — Die Unterscheidungsmöglichkeiten werden aufgeführt. (Ann. pharm. franç. 5. 437 bis 439. Juli/Aug. 1947.) H. P. FIEDLER. 4880

Llewellyn H. Welsh, *Die Anwendung der Acetylierung bei der quantitativen Trennung von Ephedrin aus Procain*. Wss. Lsgg. von *Ephedrin (I)* geben prakt. quantitative Ausbeuten an N-Acetylderivv. (Ia) bei Einw. von Acetanhydrid in Ggw. von überschüssigem Hydrogenkarbonat. Unter gleichen Bedingungen wird *Procain (II)* an der prim. NH_2 -Gruppe unter Bldg. eines bas. Prod. (tert. N) acetyliert. Aus Acetylierungsgemischen von I u. II wird Ia mit CHCl_3 extrahiert u. gravimetr. bestimmt. Geringe Mengen Hydrogensulfid hemmen die Acetylierung von I (Zerstörung durch J_2 -KJ-Lsg. vor Acetylierung). I stört die II-Best. durch Bromierung nicht. (J. Amer. pharm. Assoc. sci. Edit. 36. 373—75. Dez. 1947. Washington, Federal Security Agency, Food and Drug Administr., Med. Div., Chem. Sect.) K. MATER. 4880

Karam Samaan, Ahmed M. Hossein und M. S. El Ridi, *Eine spektrophotometrische Methode zur Identifizierung und zum Nachweis von Visammin und Khellinin*. Vf. bestimmten die UV-Spektren der beiden wirksamen Stoffe in Ammi visnaga in Alkohol. Bei Visammin ergeben sich zwei ausgeprägte Maxima bei 250 μ u. 338 μ , während Khellinin ein scharfes Maximum bei 246 μ zeigt. (Quart. J. Pharm. Pharmacol. 20. 502 bis 504. Okt./Dez. 1947. Cairo, Univ. Fouad I., Fac. of Med., Dep. of Med. and Biochem.) BAERTICH. 4880

Louis Feinstein und William E. Scott, *Die Bestimmung von Nicotinsäure und Riboflavin in Multi-Vitamin-tabletten*. Zur Ausschaltung von Fehlerquellen bei der Unters. von Multi-Vitamin-tabletten wird folgende Meth. empfohlen: 5 gepulverte Tabletten + 50 mg reine Nicotinsäure (I) in einen 100 ml Meßkolben (A) u. 10 gepulverte Tabletten in 100 ml Meßkolben (B) geben. Die Kolben werden mit 2N NaOH aufgefüllt, $\frac{1}{2}$ Std. geschüttelt u. 10 Min. zentrifugiert. Je 2 ml werden mit 15 ml 2N NaOH 30 Min. auf dem Wasserbad hydrolysiert, darauf neutralisiert (pH 7,0) u. auf 100 ml aufgefüllt. Zu je 2 ml werden unter Schütteln nacheinander 5 ml Pufferlsg. (50 ml 0,2 mol. KH_2PO_4 + 29,54 ml 0,2 mol. Na_2HPO_4 ad 200 ml), 1 ml 4% Anilin in 95% A., 6 ml 4% BrCN

zugegeben u. bei maximaler Farbtiefe mit einem 420 μ -Filter photometriert, wobei eine Lsg., die an Stelle der Untersuchungslsg. 2 ml W. enthält, im übrigen aber die gleiche Zus. hat, als Blankolösung. Zur Eliminierung störender Substanzen werden 2 ml der Lsg. B mit 12 ml W. (mit HCl auf p_H 4 angesäuert) gegen 2 ml W. + 12 ml auf p_H 4 angesäuertes W. photometriert. Dieser Wert wird = c gesetzt. Dann enthält eine

Tablette $\frac{B-c}{2A-B} \cdot 10$ mg I, wenn A, B u. c die Extinktionen der entsprechenden Lsgg.

bedeuten. Zur Best. des *Riboflavins* (II) werden 5 gewogene, zerkleinerte Tabletten mit 100 ml 0,1nH₂SO₄ bei 15 lbs Druck 20 Min. autoklaviert, abgekühlt u. mit 0,1nH₂SO₄ auf 500 ml aufgefüllt. Hiervon werden 5 ml mit 12,5 ml 2,5 mol. Na-Acetat versetzt u. mit 0,1nH₂SO₄ auf 100 ml aufgefüllt. In 2 Schüttelzylindern (A u. B) zu je 50 ml Inhalt werden je 10 ml der letzten Lsg. gegeben u. nacheinander in A: 10 ml Aceton-W. (95:5), 1 ml n/3 Essigsäure, 0,5 ml 4%ig. KMnO₄ (2 Min. warten), 0,5 ml 3%ig. H₂O₂ unter Schütteln zugesetzt u. mit Aceton auf 25 ml aufgefüllt. B erhält dieselben Zusätze, jedoch soll das anfangs zugesetzte Aceton-W.-Gemisch 5 γ reines II enthalten. Der Inhalt des Zylinders B wird noch auf 50 ml aufgefüllt mit einer Lsg., die 87,5 ml 0,1nH₂SO₄, 12,5 ml 2,5 mol. Na-Acetat, 5 ml 4%ig. KMnO₄, 5 ml 3%ig. H₂O₂, 10 ml n/3 Essigsäure, 5 ml W. u. 125 ml Aceton enthält. Falls die Lsgg. nicht klar sind, werden sie zentrifugiert. Von A u. B werden die Fluoreszenzintensitäten abgelesen. Dann wird zu A 0,01 g NaHSO₃ zugesetzt u. erneut abgelesen (C). Der Geh. an II je Tablette beträgt

$\frac{A-C}{2B-A}$ mg. Die Vorschrift ist auf Tabletten, die etwa 10 mg I u. 1 mg II je Stück

enthalten, zugeschnitten. Bei andern Gehh. ist die Einwaage entsprechend abzuändern. — 7 Literaturangaben. (J. Amer. pharmac. Assoc. sci. Edit. 36. 342—44. Nov. 1947. Washington, U.S. Dep. of Agricult., Grain Branch, Production and Marketing.)

LOCH. 4880

O. Wiss und K. Schmid, *Vergleichende Untersuchungen über den Vitamin-D₂-Gehalt von Calciferol-Präparaten und Hochkonzentraten*. Mit Hilfe des kurativen Ratten-RÖNTGEN-Testes wurde die biol. Wirksamkeit einiger Vitamin D-haltiger Präpp. bestimmt; der Vitamin D₂-Geh. dieser Präpp. wurde gleichzeitig auf chem. Wege nach der Meth. von SCHALTEGGER (Helv. chim. Acta 29. [1946.] 285) ermittelt u. aus den Maxima der Absorptionsspektren bei 265 μ berechnet. Die Meth. nach SCHALTEGGER liefert bei reinen Präpp. mit dem biol. Test übereinstimmende Werte. Tachysterine u. andere Sterine können einen Vitamin D-Geh. vortäuschen. Der Anwendungsbereich der physikal. Meth. ist ebenfalls auf reine Substanzen beschränkt. Der biol. Best. kommt der größte Anwendungsbereich zu; sie kann nicht durch die chem. oder physikal. Meth. ersetzt werden, wenn diese auch gewisse Rückschlüsse auf den Vitamin-Geh. ermöglichen. Der F. eines Präp. kann nicht zur Beurteilung seines Vitamin-Geh. herangezogen werden. (Helv. physiol. pharmacol. Acta 5. C 65—C 66. Okt. 1947. Basel, Univ., Physiol.-Chem. Inst.)

HELLMANN. 4880

J. Büchi und Th. Hörler, *Über die chemische Gehaltsbestimmung von Adrenalinlösungen*. Krit. Überprüfung der verschied. Vers.-Bedingungen der EULER-Jodmeth. (Einfluß der Rk. auf die Oxydation, des A.-Zusatzes, der Oxydationszeit, des Natriumthiosulfatüberschusses sowie Einfl. von Nebenstoffen) führte zu folgender Vorschrift, die sich sowohl für die Best. von *Adrenalin* (I) allein sowie auch in Verb. mit Red.-Mitteln u. *Procaïn* eignet; 0,1—1,0 mg I in 25 cm³ wss. Lsg. (p_H 2—4,5) werden 15 cm³ Weingeist zugesetzt. Dann gibt man unter Umschwenken tropfenweise 0,1nJodlsg. zu, bis eine schwache, bleibende Gelbfärbung erreicht ist (Oxydation des Red.-Mittels). Zur Herbeiführung eines p_H zwischen 7,10—7,30 wird hierauf die dazu erforderliche Menge 0,2 mol. sek. Natriumphosphatlsg. (zwischen 0,20—0,50 cm³) zugefügt u. unter Umschwenken mit 1,0 cm³ 0,1nJodlsg. versetzt. Nach gutem Durchmischen wird das überschüssige Jod sofort mit 2,0 cm³ 0,1nNatriumthiosulfatlsg. gebunden, mit W. auf 50 cm³ ergänzt u. gut durchgemischt. Nach 2—3 Min. (Verschwinden der Luftblasen) wird in einer 30 mm-Küvette unter Verwendung des Filters S 53 der Extinktionskoeff. K im PULFRICH-Photometer bestimmt. (Pharmac. Acta Helveticae 22. 575—87. 31/10. 1947. Zürich, Pharmazet. Inst.)

C. O. LAUBSCHAT. 4880

P. Boymond, *Chemische Penicillin-Bestimmung in galenischen Präparaten und neue biologische Mikrobestimmung*. 1.) Acidimetr. Meth. nach MURTAUGH u. LEVY: Unter der Einw. von Penicillinase geht *Penicillin* (I) unter Öffnung des Lactamringes u. Bldg. einer 2. Carboxylgruppe in *Penicillosäure* über. Die gemessene Acidität wird auf I umgerechnet. Gepufferte I-Bereitungen scheiden für die Best. aus. Nachfolgende Ausführungen beziehen sich auf die 2.) jodometr. Meth. nach LILLY u. ALCINO: Im Gegensatz zum I-G-Na verbraucht das hieraus durch Hydrolyse entstehende penicillo-

saure *Na* (II) ungefähr 9 Äquivalente Jod pro Mol. Das empir. gefundene Äquivalent für das aus 1 mg I-G-*Na* sich bildende II beträgt $2,52 \text{ cm}^3 \frac{1}{100} n \text{ Jod}$. — Meth. nach MUNDELL, TISCHBACH u. EBLE: 5 cm^3 Prüflsg. mit ca. 0,6 mg I-G-*Na/cm}^3 werden mit $5 \text{ cm}^3 n \text{ NaOH}$ bei Zimmertemp. hydrolysiert. Nach $\frac{1}{4}$ Std. wird mit $5 \text{ cm}^3 1,1n\text{HCl}$ angesäuert, mit $15 \text{ cm}^3 \frac{1}{100} n \text{ Jod}$ versetzt u. nach $\frac{1}{4}$ Std. das nicht verbrauchte Jod mit $\frac{1}{100} n \text{ NaHSO}_3$ (Amidon als Indicator) zurücktitriert. Vgl. der so u. im Blindvers. ohne *Alkali* u. *Säure* erhaltenen Werte erlaubt Berechnung der in der Prüflsg. enthaltenen Mengen intakten u. hydrolysierten I-G-*Na*. Die Meth. erlaubt keine differenzierte Best. der verschied. I-Varianten, die sämtlich zu II gespalten werden u. demzufolge den gleichen Jodverbrauch zeigen. Sie gibt daher auch keinen Anhaltspunkt über den biolog.-bacteriociden Wert eines I-Gemisches. Im Vgl. stimmen die für I-G-*Na* erhaltenen biolog. u. chem. Untersuchungsergebnisse prakt. überein. Das im I-G-*Na* bereits vorhandene, bzw. das während der Best. entstehende II ist oxydationsempfindlich u. verbraucht nach Oxydation kein Jod. Zur Erzielung exakter Ergebnisse ist anzuraten, unter Ausschluß von Luft mit möglichst gefüllten Gefäßen zu arbeiten u. Blind- u. Hauptvers. gleichzeitig vorzunehmen. — Wertbest. I-haltiger Salben: 15 g Salbe werden in 15 cm^3 reinen *Bzl.* (*Ae.*, *Chlf.*, *CS}_2*, *CCl}_4* geben z. T. durch Alkoholyse zu niedrige Werte!) gelöst, mit 30 cm^3 W. ausgeschüttelt u. der wss. Phase $2 \times 5 \text{ cm}^3$ zur Wertbest. entnommen. Salben mit einem W.-Geh. von 10% verloren im Gegensatz zu wasserfreien nach 30tägiger Lagerung bei Zimmertemp. 33% ihrer Wirksamkeit. — I-Sulfonamidlgg. sind verschied. beständig: wss. I-Lsgg. mit *Sulfanilamid* u. *Diazil* zeigen geringen, solche mit *Irgafen*, *Cibazol* oder *Elkosin* starken I-Titer-Abfall. Hiervon bleibt die Tatsache einer potenzierten, bacteriociden Wrkg. frisch bereiteter I-Sulfonamidgemische unberührt. — Wertbest. von Tabletten: 10 Tabletten mit 500 O. E./Tablette werden in 25 cm^3 W. gelöst u. $2 \times 5 \text{ cm}^3$ Filtrat für die Wertbest. entnommen. Die in untersuchten Tablettenhandelsformen enthaltenen Füllmittel wie Lactose, Glucose u. Arab. Gummi verbrauchen pro g die etwa 50—75 O. E. I entsprechende Menge Jod. Zwecks Ausschließung hierdurch überhöhter Werte empfiehlt es sich, durch I-Zerstörung durch $\frac{1}{4}$ std. Kochen mit *Sulfonamidlgg.* den Titerwert der Begleitstoffe gesondert zu bestimmen u. von dem Gesamtwert abzuziehen. — Die jodomet. I-G-*Na*-Best. erlaubt bei Verwendung von Mikrobüretten eine für die Wertbest. von I-Handelspräpp. ausreichende Anzeige von 6,6 O. E./ cm^3 Prüflösung. Für die I-Spuren, bes. in Körperfl., ist sie unzureichend. — Die abschließend angegebene biolog. Mikrobest. beruht auf der Erfahrung, daß I durch *Sulfonamide* „aktiviert“ wird: Eine Reihe kleiner Röhrcchen wird mit je 1 Tropfen bei Zimmertemp. festen Agar-Nährbodens beschickt, sterilisiert u. mit je 1 Mikrotropfen ($\frac{1}{200} \text{ cm}^3$) einer 24 Std. alten, 10000fach verd. *Staphylokokkenkultur* u. *Soludagénan-Lsg.* (*Sulfapyridin-Na*, der Ref.) (1 Ampulleninhalt 70fach verd.) versetzt. Zu jedem Röhrcchen werden je 10 Tropfen zunehmend verd. Untersuchungslsg. gegeben. Eine 2. ähnliche Serie wird mit einer 0,05 O. E./ cm^3 enthaltenden I-Stammslg., eine 3. nur mit *Soludagénanlsg.* u. eine 4. ohne jeden Zusatz angesetzt. Nach 24std. Stehen bei 37° wird verglichen: Röhrcchen mit gleichen, gerade erkennbarem Wachstum haben gleiche I-Konzentration. Diese Meth. erlaubt je nach Empfindlichkeit der Teststaphylokokken Best. von 0,01—0,001 O. E./ cm^3 . (*Pharmac. Acta Helveticae* 22. 353—58. 28/6. 1947. Genève, Hôpital cantonal, Communication de la pharmac.)*

C. O. LAUBSCHAT. 4880

Louis Gershenfeld und Jack C. Miller, *In-vivo-Testung von Desinfektionsmitteln unter Verwendung von Jodtinkturen und -lösungen als Antiseptica*. Verss. mit dem etwas abgeänderten Verf. nach NUNGESTER u. KEMPF, bei dem mit den virulenten Testorganismen infizierte Hautstücke von Mäusen mit dem Desinfektionsmittel behandelt u. den Tieren in die Peritonealhöhle implantiert werden, ergaben, daß Behandlung mit 2- u. 5%ig. J-Lsg. bzw. 2- u. 7%ig. J-Tinktur den Testorganismus *Streptococcus NY-5* abtöten. Die so behandelten Tiere überlebten alle, während bei Kontrollen eine durchschnittliche Mortalität von 70% zu verzeichnen war. (*Amer. J. Pharmacy Sci. support. publ. Health* 119. 227—31. Juli 1947. Philadelphia, Pa., Coll. of Pharm. and Sci., Dep. of Bacteriol.)

KRUSEN. 4880

Stella J. Patterson und A. F. Lerrigo, *β -Naphthol in Gelatinekapselfn., sein Gebrauch als Konservierungsmittel und seine Bestimmungsmethode*. Hinweis auf die Bedeutung des β -Naphthols (I) als Mittel gegen Hautkrankheiten u. zur Nahrungsmittelkonservierung. Bes. wichtig ist seine Inhibitorwrkg. auf das Schimmelwachstum in Gelatinekapselfn. I kann vom Öl innerhalb der Kapsel aus der Gelatineschicht extrahiert werden, so daß unter ungünstigen Bedingungen die Menge von I in der Kapselschicht nicht mehr ausreicht, um eine Schimmelbldg. zu verhindern. Vff. geben ein verbessertes I-Bestimmungsverf. an. Sie extrahieren die angesäuerten Kapseln mit *Ae.*, was ge-

nauer sein soll als die Wasserdampfdestillation. Die Gehaltsbest. erfolgt colorimetr. als Kupplungsprod. mit Naphthionsäure, wobei die Substanz in der Gelatine u. dem darin befindlichen Öl bestimmt wurde. Bei einer 17 $\frac{1}{2}$ Monate alten Kapsel fand man so von den ursprünglich zugegebenen 0,14% I 0,031% in der Gelatineschicht u. 0,082% im Öl. (Quart. J. Pharmac. Pharmacol. 20. 83—86. April/Juni 1947. Glaxo Labors., Ltd.) KORTE. 4880

G. Analyse. Laboratorium.

J. F. Corwin, *Ein Heißluftgenerator zur Apparatetrocknung für den allgemeinen Laborgebrauch*. Der Generator (Abb.) ist über ein Regulierventil an eine Preßluftleitung angeschlossen. Die Luft tritt unten in den Generator ein, wird durch einen Asbest- u. Glaswollefilter von mitgerissenem Öl befreit, erhitzt sich an einem mit Heizdraht bewickelten, nach oben sich becherförmig erweiternden Porzellankörper u. verläßt den Generator durch ein in die Haube eingelassenes, mit Kupplung u. Buchse versehenes Rohr. Der zu trocknenden App. wird die Heißluft durch ein Verbindungsrohr (Abb.) zugeleitet, das mittels einer olivenartigen Verdickung, über die die Buchse geschoben u. dann in die Kupplung eingeschraubt wird, stabil mit dem Generator verbunden ist. Auf dieses senkrecht stehende Verbindungsrohr wird die zu trocknende App. umgekehrt gestülpt. — Der Generator besteht aus einem 3" Rohr (7,6 cm) u. ist oben u. unten mit einem haubenartigen Deckel zugeschraubt. Die Gesamthöhe ist 24 in. (60,9 cm). Die Bodenplatte besitzt zwei Öffnungen für den Eintritt von Luft u. Heizstrom. Darüber sind Asbestpulver u. Glaswolle gepackt. Aus der Filterpackung ragt der Heizkörper, leicht auswechselbar in eine Fassung eingeschraubt, die durch ein isolierendes Porzellanrohr mit der Bodenplatte verbunden ist. (Science [New York] 106. 353. 10/10. 1947.) PLEMPF. 5010

H. S. Howes, *Ein einfaches Verfahren elektrischer Erwärmung*. Zur Heizung von Trockenschränken u. dgl. eignen sich Glimmerheizelemente, wie sie für Plätteisen handelsüblich sind. Sie lassen sich an die Wände anschmiegen. Mit mindestens zwei solchen Elementen u. einem Serien-Parallelschalter kann man eine Anheiz- u. eine Warmhaltestufe vorsehen. (Analyst 72. Nr. 852. 110. März 1947. Bristol, England, „The Laboratory“.) PAULI. 5010

M. I. Kuadshe, *Ein Apparat zur Entnahme von Flüssigkeitsproben*. Der vom Vf. beschriebene App. besteht aus einem Gestell von Stäben, an 2 von ihnen sind 5 (oder mehr) Hohlzylinder aus Glas oder beliebigem Material in vorgeschriebenem Abstand übereinander angebracht. Die zum dichten Verschuß der oberen u. unteren Öffnungen dienenden Scheiben sind an anderen beweglichen Stäben befestigt. Das ganze wird in einem Meßgefäß untergebracht. Der App. ist aber nicht nur für Laborunterss., sondern auch für die Prospektoren in der Praxis geeignet. (Почвоведение [Pedology] 1947. 308—09. Mai. Moskau.) LEUTWEIN. 5012

L. W. Sattler, *Neue Serien-Pipettier- und Abmeßgeräte*. 1. Mitt. Ein Drehkolben-Pipettierautomat u. ein Drehkolben-Polymeter werden eingehend beschrieben. Diese patentierten Geräte messen 3 oder mehr Fl. hintereinander selbsttätig ab u. geben sie an das Rk.-Gefäß ab. (Österr. Chemiker-Ztg. 48. 199—202. Sept./Okt. 1947.) WESLY. 5014

André Chrétien und Philippe Galmiche, *Laboratoriumsapparatur: Gasvolumeter mit automatischem Ausgleich des Überdrucks*. Beschreibung u. Abb. einer App. zur genauen Messung eines Gasvol., bei der der Überdruck im Meßgefäß über ein Zwischengefäß u. eine WOLFFSche Flasche automat. ausgeglichen wird. Bei erfolgtem Druckausgleich betätigt ein Hg-Manometer über ein elektr. Relais einen Motor, der den Hahn zwischen WOLFFScher Flasche u. Zwischengefäß schließt. (Bull. Soc. chim. France, Mém. [5] 14. 1017—18. Nov./Dez. 1947.) FORCHE. 5014

A. Lacourt und A. M. Timmermans, *Titrimetrische Eichung capillarer Mikrobüretten*. Die durch Benetzung u. Nachlaufen verursachten Titrierfehler, die bei capillaren Büretten groß sind u. vom entnommenen Vol. abhängen, ließen sich sehr verringern durch gleichmäßig langsamen Auslauf, Ablesen ohne Wartezeit u. Eichn durch Titrieren von Lsgg. genau bekannten Titors, bes. von 0,1 mol. KHJ₂O₆ mit 0,01nNa₂S₂O₃, in Ggw. von NaJ, HCl u. Stärke. Aus einer 0,2 ml-Bürette mit 200 Teilstrichen wurden Voll. auf ca. $\pm 0,0002$ Mikroliter genau entnommen u. 0,21 γ J in 0,01 n Lsg. mit nur $\pm 0,02\%$ Fehler erfaßt. (Bull. Cl. Sci., Acad. roy. Belgique 32. 52—62. 1946, ausgeg. 1947. Brüssel, Univ. libre, Centre de Microchim.) BLUMRICH. 5014

Kai Julius Pedersen, *Über die Verwendung einer Wägebürette zum Ausmessen von Bromwasser*. Beschreibung einer Wägebürette u. Arbeitsweise zum Dosieren von Br in wss. Lsg. bei konstanter Temp., wobei die jeweilige Br-Konz. (Verluste in den Luft-

raum) durch Titrieren der ersten u. der letzten Entnahme u. Berechnen nach einer abgeleiteten Formel ermittelt wird. (Acta chem. scand. 1. 433—36. 1947. Kopenhagen, Roy. Vet. and Agric. Coll., Chem. Labor.) BLUMRICH. 5014

P. A. Laurent, *Die Bestimmung des Verseifungsäquivalents, die durch Verwendung einer neuen Büretteart auf eine einzige Ablesung beschränkt wird.* Die durch je 1 an beiden Enden angebrachten Zweiweghahn u. eine zur Aufnahme von $\sim 25 \text{ cm}^3$ Fl. am oberen Ende befindliche Aufweitung gekennzeichnete, in $\frac{1}{20} \text{ cm}^3$ eingeteilte Bürette gestattet eine rasche u. zuverlässige Titration. (Bull. Soc. chim. France, Mém. [5] 14. 593. Juli/Aug. 1947.) WESLY. 5014

A. L. Bacharach, *Die Trennung von Kristallen und Schmiere im Mikro- und Halbmikrobereich.* Beschreibung einer einfachen Anordnung, bestehend aus einem Glasrichter, einer glatten u. einer porösen Platte, die es gestattet, kleine Mengen Kristalle u. Schmiere voneinander zu trennen. (Analyst 72. 244—45. Juni 1947. Greenford, Middlesex, Glaxo Labors., Ltd., Res. Div.) FRETZDORFF. 5024

E. Herzog, *Die Spritze als Scheidetrichter.* Zur scharfen Trennung kleiner Mengen fl. Phasen eignen sich bes. Injektionsspritzen mit Glasspitzen. (Chimia [Zürich] 1. 40. 15/2. 1947.) BLUMRICH. 5024

S. T. Bowden, *Eine Mikrofilterhülse.* (Analyst 72. 542. Dez. 1947. Cardiff, Univ. Coll.) MOSLÉ. 5024

James Franck und Joseph E. Mayer, *Eine osmotische Diffusionspumpe.* Beschreibung einer osmot. Diffusionspumpe, mit deren Hilfe chem. Energie Material von einer Lsg. zu einer anderen in entgegengesetzter Richtung zur natürlichen Diffusionsstendenz transportiert werden kann, u. ihre theoret. Begründung mit Hilfe mathemat. Formeln. (Arch. Biochemistry 14. 297—313. 1947. Chicago, Univ., Dep. of Chem.) PATZSCH. 5026

Kurt G. Stern, Seymour Singer und Sanford Davis, *Eine umgearbeitete Diffusionszelle für den Gebrauch in der Tiselius-Apparatur.* Vff. beschreiben eine Ganz-Glas-Diffusionszelle für den Elektrophorese-App. nach TISELIUS. Die Abb. der Zelle u. deren genaue Beschreibung, sowie die Berechnung der Diffusionskonstanten, wird gegeben. (J. biol. Chemistry 167. 321—30. 1947. New York, Dep. of Chem., Polytechn. Inst. of Brooklyn.) NEHRING. 5030

Ignacio Casamada Faus, *Molekulardestillation.* Vf. gibt eine zusammenfassende Darst. des (bis 1946) bekanntesten Standes der Technik der Dest. bei einem Druck von etwa 0,001 cm Hg-Säule, wo die mittlere freie Weglänge in die Größenordnung des Abstands zwischen der heißen u. der kalten Oberfläche kommt. Diese sogenannte Molekulardest. ist z. B. bei der Unters. gewisser Vitamine wichtig geworden. Nach Entw. der theoret. Grundlagen werden 22 verschied., schemat. abgebildete App. beschrieben u. 30 Literaturstellen aufgezählt. (Afinidad [3] 24. Nr. 51—52. 49—60. März/April 1947. Barcelona, Inst. Quím. de Sarriá.) PAULI. 5038

André Chrétiens und Alfred Erb, *Laboratoriumsgeräte. Luftthermostat für höhere Temperaturen.* Im Gegensatz zu den sonst gebräuchlichen Fl.-Thermostaten (W., Öl), die höchstens bis über 100° verwendbar sind, beschreiben Vff. einen von ihnen konstruierten, elektr. beheizten Luftthermostaten, der bequem u. ohne Schwierigkeiten benützt werden kann. Je nach Wahl des Temp.-Reglers können bis auf Zehntel Grad genaue Temp. eingehalten werden. Als Besonderheit ist zu erwähnen, daß der App. auch mit einer rotierenden Bombe arbeiten kann. (Bull. Soc. chim. France, Mém. [5] 14. 884—85. Sept./Okt. 1947.) SCHOON. 5046

Adrien Dubuisson, *Bestimmung des Feinheitsgrades pulverförmiger Stoffe.* Messung mit dem Granulometer nach GONNEL u. dem photoelektr. Nephelometer nach v. GRONOW. Beschreibung u. Anwendung eines photoelektr. Turbidimeters nach Angabe des Vf., das auch als Colorimeter u. Glanzmesser verwendbar ist, unter Angabe von Eichkurven. (Rev. Matér. Construct. Trav. publ., Édité. C 1947. 306—10. Aug./Sept. 363—66. Okt.) HENTSCHEL. 5048

W. F. Giaque, *Pyrexglas-Dewargefäße und Metalleitungsrohre für flüssiges Helium.* Es werden Erfahrungen mitgeteilt über die Verwendung von Pyrex-Dewargefäßen für die Aufbewahrung von fl. He. Pyrex ist zwar durchlässig für He. Doch war es nicht nötig, die Gefäße während eines Vers., der bis zu 2 Tagen dauerte, dauernd zu evakuieren, wenn die Außenwände genügend gekühlt werden. Dewargefäße aus Jenaer Glas widerstehen der Diffusion von He mehrere Monate ohne Auspumpen. Die Übertragung von fl. He kann durch dünne Neusilberöhrchen mit Vakuummantel ohne Strahlung erfolgen. (Rev. sci. Instruments 18. 852—54. Nov. 1947. Berkeley, Calif., Univ., Chem. Labor.) A. KUNZE. 5048

Frank T. Gucker jr., Chester T. O'Konski, Hugh B. Pickard und James N. Pitts jr., *Ein photoelektrischer Zähler für Kolloidteilchen.* (Vgl. C. 1948. I. 1143.) Umfangreiche

Beschreibung u. Zeichnungen der App., der Eichung u. der prakt. Durchführung der Messungen. Die Eichung wurde durchgeführt mit einem Aerosol von *Diocetylphthalat* (I) mit unterer Teilchengröße von $0,6 \mu\varnothing$ (10^{-13} g je Teilchen). Die Prüfung von Atemfiltern kann mit einer Empfindlichkeit von $10^{-8}\%$ durchgeführt werden unter Verwendung konz. Aerosole von I, die bis 10^{10} Teilchen im Liter enthalten. (J. Amer. chem. Soc. 69. 2422—31. Okt. 1947. Evanston, Ill., Northwestern Univ., Dep. of Chem.)
BOYE. 5048

A. J. Lindsey, A. M. Ward und D. W. Wilson, *Moderne Richtungen in der chemischen Analyse*. Vff. berichten kurz über die techn. Fortschritte der einzelnen Sparten der analyt. Chemie. (Chem. Prod. chem. News 10. 85—90. Sept./Okt. 1947.)
ENNSLIN. 5050

Rudolf Brdička, *Über die Schwarzenbachschen Komplexe*. Vortrag über die analyt. Bedeutung u. die physikal.-chem. Unters. der Komplexe. (Chem. Listy Vědu Průmysl 41. 11—16. Jan. 1947.)
L. MATOUŠEK/Prag. 5050

F. J. Davis, *Faktoren, die die Wirkungsweise von Apparaten zur Zählung von Alphateilchen in einem Zählrohr beeinflussen*. Die Auflösungszeiten zweier Verstärker zur Zählung von Alphateilchen in einer zylindr. Ionisationskammer werden diskutiert. Ein Kreis mit einem Stromgitter in der ersten Verstärkerstufe ergibt eine Auflösungszeit von $2,5 \cdot 10^{-3}$ Sekunden. In einem Kreis mit einem Widerstand von 1 Megohm in Gitterkreis der ersten Stufe verringert sich die Auflösungszeit auf $1,4 \cdot 10^{-4}$ Sekunden. Die Ggw. geringer Mengen von CO , CO_2 , H_2O u. HCl übt einen vernachlässigbar kleinen Einfl. auf das Zählverhältnis aus, die Ggw. von 1% Luft verringert es dagegen um 20%. (J. Res. nat. Bur. Standards 39. 545—49. Dez. 1947. Washington.)
SCHRAMM. 5052

R. Sherr, *Scintillationszähler zur Registrierung von α -Teilchen*. Die von α -Teilchen erzeugten Scintillationen in einem Phosphor werden mit Hilfe eines Photomultipliers verstärkt u. in einem Zähler registriert bzw. in einem Oscillographen sichtbar gemacht. Mit Hilfe einer Siebschaltung wird ein günstiges Auflösungsvermögen der App. gegenüber dem Multiplierdunkelstrom erzeugt, d. h. 150 α -Partikel pro Sek. entsprechen dem Dunkelstrompegel $0,5 \cdot 10^{-6}$ Amp. Ohne die diskutierte Siebschaltung würden hierfür 1800 α -Teilchen/Sek. notwendig sein. Der verwendete Leuchtstoff war ein Ag-aktivierter ZnS-Schirm. Hiermit wurden Reichweitmessungen durchgeführt. Empfindlichere Messungen ließen sich durch Kühlung des verwendeten Multipliers erreichen, da hierdurch das therm. Rauschen herabgesetzt wurde. (Rev. sci. Instruments 18. 767—70. Okt. 1947. Princeton, N. J., Univ., Palmer Physic. Labor.)
REICHARDT. 5052

D. Maeder, *Elektronenröhrenspektrograph zur Messung von Ionisationskammerimpulsen*. Vf. beschreibt eine kontinuierlich analysierende Registriermeth., die es gestattet, die Energietönung von Kernprozessen in einem Arbeitsgang direkt als Intensitäts-Energiekurve auf einer photograph. Platte zu schreiben. Es wird eine eingehende Darst. der techn. Einzelheiten des Impulsspektrographen gegeben, der in Verb. mit mehreren Kippkreisen auf ein BRAUNsches Rohr arbeitet, das seinerseits durch opt. Methoden auf einen Film abgebildet wird. Sodann wird eine Eichung mit bekannten Impulsen durchgeführt u. anschließend werden Aufnahmen der Rkk. (n, α) u. (n, p) gezeigt. (Helv. physica Acta 20. 139—52. 30/4. 1947. Zürich.)
REICHARDT. 5052

D. Maeder, P. Huber und A. Stebler, *Zur photographischen Intensitätsbestimmung mit dem Impulsspektrographen*. Vff. setzen ihre Betrachtungen aus vorst. Ref. fort. Der beschriebene Impulsspektrograph mißt die Amplitudenverteilung der Impulse bei der Unters. von Kernrkk. mit Ionisationskammer u. Proportionalverstärker. Es erscheint für jeden Impuls auf dem Schirm einer BRAUNsches Röhre kurzzeitig eine horizontale Linie, die der Impulsamplitude bzw. Teilchenenergie proportional ist. Eine photograph. Platte summiert die verschied. Belichtungen, so daß die Stoßzahl dichte n durch eine entsprechende Schwärzung wiedergegeben wird. Durch ein vor dem Oscillographenschirm angebrachtes Graufilter wird die Plattenbelichtung in Abszissenrichtung gesetzmäßig variiert. Die Durchlässigkeit des Keiles folgt einem Exponentialgesetz. Für jeden Energiewert wird die Plattenschwärzung S eine Funktion von x (Abszissenwert), wobei n die Funktion eines Parameters übernimmt. Aufsuchen einer bestimmten Standardschwärzung S_0 zu jedem Energiewert ergibt die Auswertung der Aufnahmen. Dieses Aufsuchen wird durch einen geeigneten Kopierprozeß selbsttätig durchgeführt. Als Beispiel wird die Kopie einer Aufnahme der N_p -Rkk. mit Neutronen im Falle kontinuierlich verteilter Energie gezeigt. Die für die Aufnahmen speziell entwickelte Entwicklungsmaschine wird kurz beschrieben. Es wird abschließend darauf hingewiesen, daß sich aus den Impulsspektrogrammen absol. Intensitäten direkt ablesen

lassen. Eine Kontrolle wurde aus der Gesamtzahl aller Impulse mittels eines Zählwerkes durchgeführt. (Helv. physica Acta 20. 230—34. 4/8. 1947.)

REICHARDT. 5052

Rubby Sherr und Rolf Peterson, *Untersuchung über die Impulsform in Ionisationskammern mit parallelen Plattenelektroden*. Es werden die Grundzüge einer neuen Entw. beschrieben, die von der „Elektronensammlung“ in der Ionisationskammer mit parallelen Plattenelektroden Gebrauch macht. Es werden Impulse erzielt, deren Amplitude proportional dem gesamten Ionisationsgrad ist. Die negativen u. positiven Ionen bewegen sich mit vergleichbarer Geschwindigkeit u. werden nahezu gleichzeitig von der positiven u. negativen Elektrode gesammelt. In Gasen mit vernachlässigbarer Elektronenberührung (wie gereinigtes H_2 , N_2 , CO_2 , A) können die Elektronen direkt gesammelt werden. Wenn die Geschwindigkeit der Elektronen größenordnungsmäßig 1000mal so groß ist wie die der schweren Ionen, ergeben sich Impulszeiten von Mikroskunden mit etwa $0,5 \mu\text{sec}$ Anstiegszeit. Die Impulshöhe ist dabei nicht mehr allein proportional der gesamten Ionisation, sondern abhängig von der Lage des Ionenpaares in der Kammer. Aus der Form der Impulse kann auf die Energie der Teilchen, ihren Rang u. den Winkel zwischen den Spurenwegen u. dem Feld der Kammer geschlossen werden. Aus den photograph. Messungen ergab sich, daß die leichteren Teilchen stärker ionisieren als die schwereren an allen Stellen des Spurweges. (Rev. sci. Instruments 18. 567—75. Aug. 1947. Santa Fé, N. Mex., Univ. of California, Alamos Scientific Labor.)

A. KUNZE. 5052

M. V. Scherb, *Bemerkung zur Photographie eines Kathodenstrahloscillogrammes*. In vorliegendem Bericht werden drei photograph. Aufnahmen vom Schirm einer BRAUNschen Röhre mit rechtwinkligem Koordinatensyst. gezeigt. Die Belichtung des Koordinatensyst. geschieht durch Einstellung auf Unschärfe des Kathodenstrahles zwischen den betreffenden Oscillogrammen. (Rev. sci. Instruments 18. 925. Dez. 1947. Swarthmore, Pa., Franklin Inst., Bartol Res. Found.)

REICHARDT. 5052

Fitz-Hugh Marshall, J. W. Coltman und L. P. Hunter, *Der Photomultiplier als Röntgenstrahlenempfänger*. Die Zeitkonstante eines Leuchtstoffes beträgt im Durchschnitt 10^{-8} Sekunden. Es wurden Aufnahmen der Abklingkurven an $CaWO_4$, $(Zn, Cd)S$ u. ZnS durchgeführt. $CaWO_4$ zeigt einen exponentiellen Abfall der Leuchterscheinung, während $(Zn, Cd)S$ u. ZnS eine größere Zeitkonstante aufweisen, obwohl sie zunächst einen steileren Abfall der Abklingkurven zeigen. Bei gleicher Intensität der Quantenstrahlung ist das Amplitudenverhältnis der genannten Leuchtstoffe 1:2:6. (Rev. sci. Instruments 18. 504—13. Juli 1947. Pittsburgh, Pa., Westinghouse Electric Corp., Electronics Dep.)

REICHARDT. 5052

Howard Gest, Martin D. Kamen und John M. Reiner, *Die Theorie der isotopischen Verdünnung*. Zur quantitativen Best. einer chem. Verb., die in unbekannter Menge in einer vorgelegten Substanzprobe enthalten sei, wird dieser eine bekannte Menge der gleichen Verb. mit verschobener isotop. Zus. zugesetzt. Nach sorgfältiger Durchmischung wird die Verb. abgetrennt. Aus der nun sich ergebenden isotop. Zus. kann die ursprünglich vorhandene Menge bestimmt werden. Die nach den Regeln der Mischungsrechnung hierfür erhaltenen mathemat. Ausdrücke werden für Elemente u. Verb. mit 2 u. mehr Isotopen zusammengestellt. Einige Beispiele werden durchgerechnet. (Arch. Biochemistry 12. 273—81. 1947. St. Louis, Mo., Washington Univ., School of Med., Edward Mallinckrodt Inst. of Radiol. u. Dep. of Bacteriol. and Immunol.)

LAUB. 5052

J. Heyrovský, *Geschwindigkeit der oscillographisch mit Quecksilbercapillarelektroden untersuchten Elektrodenreaktionen*. Eine Vorr., in der period. Stromimpulse eine polarisierbare Hg-Elektrode abwechselnd mit einem negativen oder positiven Potential laden, wird beschrieben. Die sich ergebenden Potential-Zeit-Kurven werden auf dem fluoescierenden Schirm eines Kathodenstrahloscillographen beobachtet. Die Frequenz wechselt zwischen 10 u. 1600 Perioden je Sek.; meist beträgt sie 50. Die Depolarisationspotentiale mehrerer Metallkationen werden auf diese Weise in Lsgg. verschied. Elektrolyte untersucht. Depolarisationen, die auf der Übertragung eines einzelnen Elektrons beruhen, wie $Fe^{III} \rightleftharpoons Fe^{II}$, $Cr^{III} \rightleftharpoons Cr^{II}$, $UVI \rightleftharpoons UV$, $Cu^{2+} \rightleftharpoons Cu^+$, $Cu^+ \rightleftharpoons Cu$, $Tl^+ \rightleftharpoons Tl$, $Na^+ \rightleftharpoons Na$, oder die Übertragung von 2 Elektronen umfassen, wie $Pb^{2+} \rightleftharpoons Pb$, $Zn^{2+} \rightleftharpoons Zn$, $Cd^{2+} \rightleftharpoons Cd$, zeigen, daß die kathod. u. anod. Depolarisation beim gleichen Potential u. in der gleichen Form einen Knick aufweisen. Solche Depolarisationen nennt man oscillograph. reversibel. Die von Bi^{3+} , Sb^{3+} , In^{3+} in SO_4^{2-} , NO_3^- , ClO_4^- , OH^- , Tartrat- oder Citratlsgg. ausgelösten Depolarisationen erzeugen den Kathodensprung bei einem negativeren Potential als dem des Anodensprunges. Solche Vorgänge nennt man oscillograph. irreversibel. Die Zugabe von Cl- oder Br-Ion zu den Lsgg. verwandelt den irreversiblen in einen reversiblen Vorgang. Die 2wertigen Ionen von

Zn, Cu, Ni, Co, Fe, Mn u. Cr depolarisieren irreversibel in allen Lsgg., in denen der elektrolyt. Vorgang den Übergang von 2 Elektronen umfaßt. Daraus folgt, daß die elektrolyt. Aufnahme oder Abgabe von mehr als 1 Elektron nicht gleichzeitig, sondern nacheinander erfolgt. Die Temp. begünstigt die Reversibilität. Der Übergang von Elektronen zu oder von einer inneren Elektronenschale im Ion ist ein Hindernis für die Geschwindigkeit des elektrolyt. Vorgangs, der 2 Elektronen umfaßt, so daß eine solche Depolarisation oscillograph. irreversibel verläuft. (Österr. Chemiker-Ztg. 48. 24—30. Jan./Febr. 1947.) WESLY. 5054

P. Billard und G. Boutry, *Optik und Wirkungsweise des photographischen Mikroskops; das polychromatische Objektiv*. Inhaltlich ident. mit der C. 1947. 1103 referierten Arbeit. (J. Physique Radium [8] 8. 19. Mai 1947.) STAHL. 5056

Adelheid Kofler, *Thermoanalyse unter dem Mikroskop*. Eine Beschreibung der „Kontaktmeth.“ zur Unters. von Zweistoffsystemen mit vielen Beispielen aus der organ. Chemie. Die Berührungszone beider krist. Stoffe wird auf dem Heiztisch mkr. beobachtet. Die Meth. ist qualitativ u. halbquantitativ anwendbar. Bes. erwähnt werden verschied. Formen des Schmelzdiagramms polymorpher Stoffe, die auch schemat. dargestellt werden. (Mikroskopie [Wien] 1. 137—58. 1947.) MAUS. 5056

Frederico Falco, *Beitrag zur Untersuchung von Bromkomplexverbindungen zur Erkennung von Metallen und Alkaloiden*. Vorläufige Mitt. Zu einer Lsg. eines Metallsalzes auf einem Objektträger setzt man eine Lsg. von Bromid u. eine schwach saure Alkaloidlsg.; nach etwa 20 Min. beobachtet man Kristallabscheidungen, z. B. Br-Bi-Brucin, Br-Bi-Dionin, Br-Hg-Chinidin, Br-Hg-Brucin, Br-Hg-Strychnin, Br-Cd-Sparteïn, Br-Pb-Cocain. 10 Mikrophotographien. (Rev. Fac. Quim. ind. agríc., Santa Fe, Argentina 15/16. 48—50. 1946/47.) ALTPETER. 5056

Je. M. Brumberg, Je. A. Moissejew und A. A. Ferehmin, *Über die Anwendung von Fixatoren biologischer Objekte als „Farbstoffe“ bei der UV-Mikroskopie*. Die bei histolog. Unters. angewandte Behandlung der Gewebe mit fixierenden Gemischen führt zu deutlichen Änderungen der UV-Absorption verschied. Gewebeteile. Diese von Vff. früher [1944] sowie von HOAGLAND, SHANK u. LAVIN (J. exp. Medicine 80. [1944.] 9) gemachte Beobachtung führte zur Ausarbeitung einer Meth. zur „selektiven UV-Mikroskopie“, bei der verschied. Reagentien, die die Absorption bedeutend ändern, als sog. „UV-Farbstoffe“ Verwendung finden. Die selektive UV-Absorption ist für die meisten Gewebeteile am höchsten im Gebiet zwischen $\lambda = 250\text{—}280\ \mu$. Bei Fixierung mit HÜRTELE- oder CHAMPY-Gemisch zeigen die Mikrophotogramme bei $250\text{—}280\ \mu$ eine starke Intensivierung der Lichtabsorption u. eine „Färbung“ der Gewebestrukturen. (Доклады Академии Наук СССР [Ber. Akad. Wiss. UdSSR] [N. S.] 56. 529—31. 1947. Staatl. Opt. Inst. u. Pawlow-Inst. für Evolutionsphysiol. u. Pathol. der höheren Nerventätigkeit.) H. v. PEZOLD. 5058

Rolla E. Pollard, *Die Siebprüfung von Metallpulvern*. Die für die Reproduzierbarkeit der Siebanalysen bestimmenden Einfl. werden an Metallpulvern untersucht. Verwendet wurden *Eisenschwammpulver*, *Elektrolyteisen*, *Elektrolytkupfer*, *Ni*, *Zn* u. *Pb* in pulverisierter Form. Gestalt u. Struktur der genannten Metallpulver wurden außerdem mkr. untersucht u. an Hand von Abb. beschrieben. Diejenigen Pulverarten, deren Korngrößen in möglichst vielen Fraktionen in ausreichender Menge anfielen, wurden für die Versuchs-Reihen ausgewählt. Die in sehr feiner Form verfügbaren Zn-, Sn- u. Pb-Pulver, die nicht mehr als ein oder zwei Fraktionen lieferten, schieden aus. Auf Grund ausgedehnter Verss. gewonnene Folgerungen: Die Siebanalyse von Metallpulvern kann an dem gleichen Material, das mit den gleichen Sieben mehrmals geprüft wurde, erhebliche Schwankungen hervorbringen, bei Eisenschwammpulver bis zu 9,8%. Eine genaue u. endgültige Trennung in die einzelnen Fraktionen ist in einer angemessenen Zeit nicht erreichbar. — Angaben über die Schüttelzeit. — Von größtem Einfl. auf die Schwankungen in den Siebanalysen sind folgende Fehlerquellen: 1. Staubverluste, bes. bei der Probenahme; Red. auf 1% möglich. 2. Feuchtigkeitsgeh., schwankt zwischen 3 u. 6%. Die atmosphär. Feuchtigkeit ist im Zusammenwirken mit der Temp. auf die Oxydation u. Korrosion des Pulvers von Einfluß. — Von Einfl. sind die verschied. elektr. Aufladung der Pulverteilchen u. die Abweichungen von der Nenn-Durchschnittsweite der Siebmaschinen. Methoden zur Best. der wahren Durchschnittsweite werden erörtert. Der Fehler kann wesentlich verkleinert werden, wenn die wahre Durchschnittsweite an Stelle der Nennweite in Rechnung gezogen wird. (J. Res. nat. Bur. Standards 39. 487—505. Dez. 1947.) HUNGER. 5060

Arne Tiselius, *Adsorptionsanalyse von Aminosäuregemischen*. Zusammenfassung über die der Meth. zugrunde liegenden Prinzipien, Adsorptionsanalyse durch sukzessive Best. der Konz. der Filtrate, Frontalanalyse, Elutionsanalyse, Verdrängungsanalyse, Ortsbest. der Aminosäuren u. Peptide auf der Säule, Verteilungsprinzip bei der Ad-

sorptionsanalyse, Theorie der Adsorptionsanalyse, Molekularadsorptionsanalyse (unpolare) u. Ionenaustauschanalyse. (Advances Protein Chem. 3. 67—93. 1947. Upsala, Univ.) HELLMANN. 5062

Mary Banning, *Verfahren zur Herstellung und Verwendung von Mehrschichtenfiltern*. Mehrschichten-Interferenzfilter dienen der Erzeugung bestimmter, auch im λ selektiver Reflexionseffekte. Nach grundsätzlichen Ausführungen über physikal. Wirkungsweise u. Anwendung der bis jetzt gebräuchlichen Typen gibt Vf. Hinweise zu ihrer prakt. Herst. u. Anhaltsregeln über die Dickenbest. der aufzudampfenden Einzelschichten, die am einfachsten u. sichersten aus dem Reflexionseffekt selbst erfolgt. Bewährte Schichten bestehen z. B. (alternierend) aus ZnS u. *Kryolith*, die in einer Vakuumverdampfungskammer unter genauer opt. Kontrolle aufgebracht werden. Die Reflexionsfarbe läßt bei beiden die jeweils erreichte opt. Dicke (in $\lambda/4$ für Grün) erkennen (Tabelle). Geeignete Wahl dieser Dicke u. der Schichtenkombination ermöglicht Anwendung der Filter für sehr spezielle Probleme, z. B. die selektive Anregung u. Beobachtung infraroter Phosphore, die Ausschneidung bestimmter Spektralgebiete zwischen festgelegten Grenzen oder die Beschränkung der Reflexion auf mehr oder weniger enge Wellenbereiche. Für das UV-Gebiet sind Filter dieser Art nicht oder doch nur in nächster Nähe des sichtbaren Spektr. anwendbar, da ZnS bei 3650 \AA merklich zu absorbieren beginnt; für den infraroten Bereich scheint dagegen die einzige Grenze in der erforderlichlich werdenden Schichtendicke gegeben. — Mehrschichten auf Glas (Platten oder Prismen) erzeugen unter geeigneten Bedingungen stark ($>98\%$) polarisierte Strahlenbündel, deren prakt. Verwertung, auch für den infraroten Bereich, ins Auge zu fassen ist. Die wesentlichen Voraussetzungen dieser Reflexpolarisation werden erörtert. (J. opt. Soc. America 37. 792—97. Okt. 1947. Rochester, N. Y., Univ., Inst. of Optics.) KLOCKMANN. 5063

H. M. O'Bryan, *Fabry-Perot-Interferometer als Filter*. Die Filter werden durch Aufdampfen von 2 metall. halbdurchlässigen Schichten u. einer dielekt. Schicht von mehreren Wellenlängen Dicke hergestellt. Die Durchlaßbreite ist ca. 150 \AA mit maximal 30% bei n. Einfall. Bei schrägem Einfall verschiebt sich das Band nach kürzeren Wellen u. löst sich in 2 Bänder verschied. Polarisation auf. (Physic. Rev. [2] 71. 134. 15/1. 1947. Cambridge, Mass., Baird Associates.) RAVE. 5063

M. F. Bechtold, *Interferometrische Dickenmessung an Überzugsfilmen*. Beschreibung einer bes. Art von Interferometer, die auf Grund eines ebendort abgeleiteten Rechenverf. aus der Zahl der Interferenzbanden des Reflexionsspektr. u. dem Reflexionswinkel die Stärke sehr dünner transparenter Schichten ($0,2\text{--}50 \mu$) auf gleichfalls transparentem Basiskörper schnell u. genau zu ermitteln gestattet. Eine untere Grenze für die Anwendbarkeit des Verf. ist in der Red. des spektralen Linienbildes auf eine einzige Restinterferenz gegeben, was, je nach dem vorliegenden Reflexwinkel etwas schwankend, einer Dicke von ca. $0,14 \mu$ entspricht. Als Beispiel werden Aufnahmen von Reflexspektren sehr dünner Schichten, u. a. von Polyallylmethacrylat oder Polystyrol auf Polymethylmethacrylat u. Cellophan, gezeigt. Das Verf. ermöglicht auch entsprechende Dickenmessungen an Doppelschichten. (J. opt. Soc. America 37. 873—78. Okt. 1947. Wilmington, Del., Du Pont Exp. Stat.) KLOCKMANN. 5063

Bruce H. Billings, *Ein übereinstimmendes schmalbändiges optisches Filter*. Es werden Polarisationsfilter mit einer Durchlässigkeitsbandbreite vom Bruchteil eines Å bis zu mehreren Hundert Å beschrieben, wobei der Durchlässigkeitsbereich in jedes beliebige Spektralgebiet verschoben werden kann. Das Prinzip dieser Filter geht auf frühere Arbeiten von LYOT [1933] u. EVANS [1940] zurück. Die Anordnung besteht im wesentlichen aus doppeltbrechenden Platten (*Polyvinylalkohol*, *Acryloid F-10* der RESINOUS PRODUCTS Co., Philadelphia) zwischen zwei parallel gestellten Polarisatoren, wobei die Dicke der aufeinanderfolgenden Platten im Verhältnis $1:2:4 \dots$ anwächst. Die Einstellung des gewünschten Durchlässigkeitsbereiches erfolgt durch künstliche Einführung einer Phasenverschiebung zwischen ordentlichem u. außerordentlichem Strahl, die entweder mechan. oder auf elektr. Wege vorgenommen werden kann. Ein mechan. Verf. ist z. B. das Spannen zusätzlich eingeschalteter Kunststoffplatten (etwa *Polyvinylbutyrat* mit 15% *Butylsebacat*, plastiziert); elektr. Verf. die KERR-Zelle, oder stark elektro-opt. akt. Kristalle, wie etwa $NH_4H_2PO_4$ oder PN (BRUSH DEVELOPMENT Co., Cleveland). Durchlässigkeitskurven eines Experimentierfilters werden angegeben. Die elektr. Abstimmung des Filters läßt sich insbes. zur Darstellung von Spektren mit dem Kathodenstrahloscillographen benutzen. Anwendungsmöglichkeiten des Filters in Farbenreproduktion u. Colorimetrie werden skizziert. (J. opt. Soc. America 37. 738—46. Okt. 1947. Cambridge, Mass., Polaroid Corp., Res. Labors.) STAHL. 5063

P. Coheur, *Einige Bemerkungen zu den Spektrographen*. Es wird das Auflösungsvermögen u. die Dispersion von Gitterspektrographen u. Prismengeräten in „LITTRÖW“

Anordnung besprochen im Hinblick auf verschied. im Handel erhältliche Geräte u. auf die Ausrüstung wissenschaftlicher Laboratorien. (Rev. univ. Mines, Métallurg., Mécan., Trav. publ., Sci. Arts appl. Ind. [9] 3(30). 546—48. 1947.) RUMPF. 5063

Ss. A. Chrschanowski, *Das tragbare Teleskop SL-5 LOMZ*. In dem Teleskop (Länge 570 mm, Breite 140 mm, Höhe 280 mm, Gewicht 3 kg) sind Okular u. Objektiv in eine Achse gelegt, während der Raum unter dem Zerlegungssyst. gleichzeitig als Fernrohr dient. Der App. gestattet u. a. die Unterscheidung der Linien $Cr \lambda = 5409,8 \text{ \AA}$ u. $Fe \lambda = 5410,9 \text{ \AA}$. (Заводская Лаборатория [Betriebs-Lab.] 13. 214—16. Febr. 1947. Fabrik OGLU.) E. FÖRSTER. 5063

J. G. A. Griffiths, *Infrarotabsorptionsspektren*. Bericht über die Fortschritte der Infrarotpektroskopie (im Gebiet 2,5—25 μ) während der letzten Jahre (bis 1946) speziell über Verbesserung der Meßtechnik u. Bedeutung für qualitative u. quantitative Analyse in der organ. Chemie. (Annu. Rep. Progr. Chem. 43. 323—29. 1946, herausgeg. 1947.) RUDOLPH. 5063

R. A. Friedel und A. G. Sharkey jr., *Vergleich verschiedener Glühkörper für Ultrarotpektroskopie*. Kurze Notiz über Vergleichsmessungen zweier Lichtquellen der UR-Spektroskopie im langwelligen Bereich (1 bis 15 μ), gewonnen mit einem registrierenden PERKIN-ELMER-Spektrographen. Verglichen wird eine „Globar“-Lichtquelle (Siliciumcarbidstab) mit einem Glühkörper der Handelsbezeichnung „Insulcon“ vom Typ eines NERNST-Stiftes. Unterhalb 15 μ ist der NERNST-Stift wegen seiner wesentlich höheren Temp. dem „Globar“ weit überlegen. Emissionsmaximum des NERNST-Stiftes je nach Belastung bei 1,61 bis 1,64 μ , beim Globar 2,05 μ . (Rev. sci. Instruments 18. 928. Dez. 1947. Pittsburgh, Pa., U. S. Dep. of Interior, Bureau of Mines.) MECKE. 5063

M. Poittevin, *Röntgenfeinstrukturrohre mit Strichfocus von großer Schärfe*. Es gelingt, einen sehr feinen Strichfocus zu erhalten, wenn man einen gekrümmten Emissionsdraht verwendet, der sich in einem zylindr. Focussierungsschirm von gleicher Krümmung wie der Emissionsdraht befindet, so daß der Draht in der Zylinderfläche u. in einer Ebene senkrecht zur Zylinderachse liegt. Der Focus, der parallel zur Zylinderachse ist, hat eine Dicke unter 0,1 mm. Mit dieser Anordnung wurden bei geringen Belichtungszeiten sehr scharfe LAUE-Aufnahmen gemacht. Es werden Vgl. mit einem Rundfocus angestellt. (J. Physique Radium [8] 8. 102—05. April 1947. Paris, Fac. des Sci., Labor. de Chim. physique.) K. SCHUBERT. 5063

Horia Hulubei und Yvette Cauchois, *Über Röntgenrohre für die Spektralanalyse der charakteristischen Strahlung*. Für die Röntgenspektralanalyse wie für alle Unterss., die sich mit der charakterist. Strahlung befassen, ist der durch die Bremsstrahlung hervorgerufene Untergrund störend. Arbeitet man mit Fluoreszenzstrahlung, so fehlt zwar der kontinuierliche Untergrund u. die Probesubstanz wird kaum verändert, doch ist hier sehr nachteilig, daß man nur geringe Intensitäten bekommt. Vff. versuchen daher, die Meth. der prim. Erregung mit Kathodenstrahlen zu verbessern. Sie greifen dabei auf die bekannte Tatsache zurück, daß die Intensität der Bremsstrahlung richtungsabhängig ist; man hat ein Minimum der Intensität unter 0° u. 180° gegen die Richtung der erregenden Kathodenstrahlen, ein Maximum unter 30° — 60° (je nach der Röhrensannung). Zur Verminderung der störenden Wrkg. des kontinuierlichen Untergrundes sollte also die Strahlung von der Antikathode unter einem Winkel von 0° bzw. 180° gegen die Kathodenstrahlrichtung abgenommen werden. Der erste Fall läßt sich, wie leicht zu ersehen, mit einer Elektronenröhre mit LENARD-Fenster realisieren, der zweite mit Hilfe elektr. oder magnet. Felder, mit denen man einen senkrechten Einfall der Elektronen auf die Antikathode erreicht, während man zugleich senkrecht zur Antikathodenfläche beobachtet. Die Beobachtung unter 180° läßt sich aber nach einfachen Veränderungen mit einer gewöhnlichen Röntgenröhre durchführen. Einige vorläufige Verss. der Vff. zeigen, daß die Empfindlichkeit der Röntgenspektralanalyse auf dem angedeuteten Weg verbessert werden könnte. (C. R. heb. Séances Acad. Sci. 224. 872—74. 24/3. 1947.) FAESSLER. 5063

A. Engström, *Eine neue Differential-Röntgenstrahl-Absorptionsmethode für die chemische Analyse*. Ein neues Gerät zur quantitativen Best. sehr kleiner Mengen verschied. Elemente unter Anwendung der Röntgenstrahl-Absorptions-Spektrographie wird beschrieben. Die von einer Röntgenröhre erzeugte harte Strahlung wird auf Proben von Elementen konz., deren K-Linien der des gesuchten Elementes beiderseitig benachbart sind. Die reflektierte Strahlung wird nach Passieren eines Filters durch eine dünne Scheibe des zu untersuchenden Stoffes geschickt u. die Absorption der K-Linien photograph. oder in einer Ionisationskammer gemessen. Aus den erhaltenen

Werten läßt sich das gewünschte Ergebnis berechnen. (Rev. sci. Instruments 18. 681—82. Sept. 1947. Stockholm, Karolinska Inst., Dep. for Cell Res.)

SCHRAMM. 5063

Britton Chance, *Stromstabile Spektrophotometrie kleiner Dichteänderungen*. In Anknüpfung an frühere grundlegende Mitt. (C. 1946. I. 1274) werden Meß- u. Kontrollschaltungen zur Best. kleiner D.-Änderungen ($2 \cdot 10^{-4}$ auf $\pm 5\%$) unter Verwendung verschied. Photozellen u. Multiplier-Photoröhren behandelt. (Meßtechnik ist speziell für die Erforschung der Kinetik instabiler Zwischenprodd. bei enzymat. Rkk. gedacht.) Es wird die Eignung, bes. die Spannungsstabilität, einzelner Schaltungen u. ihrer Bauteile eingehend erörtert u. an mehreren Diagrammen veranschaulicht u. es wird hierbei gezeigt, daß sich die Spannungskonstanz mittels einer Differential-Photozelle optimal auf $5 \cdot 10^{-9}$ Volt/Min. halten läßt. Einfache Photozellen weisen dagegen eine Mindestdrift im 30fachen, Schaltungen mit Multiplirröhren eine solche im 400fachen Betrag auf, so daß namentlich die letzteren keine Vorteile gegenüber den n. Photozellen bieten. — 15 Abb. u. Diagramme. (Rev. sci. Instruments 18. 601—09. Sept. 1947. Cambridge, Mass., Inst. of Technol., Res. Labor. of Electronics.)

KLOCKMANN. 5064

Yves Le Grand, *Über die Erzeugung von weißem Licht mit der theoretisch maximalen Ausbeute*. Die spezif. Helligkeit der gewöhnlichen Lichtquellen für weißes Licht ist von der Größenordnung von 15—30 Lumen pro Watt für Glühlichtlampen u. von etwas mehr als 40 für Fluoreszenzlampen. Vf. untersucht in der vorliegenden Arbeit theoret. die Möglichkeit, eine größere Lichtausbeute an weißem Licht zu erhalten. Eine erste Meth., um weißes Licht zu erhalten, besteht darin, eine Lichtquelle zu verwenden, die nur zwei komplementäre monochromat. Strahlungen aussendet. Geht man von dem Strahlenpaar 450 bzw. 569 $m\mu$ aus, so erhält man eine Helligkeit von nahezu 400 Lumen pro Watt, doch hat dieses Licht den Nachteil, daß Strahlungen mit größerer Wellenlänge nicht auftreten; rote Objekte würden in diesem Fall bräunlich aussehen. Um diesen Fehler evtl. zu verbessern, wurde eine Lichtquelle untersucht, die drei monochromat. Strahlungen aussendet. Nimmt man die drei Wellenlängen 460, 530 u. 620 $m\mu$, so erhält man theoret. eine Lichtausbeute von 301 Lumen pro Watt u. bei den Wellenlängen 450, 540 u. 600 $m\mu$ eine solche von 355 Lumen pro Watt. Die größte Lichtausbeute erhält man demnach bei einer Lichtquelle, die zwei komplementäre Strahlungen aussendet. (C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 225. 1298—1300. 22/12. 1947.)

GOTTFRIED. 5065

L. Rosenthaler, *Über eine Fehlerquelle gewisser acidimetrischer Titrationen*. Vf. bestätigt in an sich bekannte Beobachtung, daß Filtrieren durch Papier vor Titrationen zu vermeiden ist, da Filterpapier geringe Mengen Säure zurückhalten kann. (Tabelle.) (Pharmac. Acta Helvetiae 22. 511—12. 23/8. 1947. Istanbul, Univ., Galen. Inst.)

H. KAUFFMANN. 5066

A. D. Elmsly Lauchlan, *Neuentwicklungen von Geräten zur p_H -Messung und Elektrotitration*. Die Verwendung einer Elektronenröhre gestattet, die Geräte robuster u. einfacher zu machen, so daß selbst angelernte Kräfte Präzisionsmessungen machen können. Die empfindliche Gaselektrode ist durch eine kleinere mit dickerer Glaswand ersetzt worden; da ihr Widerstand von der Größenordnung 150—200 Megohm ist, muß die Isolation entsprechend höher sein, ein Widerstand von nur 1000 Megohm würde die Meßgenauigkeit um 8—9% beeinträchtigen. Trotzdem konnte von den sogenannten Elektrometerröhren zu gewöhnlichen Röhren übergegangen werden. Wegen der hohen Widerstände ist der Gitterstromkreis auf elektrostat. Ladungen empfindlich, die schon beim Berühren oder Bewegungen des Elektrodenkabels entstehen können u. das Galvanometer auswandern lassen; hiergegen hilft völlige Abschirmung durch eine geerdete Metallhülle, womit Leitungen bis 70 m betriebssicher ausgeführt wurden. Neue Geräte zeigen meist den p_H -Wert unmittelbar, sind aber nicht so genau wie Geräte, mit denen nach einer Nullmeth. gemessen wird; ihre begrenzte Skalenlänge ist nachteilig, denn selbst bei zwei Bereichen (0—7 u. 7—14) kann man nicht auf 0,01 p_H genau ablesen, was aber oft verlangt wird. Das Galvanometer wird vielfach durch ein mechan. weniger empfindliches „magisches Auge“ ersetzt, dessen Genauigkeit aber die des Galvanometers nicht erreicht, man könnte ebenso gut ein robusteres Galvanometer benutzen. Die Gaselektrode wird auch aus einer Na-unempfindlichen Glasart hergestellt, um Messungen bis p_H 14 u. in Lsgg., die mehr als einfach-normal sind, zu ermöglichen. — Elektrotitrationsgeräte werden heute nicht mehr mit der Wasserstoffelektrode, sondern mit den vorgenannten Bauelementen ausgestattet, neuere Geräte sind auch für das Verf. von FOULK u. BAWDEN (J. Amer. chem. Soc. 48. [1926.] 2045) geeignet. Auf diesem Gebiet sind weitere Fortschritte zu erwarten. —

(3 Bilder, 1 Kurvenbl., 4 Zit.) (Analyst 72. Nr. 852. 90—93. März 1947. London, Cambridge Instrument Co., Ltd.) PAULI. 5066

Kurt Rinman, *Leitfähigkeitsmessung als analytisches Hilfsmittel*. Theoret. Übersicht, akust. u. visuelle Meßmethoden, Empfindlichkeit, Genauigkeit, Fehlerquellen, Meßzellen u. ihre Konstruktion, maßanalyt. Kurven, Anwendung in Betrieben. — 51 Literaturangaben. 39 Abb. (IVA 1944. Nr. 4. 183—90; 1944. Nr. 6. 308—19; 18. Nr. 1. 6—19. 1947.) PAULI. 5066

R. J. Carter, *Einige Anwendungen der elektrometrischen Verfahren in der Analyse*. Fortschrittsbericht. — Es werden die potentiometr. Titrationsverf., Säure-Basen-Titration in nichtwss. Milieu (Best. von Verseifungszahlen), Fällungs-Titrationen u. Redoxsysteme sowie bes. die elektrometr. Ausführung der KARL FISCHER-Titration zur Best. geringer W.-Mengen besprochen. (Analyst 72. 94—99. März 1947. Slough, Bucks., Imp. Chem. Industries Ltd.) HENTSCHEL. 5066

A. Wogrinz und G. Zeugswetter, *Ein neues Silbertitrationscoulometer*. Es wird ein Coulometer beschrieben, dessen Elektrolyt eine gesätt. KNO_3 -Lsg., dessen Kathode ein Pt-Blechstreifen u. dessen Anode ein Ag-Blechstreifen ist. Bei der Benutzung des Gerätes entsteht $\text{Ag}(\text{OH})$, ohne daß metall. Ag auf der Pt-Elektrode ausfällt. Beim Stromdurchgang können von der Anode Ag-Teilchen abgesprengt werden, die die Analysenergebnisse fälschen. Man versetzt daher den Inhalt des Coulometers nach Beendigung der Elektrolyse mit NH_3 , das nur das Ag_2O , aber nicht die Ag-Teilchen löst, die man durch Glaswolle abfiltriert. Darauf titriert man das Filtrat nach VOLHARD. (Österr. Chemiker-Ztg. 48. 192—94. Sept./Okt. 1947. Wien, TH, Elektrochem. Inst.) WESLY. 5066

J. T. Stock, *Amperometrische Titration*. Unter amperometr. oder auch polarometr. Titration wird die Verwendung polarograph. Messungen mit konstant eingestellter elektromotor. Kraft meist an der Hg-Tropfelektrode zur Best. des Endpunkts von Titrationen verstanden. Vf. gibt einen allg. Überblick über die Methode. Er diskutiert zunächst die verschied. Kurven für die Abhängigkeit des Stroms vom zugefügten Vol. der Titrationsfl. für die Fälle, daß nur die zu titrierende Substanz oder nur das Reagenz oder beide Wellen bilden oder, daß die Substanz eine anod. u. das Reagenz eine kathod. Welle bilden. Die amperometr. Titration kann auch in großen Verdünnungen ausgeführt werden, z. B. für 0,001 mol. Pb-Lsg. mit $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$. Die Form der Zellen wird besprochen, ebenso die Benützung eines Spiegelgalvanometers oder Mikroamperometers zur Strommessung. Es werden eine Reihe von Beispielen angeführt, vor allem auch Bestimmungen von Metallen mit organ. Spezialreagentien. (Analyst 72. 291—97. Juli 1947. London, LCC Norwood Techn. Inst., Chem. Dep.) WIEDEMANN. 5066

J. Heyrovský, *Die Grundgesetze der Polarographie*. Übersicht in Form eines Vortrages. Behandelt werden: Polarisierbare Hg-Kathode (Hg-Tropfelektrode), Strom-Spannungskurve, abgeleitete Kurve, Potential-Zeit-Kurve, Depolarisationsstrom, Diffusionsstrom, Halbstufenpotential, amperometr. Titrationen. (Analyst 72. 229—33. Juni 1947. Prag, Univ., Physico-Chemical Dep.) FORCHE. 5066

J. E. B. Randles, *Die Anwendung des Kathodenstrahloszillographen auf die Polarographie: Grundprinzipien*. Vf. gibt zunächst die Theorie der Diffusionsströme, die bei der Polarographie gemessen werden, kurz wieder. Der Kathodenstrahloszillograph ermöglicht die Messung von Diffusionsströmen, die sich mit der Zeit u. mit dem Elektrodenpotential ändern. An die in einer Lsg., die die reduzier- oder oxydierbare Substanz enthält, befindliche Mikroelektrode wird ein rasch wechselndes Potential angelegt. Diese Potentialänderung wird durch Aufladen eines Kondensators erzeugt. Die Horizontalabweichung auf dem Oscillographenschirm entspricht der Potentialdifferenz, die Vertikalabweichung dem Strom. Die Aufladung wird abgebrochen durch die plötzliche Änderung der Stromstärke, wenn der Hg-Tropfen fällt. Das Prinzip der Schaltung der Anordnung ist wiedergegeben. (Analyst 72. 301—04. Juli 1947. Birmingham, Univ., Chem. Dep.) WIEDEMANN. 5066

L. Airey, *Die Anwendung des Kathodenstrahloszillographen auf die Polarographie: Allgemeine Anordnung und Verwendung des Kathodenstrahloszillographen*. (Vgl. auch vorst. Ref.) Die Einzelheiten der im vorigen Ref. geschilderten Anordnung werden beschrieben, das Blockdiagramm ist wiedergegeben. Der App. dient vor allem für Vergleichszwecke u. erfordert Eichung mit bekannten Standard-Substanzen. Mittels eines Widerstands wird der Gipfel der Kurve auf eine bestimmte Höhe eingestellt, aus dem Widerstand kann dann die Konz. berechnet werden. Aus der Form der Gipfel können Schlüsse auf die Art der Rk. gezogen werden. Der App. eignet sich für Routine-Analysen u. für Forschungszwecke. Zwischen +1 u. -0,3 V können Pt-Mikroelektroden, bis -2,1 V „Filmelektroden“, d. h. amalgamierte Ag- oder Pt-Elektroden,

benützt werden. Die Vorteile u. Nachteile im Vgl. zu anderen polarograph. Methoden werden diskutiert. (Analyst 72. 304—07. Juli 1947. Woolwich, Royal Arsenal, Ministry of Supply, Chem. Insp. Dep.) WIEDEMANN. 5066

C. J. O. R. Morris, *Die rotierende Pt-Elektrode*. Vf. behandelt die Verwendung einer rotierenden Pt-Elektrode in der Polarographie u. amperometr. Titration an Stelle der Hg-Tropfelektrode. Sie kann auch im anod. Gebiet bis zu +1,1 V benutzt werden. Der Temp.-Koeff. beträgt etwa 2%/Grad. Vf. verweist auf die Verwendung eines Pt-Netzes, das gegenüber der Anode auf -0,2 V gehalten wird, zur Vermeidung eines Hg-Niederschlags, z. B. von der Kalomelgegenelektrode her, sowie auf die Benutzung zweier Elektroden, so daß Polarisation u. Depolarisation mit einer Frequenz von 1—2 Sek. gewechselt werden können. Die rotierende Pt-Elektrode eignet sich vor allem für organ. anod. Oxydationen. Einige Modelle sind abgebildet. (Analyst 72. 298—301. Juli 1947. London, Hosp., Endocrine Unit.) WIEDEMANN. 5066

John A. Lewis, *Verbesserung der Genauigkeit in quantitativen Bestimmungen aus einfachen Polarogrammen*. Bei der Ermittlung von Konz. aus Polarogrammen muß der richtige Winkel gefunden werden, unter dem die Tangente an die Diffusionsstrom-Kurve zu ziehen ist. Hierfür eignet sich die „Internationale Standard-Methode“, bei der bekannte Mengen einer Standard-Lsg. zugefügt werden. Das Verf. wird ausführlich diskutiert u. an Beispielen erläutert. (Analyst 72. 308—09. Juli 1947. Teddington, Middlesex, Chem. Res. Labor., Dep. of Sci. and Ind. Res.) WIEDEMANN. 5066

D. P. Evans, *Endpunktbestimmungen durch Polarisation*. Beschreibung des Verf. der Endpunkt-Best. durch Polarisation mit Hilfe inerter (Pt)-Elektroden u. Erläuterung durch die jodometr. Titration von Thiosulfat. (Analyst 72. 99—101. März 1947.) HENTSCHEL. 5066

J. W. Airan und N. D. Ghatage, *Mercurochrom als Indicator bei Halogen- und Silberionentitrationsen*. 10 cm³ 0,05 mol. Lsgg. von KCl, KBr u. KJ wurden mit 10 cm³ einer Mischung von H₂SO₄ u. H₃PO₄ (je 15 cm³ gemischt u. auf 100 cm³ ergänzt) u. nach Zusatz von 2—3 Tropfen 1%ig. wss. Mercurochrom-Lsg. als Indicator mit 0,05 mol. AgNO₃ titriert, wobei beim Endpunkt eine Rosafärbung auftrat. Die Werte stimmten mit den bei Verwendung von K₂CrO₄ erhaltenen überein. (Current Sci. 16. 343—44. Nov. 1947. Kolhapur, Rajaram Coll., Chem. Labor.) K. MAIER. 5068

Antonio Pittoni, *Polarographische Untersuchung an Methylrot*. Methylrot (in 80%ig. A. + 10nLiCl) liefert im Gegensatz zu Azobenzol mit der Hg-Tropfkathode Polarisationskurven mit 2 Stufen von deutlich verschied. Potential. Mit zunehmender Konz. geht die Höhe der 1. Stufe zurück, während die der 2. Stufe zunimmt, die Summe der Höhe beider Stufen nimmt etwas ab. Das Potential der 1. Stufe wird mit steigender Konz. bei -0,225 V, das der 1. Stufe bei -1,054 V konstant. Die beiden Stufen sind einerseits auf das Kation, andererseits auf das neutrale Mol. zurückzuführen. Das mittlere Halbstufenpotential für den 2. Proß beträgt -1,15 V. Die Kurven eignen sich wegen der gut entwickelten Stufen zur quantitativen Bestimmung. (Ric. sci. Ricostruzione 17. 1396—98. Sept./Okt. 1947. Padua.) R. K. MÜLLER. 5068

R. C. Mehrotra, *Kongorot als Adsorptionsindicator*. Inhaltlich ident. mit der C. 1949. I. 520 referierten Arbeit. (Current Sci. 16. 345—46. Nov. 1947. Allahabad, India, Univ., Chem. Labors.) K. MAIER. 5068

R. C. Mehrotra, R. D. Tewari und H. L. Dube, *Untersuchungen an Adsorptionsindiatoren*. 1. Mitt. *Succinylfluorescein als Adsorptionsindicator bei argentometrischen Titrationsen*. Vff. zeigen, daß das nach der Meth. von Biggs u. POPE [1923] hergestellte Succinyl-Fluorescein (I) als Indicator bei argentometr. Titrationsen nützlich u. dem einfachen Fluorescein unter gewissen Bedingungen überlegen ist. Seine Adsorbierbarkeit ist größer, so daß z. B. J-Ionen in den Konz. $\frac{1}{10}$ bis $\frac{1}{4000}$ n. titriert werden können. Der Endpunkt ist bes. scharf u. in verd. Lsgg. vollkommen reversibel, da keine Anzeichen für eine Koagulation vorhanden sind u. der Farbwechsel in der homogenen Phase stattfindet. Zur Anwendung gelangen 1 bis 2 Tropfen einer 1%ig. Lsg. des I in 50%ig. Alkohol pro 10 cm³ Titrierflüssigkeit. (J. Indian chem. Soc. 24. 165—66. April 1947. Allahabad, Univ., Chem. Labor.) NIEMITZ. 5068

H. G. Andrew, *Über einen bei pH 0,5 sich ändernden Indicator zur Kontrolle von Sulfidniederschlag*. Die übliche theoret. Sulfidfällung erfordert für manche Schnellkontrollmethoden der H-Ionen-Konz. einen pH-Wert zwischen 0,4 u. 0,5. FOWLES schlägt für diesen pH-Wert Methylviolett als Indicator vor. Ein besserer Indicator wird erhalten, wenn 0,3 g Hämatoxylin u. 0,06 g Methylviolett 6 B in 100 ml 20%ig. Isopropylalkohol gelöst werden. Dieser Indicator ist goldgelb bei pH 0,5, grün bei pH 1 u. orangerot bei pH 0. Es ist leicht festzustellen, wann dieser Indicator genau pH 0,5 anzeigt, wobei zu beachten ist, daß beim Auftreten einer grünlichen Färbung der Lsg. mehr Säure benötigt wird. Eine Orangefärbung zeigt einen Säureüberschuß an. In

Ggw. von bas. Salzen wie Sb u. Sn treten Komplikationen auf. In diesem Fall ist Methylviolett der gegebene Indicator, der beim p_H -Wert 0,5 eine grasgrüne Färbung erzeugt. Es werden verschiedene Verss. mit diesen Indicatoren beschrieben. (Analyst 72. 481—82. Nov. 1947. London, Mercers' School — Holborn.) PISTOR. 5068

Lubor Jenšovský, *Ununterbrochene Destillation von Schwefelsäure*. Es wird eine elektr. beheizte Quarzapp. beschrieben, welche die ununterbrochene Dest. von H_2SO_4 zwecks Reinigung gestattet. (Chem. Listy Vědu Průmysl 41. 138—39. 10/6. 1947. Prag, Univ., Inst. f. organ. u. gerichtliche Chemie.) STEINER. 5072

Leonid Kulberg, *Untersuchung von Alloxan und einiger seiner Derivate als analytische Reagentien*. Es wurde der Mechanismus der Rk. von DENIGES in bezug auf Schwermetalle untersucht u. festgestellt, daß im Gegensatz zu DENIGES die Rk. nicht durch Alloxan, sondern durch Purpursäure hervorgerufen wird. Es werden die analyt. Eigg. von Alloxan, Alloxantin, Purpursäure, Violursäure u. Ninhydrin untersucht. Bes. Bedeutung besitzt Violursäure als qualitatives u. quantitatives Reagens zur Best. von Fe-Spuren u. Ninhydrin als Reagens für die Kationen der 4. analyt. Gruppe. Empfindlichkeit für Violursäure bis $0,006 \gamma Fe''/cm^3$. Die Best. erfolgt bei einem p_H 8,68—9,97. (Журнал Общей Химии [J. allg. Chem.] 17(79). 1089—98. Juni 1947. Kiew, Technol. Inst. für Leichtind.) TROFIMOV. 5072

P. T. Daniltschenko, *Quantitative Bestimmung des stöchiometrisch gebundenen Wassers in Hydrogelen und anderen feindispersen Systemen nach der Methode der dritten Komponente*. Das chem. (stöchiometr.) gebundene W. in Hydrogelen u. analogen Systemen kann quantitativ in Ggw. von freiem, capillarem u. adsorbiertem W. durch Einführung einer 3. zu den beiden ersten Komponenten chem. indifferenten Komponente bestimmt werden. Die Best. erfolgt durch Unters. der Gleichgewichtslsg. der 3. Komponente u. des Gemisches dieser Lsg. mit dem untersuchten Stoff oder durch Ermittlung der Konz. der Lsg. der 3. Komponente vor u. nach dem Eintauchen des untersuchten Stoffes. Hierbei wird, unabhängig von der Adsorption der 3. Komponente durch den untersuchten Stoff, die positive oder negative Adsorption der 3. Komponente beobachtet. Nach dieser Meth. wurde das chem. gebundene W. in $Fe(OH)_2$ bzw. $Mg(OH)_2$ in Ggw. anderer Wasserformen mit einer Genauigkeit von 0,13 bzw. 0,27% ermittelt. (Журнал Аналитической Химии [J. analytic. Chem.] 2. 299—308. Sept./Okt. 1947. Med. Inst. der Krim.) E. FÖRSTER. 5074

Irving Goodman und R. G. Gustavson, *Eine verbesserte Sauerstoffabsorptionsröhre für den Carpenter-Haldane-Gasanalyseapparat*. Beschreibung einer Verbesserung, die die zur Best. von O_2 u. CO_2 benötigte Zeit von 30 auf 15 Min. vermindert. (Science [New York] 105. 264. 7/3. 1947. Boulder, Univ. of Colorado.) KRUSEN. 5086

B. Bruns, G. Braude und D. Zikliss, *Über die Bestimmung einiger Gase nach der Methode der elektrischen Leitfähigkeit*. Die Meth. gestattet die Best. von Kohlendioxyd u. Kohlenoxyd in Mengen von je 0,001—1% u. von 0,01—1% Methan in beliebigen Gasen. Sie beruht auf der Ermittlung der elektr. Leitfähigkeit von $Ba(OH)_2$ -Lsgg. vor u. nach der Absorption der vorliegenden oder durch Oxydation von CO u. CH_4 gebildeten CO_2 . Die Berechnung erfolgt nach der Formel $\%CO_2 = c_1 - c_2 \cdot 11 \cdot 2100 \cdot V_2/V_1$, in der c_1 u. c_2 die Konz. an $Ba(OH)_2$ vor u. nach der Gasdurchleitung, V_1 die cm^3 hindurchgeleiteten Gases unter Normalbedingungen u. V_2 die cm^3 $Ba(OH)_2$ -Lsg. sind. Die Überführung des in Luft enthaltenen CO in CO_2 geschieht durch Überleiten über CuO bei 600—700°, bei sehr geringen Gehh. durch Oxydation mit 5wertigem Jod bei ca. 140°. Die Oxydation des Methans zu CO_2 wird mit einer auf unglasierten Porzellanstückchen von 2,0—2,5 mm niedergeschlagenen Mischung von Oxyden von Cu u. Co vorgenommen. Das letzte Verf. kann auch zur Best. der Gesamtmenge der C-haltigen Gasanteile dienen. Angabe der spezif. elektr. Leitfähigkeit von $Ba(OH)_2$ -Lsgg. verschied. Normalität. (Журнал Аналитической Химии [J. analytic. Chem.] 2. 294—98. Sept./Okt. 1947. Moskau, Staatl. wiss. Forschungs- u. Planungsinst. der Stickstoffind.) E. FÖRSTER. 5086

A. P. Terentjew und N. I. Schtschor, *Bestimmung von aktivem Wasserstoff durch Grignard-Reagens in einer Kohlenäureatmosphäre*. 6. Mitt. (5. vgl. C. 1947. E. 1366.) Es wird eine Reihe von Verbesserungen der Arbeitstechnik der Meth. von TERENTJEW u. Mitarbeitern (vgl. C. 1941. II. 2845) vorgeschlagen, weiter wird gezeigt, daß sich statt Methylmagnesiumjodid eine Ae.-Lsg. von Methylzinkjodid (I) als GRIGNARD-Reagens verwenden läßt. Im Gegensatz zu ZELINSKY [1902] beobachteten Vff. eine Rk. zwischen I u. der CO_2 -Atmosphäre (Propionsäurebldg.). I verliert seine Aktivität in einer CO_2 -Atmosphäre also sehr schnell. — Unter den Rk.-Prodd. wurde Aceton festgestellt. (Журнал Общей Химии [J. allg. Chem.] 17(79). 2075—79. Nov. 1947. Moskau, Lomonossow-Univ., Labor. für organ. Chemie.) H. v. PEZOLD. 5086

Frank M. Stead und George J. Taylor, *Eichung eines Feldgerätes für Luft-Dampfgemische in einer 5 Gallonenflasche*. Vff. beschreiben ein einfaches Gerät (Abb. vgl. Org.)

zur Best. von Dämpfen in Luft unter Verwendung einer 5 Gallonen-Flasche, das, sofern der durchgesaugte Luftstrom/Min. $> 1,5$ Liter beträgt, ausreichend gute Werte liefert, wie am Beispiel Bzl. u. CO aufgezeigt wird. (J. ind. Hyg. Toxicol. 29. 408—12. Nov. 1947. Berkeley, Calif., California State Dep. of Public Health, Div. of Preventiv Med. Serv.)

H. P. FIEDLER. 5088

Charles E. Danner und Jerome Goldenson, *Bestimmung halogenhaltiger organischer Dämpfe in Luft durch Adsorption an besonders präparierter aktiver Holzkohle und Herstellung dieser Holzkohle*. Halogenhaltige organ. Dämpfe werden aus einer bestimmten Luftmenge mittels aktivierter Holzkohle, die asche- u. chlorfrei sein muß, adsorbiert. Danach wird die Holzkohle in einem elektr. Ofen verbrannt. Cl u. HCl, die dabei frei werden, werden von einer wss. Lsg. von Na_2SO_3 u. NaHCO_3 absorbiert u. darin die Chloride gravimetr. oder nach VOLHARD bestimmt. Die Probenentnahme ist einfach. Die Genauigkeit des Verf., geprüft für Chlorpikrin u. Lost, ist groß. Einzelheiten u. Herst. der erforderlichen Holzkohle s. Originalarbeit. (J. ind. Hyg. Toxicol. 29. 218 bis 220. Juli 1947.)

EISENBARTH. 5088

W. G. Gurewitsch und L. E. Karlson, *Die Bestimmung des Tetraäthylbleis in der Luft*. Die Best. des Tetraäthylbleis (I) in der Luft erfolgt durch seine Zers. mit Königswasser u. die nephelometr. Best. des Pb in Form von Pb-Bichromat. Die Genauigkeit der Meth. beträgt bei Erfassung kleinster Mengen meist $\pm 15\%$. Da nephelometr. Grenzgeh. von $0,5$ — $1,5 \gamma$ nachweisbar sind, andererseits als äußerste Konz. von I nur $0,01 \gamma$ je Liter zulässig sind, muß man zur sicheren Erfassung dieses Wertes 150 Liter Luft (Geschwindigkeit 2 Liter/Min.) durch eine Absorptionsfl. (5 cm^3 Königswasser) hindurchleiten. Die Luft wird vorher durch akt. Kohle u. NaOH geführt. Die Lsg. wird auf dem Wasserbade eingedampft, der Rückstand wieder in ganz wenig W. aufgenommen, filtriert u. gewaschen. Zum Filtrat gibt man $0,1 \text{ cm}^3$ einer $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ -Lsg. ($10,0 \text{ g CH}_3\text{COONa} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ u. $0,5 \text{ g K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ in 100 g W.), worauf der Pb-Geh. nach 15 Min. langem Stehen durch Vgl. mit grauen Standardlsgg. ermittelt wird. Für die Best. ist eine Korrektur anzubringen, die einen durch Sorption an der Oberfläche der Eindampfschale entstehenden Pb-Verlust berücksichtigt. Für die Errechnung des in 1 Liter Luft enthaltenen I dient die Formel $x = 1,56a/V_0$ ($a =$ Korrekturwert, $V_0 =$ Menge der hindurchgeleiteten Liter Luft unter Normalbedingungen). — Beschreibung eines App. (Abb.) zur Erhöhung der Sichtbarmachung der eintretenden Trübungen. (Заводская Лаборатория [Betriebs-Lab.] 13. 168—71. Febr. 1947. Ukrain. Zentralinst. für Arbeitshygiene u. Krankheitsverhütung.)

E. FÖRSTER. 5088

N. I. Fomitschewa, *Eine schnelle Methode der quantitativen Bestimmung von Blausäure in der Luft*. Das auf der Benzidinmeth. aufgebaute Verf. ermöglicht die Schnellbest. von HCN in Luft bei Geh. von $0,05$ — $0,0004 \text{ mg/Liter}$. Es ist geeignet für die Best. von HCN in Luftmengen, die nach der Cyanisierung entgast sind, bei Abwesenheit von oxydierenden u. reduzierenden Bestandteilen, da auch andere Oxydationsmittel, bes. Halogene, Stickstoffoxyde, O_3 , H_2O_2 , u. auch Reduktionsmittel (schwefelhaltige Luft) eine Blaufärbung ergeben. — Man löst 2 g Benzidin durch Erwärmen in 100 g W. unter Zugabe von einigen Tropfen 40% ig. Essigsäure u. verwahrt die Lsg. in einer dunklen Flasche. Desgleichen wird eine $0,3\%$ ig. Lsg. von Cu-Acetat bereitet. Vor Gebrauch mischt man beide Lsgg., gibt $1,5 \text{ cm}^3$ der Mischung zu 20 g Silicagel (I) u. trocknet das Gemisch nach sorgfältiger Vermischung 15 — 20 Min. an der Luft. Darauf schüttet man I in ein Glasröhrchen (5 mm Durchmesser, 5 — 6 cm Länge) u. verschließt es an beiden Enden fest mit Wattebäuschen. Die I-Schicht muß 2 cm lang sein. Auf 2 cm breiten Papierstreifen werden Färbungen verschied. Intensität hergestellt, die HCN-Geh. von $0,0004$ — $0,06 \text{ mg/l}$ entsprechen. Man leitet durch die Glasröhrchen 180 cm^3 Luft (Geschwindigkeit 600 — $700 \text{ cm}^3/\text{Min.}$). Der HCN-Geh. wird durch Vgl. der erhaltenen Färbung mit den Färbungen auf den Papierstreifen ermittelt. (Заводская Лаборатория [Betriebs-Lab.] 13. 172—74. Febr. 1947. MPS. Zentrallabor. für Hygiene u. Epidemiologie.)

E. FÖRSTER. 5088

N. F. Ssilin und N. K. Moschtschinskaja, *Die Anwendung von p-Nitrophenolnatrium in der analytischen Chemie*. Wie Vff. zeigen, ist das Kristallhydrat des p-Nitrophenolnatriums (I), $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{ONa} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, außer als Indicator zu den verschied. Zwecken anwendbar. Es ist durch 2maliges Umkristallisieren des techn. Prod., das mit $4 \text{ Moll. H}_2\text{O}$ krist., von denen 2 jedoch leicht abgespalten werden können, darstellbar. Das leuchtend gelbe an sich beständige Kristallpulver von I beginnt sein Kristallw. bei 60° zu verlieren u. ist bei 100 — 120° wasserfrei, wobei die Farbe in ein intensives Rot übergeht. Das wasserfreie Prod. nimmt wiederum aus der Luft energ. Feuchtigkeit auf, welche Eigg. Vff. für eine Reihe von Verwendungszwecken von I ausnutzen. — Bei Verwendung von I als Ausgangssubstanz zur Best. des Titers einer Säure beginnt die intensiv gelbe Lsg. gegen Ende der Titration deutlich zu verblassen, wonach einige

Tropfen Methylorange hinzugefügt werden müssen u. man wie üblich zu Ende titrieren kann. — Bei Verwendung von I zum Nachweis des Feuchtigkeitsgeh. der Luft trinkt man am besten Filtrierpapierstreifen mit einer konz. Lsg. u. trocknet bei 100—110°. Auch mit entwässertem I gefüllte U-Rohre lassen sich gegebenenfalls verwenden. — Um organ. Fl., wie Bzl., Dichloräthan, Pyridin u. a., mit entwässertem I zu trocknen, genügt 5—10 Min. langes Schütteln damit. Nach Abtrennung von der Fl. ist das Kristallpulver leicht zu regenerieren. A. kann nicht getrocknet werden, da er löst. Geeignet ist entwässertes I auch als *Trockenmittel* im Exsiccator an Stelle von H_2SO_4 oder $CaCl_2$. — Bei Verwendung von I zur quantitativen H_2O -Best. in organ. Fl. wird eine bestimmte Einwaage des entwässerten u. vor der Entwässerung durch ein Sieb von 1600 Maschen geschütteten Prod. in wasserfreies Bzn. oder Bzl. eingetragen u. mit der zu untersuchenden Fl. unter Verwendung einer Mikrobürette titriert. Ist die auf W. zu analysierende Fl. mit W. nicht mischbar, wie Bzl. oder Dichloräthan, so muß das W. erst durch Abdest. angereichert werden. Man gibt danach einen gewogenen Überschuß von entwässertem I hinzu u. titriert mit wss. Aceton zurück. Von Interesse ist, daß der Wassergeh. auch in Alkoholen, die I vollständig lösen u. damit orangefarbene Solvate geben, bestimmt werden kann. Das Titrieren von I verläuft verhältnismäßig langsam, 30 bis 40 Min., wobei ständig geschüttelt werden muß. (Журнал Аналитической Химии [J. analytic. Chem.] 2. 210—14. 1947. Rubeshan, Chem.-Technolog. Inst.)

ULMANN. 5094

a) Elemente u. anorganische Verbindungen.

József Bitskei und Magdolna Föhréncz, *Über die Titration von schwefliger Säure, Kaliumrhodanid, Natriumcyanid und Thiosulfat in alkalischer Lösung.* $KSCN$, $NaCN$ u. $Na_2S_2O_3$ werden bei 50—60° in alkal. Lsg. mit $\frac{1}{10}$ $NaOCl$ -Lsg. u. *Karminsäure* als Indicator titriert. Eine indirekte Titrierung wird mit H_2SO_3 ausgeführt. Die Ergebnisse sind in Tabellen zusammengefaßt. (Magyar Chem. Folyóirat [Ung. Z. Chem.] 51 bis 53. 25—31. 1945/47. Budapest, Kir. Ungar. Péter Pázmány Wiss. Akad., Inst. f. anorgan. u. analyt. Chem.)

STAHL. 5106

Michel Vignau, *Über die Stickstoffbestimmung nach der Borsäuremethode. Vergleichende Untersuchung einiger Farbindicatoren.* Vf. prüfte die Eignung verschied. Farbindicatoren zur N-Best. nach der Borsäuremeth. (vgl. WINKLER [1913]), bei der das im KJELDAHL-Aufschluß entwickelte NH_3 in einer 2—4%ig. Borsäurelsg. absorbiert wird. Untersucht wurden *Methylrot* (I) in 0,1%ig. alkoh. Lsg., Gemisch aus gleichem Voll. I u. 0,1%ig. *Methylenblau*, *Bromkresolgrün* (II) in 0,1%ig. alkoh. Lsg. u. Gemisch aus 1 Vol. I mit 5 Voll. II. Die Titrationen wurden mit 0,04nHCl ausgeführt. Der Umschlag erfolgt bei I von Gelb nach Rosa, bei der I-Methylenblaumischung von Grün nach Violett, bei II von Blau nach Grün, bei der I—II-Mischung von Blaugrün nach Rosaviolett. Zu Kontrollzwecken wurden alle Verss. gleichzeitig von 4 verschied. Personen durchgeführt. Die Vers.-Ergebnisse wurden statist. nach der Meth. von FISHER ausgewertet. Der Umschlag von II ist einwandfrei zu erkennen u. unabhängig vom Experimentator, während die Feststellungen der einzelnen Personen bei den anderen Indicatoren Abweichungen aufweisen. (Bull. Soc. chim. France, Mem. [5] 14. 1032—37. Nov./Dez. 1947. Nogent-sur-Marne, Section Techn. d'Agriculture Tropicale.)

FORCHE. G 243

Elemér Papp und Judit H. Pogány, *Die Schnelltitration von Hypochloriten mit Kaliumjodid.* Für Betriebsunterss. an Hypochloriten (Chlorkalk, Bleichlaugen) ist neben der Titration nach PENOT die Meth. von PONTIUS geeignet. Die abgemessene Lsg. wird mit konz. H_3BO_3 - oder $NaHCO_3$ -Lsg. versetzt u. mit KJ-Lsg. (39 g/Liter) titriert. J' wird hierbei über OJ' zu JO_3' oxydiert, wobei durch Rk. zwischen OJ' u. J' schließlich freies J entsteht. In bezug auf Genauigkeit sind die beiden Verff. gleichwertig. (Magyar Chem. Folyóirat [Ung. Z. Chem.] 51/53. 13—15. 1945/47. Budapest, Hydrogén R.T., Labor.)

STAHL. G 247

Božo Težak, *Über die aggregierende Beschaffenheit des Maximums in der Weimarnschen Fällungskurve für Bariumsulfat.* Vf. diskutiert die v. WEIMARNsche Fällungskurve in ihrer Anwendung auf die Nd.-Bldg. des $BaSO_4$ u. vergleicht die Ergebnisse der WEIMARN-Kurve, sowohl mit wie ohne Maximum, mit den Ergebnissen von ODÉN. Er kommt zum Schluß, daß die Fällungskurve bei 0,05 mol. Konz. der reagierenden Bestandteile ein Maximum der ausfallenden Partikel aufweist, die jedoch nicht als prim. aufzufassen, sondern aus kleineren Partikeln zusammengesetzt sind (Einfl. von NH_4CNS). ODÉNS Ergebnisse legen sich gut in die WEIMARNsche Kurve. (Archiv. Kemiju [Arch. Chim.] 19. 9—18. 1947. Zagreb, Fisicko-kemijski Inst. Prirodoslovni Fak.)

v. WILPERT. G 253

A. W. Wylie, *Bestimmung von Sulfat in Natriumdichromat.* Zur Best. kleiner Mengen (ca. 1%) von Na_2SO_4 in $Na_2Cr_2O_7$ wird die Meth. von WILLARD u. SCHNEIDEWIND

[1929], nach welcher vor der Sulfatfällung das Cr (VI) mit A. u. HCl zu Cr (III) red. wird, etwas abgeändert. Eine Probe von 1—2 g wird gelöst, mit der 2,7fachen theoret. Menge HCl (D. 1,178) oder mit der 1,3fachen theoret. Menge HCl sowie dem gleichen Vol. Eisessig u. mit 50—70 ml A. versetzt (Gesamtvol. 200 ml) u. dann 30 Min. auf 90—95° erhitzt. Hernach wird auf 500 ml verd., auf 90° erhitzt u. mit 20 ml 10%ig. BaCl₂-Lsg. tropfenweise aus einer Bürette gefällt. Während u. 1 Std. nach der Fällung wird die Lsg. auf 90° gehalten, dann auf Zimmertemp. abgekühlt. Sie bleibt vor der Filtration 15 Std. stehen. Die gefundenen SO₄-Werte sind durchschnittlich 1% u. niedrig. — Ziemlich befriedigende Werte (ca. 1,5% Fehler) kann man auch nach nur 1std. stehen erhalten, wenn man das doppelte Vol. Eisessig anwendet. (Analyst 72. 250—52. Juni 1947. Melbourne, Council for Sci. and Ind. Res., Div. of Ind. Chem.)

SKALIKS. G 253

W. P. Thistlethwaite, *Die Bestimmung der Zusammensetzung und Konstitution von Ammoniumphosphormolybdat und der Fällungsbedingungen*. Vf. untersucht sehr sorgfältig den Einfl. von Temp., Reagensmenge, Waschlsg. usw. auf die Fällung von Ammoniumphosphormolybdat (I) zur PO₄³⁻-Best. u. gibt auf Grund der Unters. folgende Arbeitsschrift: Die PO₄³⁻-haltige Lsg. soll nicht mehr als 7 mg P enthalten u. ein Vol. < 90 ml aufweisen. 8 ml konz. HNO₃ + 100 ml W. werden zugegeben u. auf dem W.-Bad auf 50° ± 1° erwärmt. Dann wird die Reagenslsg. (35 g (NH₄)₂·MoO₄ + 50 ml 0,860 NH₄OH + 50 ml W.; diese Lsg. wird in eine kalte Lsg. von 168 ml konz. HNO₃ + 380 ml W. gegeben, nach 24 Std. abfiltrieren u. auf 900 ml verdünnen) aus einer Bürette langsam (7—10 Min.) unter Rühren zugegeben. Das 3,5fache der theoret. Menge ist notwendig. Die Lsg. wird 75 Min. bei 50° belassen u. nach einer Std. Abkühlen abdekantiert. Der Nd. wird einmal mit 15 ml u. zweimal mit 10 ml einer Lsg., die 20 g NH₄NO₃ u. 12,5 ml konz. HNO₃ in 2,5 Liter enthält, durch Dekantieren gewaschen u. dann auf einen Filter gebracht u. nochmals 6mal gewaschen. Zum Schluß wird 2mal mit 1%ig. HNO₃ nachgespült. Anschließend wird der Tiegel 4—8 Std. bei 130—140° bis zur Gewichtskonstanz getrocknet u. ausgewogen. Umrechnungsfaktor für P ist 0,01654. Der Nd. soll nur kurz an Luft belassen werden, da er stark hygroskop. ist. (Analyst 72. 531—40. Dez. 1947. Bristol, Merchant Venturers Techn. Coll.)

MOSLÉ. G 264

G. Barac, *Photometrische Mikrobestimmung von Orthophosphorsäure*. Eine Abwandlung der BELL-DOISY-BRIGGS-Meth. zur Best. von 0,5—1,0 γ P/cm³ wird angegeben. (Bull. Soc. Chim. biol. 29. 836—39. Juli/Sept. 1947. Liège, Univ., Inst. de Clin. et Policlin. Méd.)

KIMMERLE. G 264

Antal Végh und László Kovács, *Zwei neue Methoden zur volumetrischen Bestimmung von Hypophosphiten*. Vff. empfehlen ein bromatometr. u. ein permanganometr. Verf. zur Best. von PO₂^{'''}. I. 20 cm³ einer 10—50 mg Ca(H₂PO₂)₂ (I) enthaltenden Lsg. werden mit 5 cm³ 10%ig. H₂SO₄ u. 1 g KHCO₃ versetzt, nach Aufhören der Gasentw. mit 0,2 g Ag₂SO₄, 0,2 g MnSO₄ u. 10 cm³ konz. H₂SO₄. Man titriert mit 0,1nKBrO₃-Lsg., bis die graue Farbe der Lsg. (red. Ag) in die rote des Mn₂(SO₄)₃ umschlägt u. diese Farbe bei 1/2std. Kochen bestehen bleibt. — II. Man gibt 30 cm³ 10—50 g I enthaltender Lsg. 10 cm³ einer Lsg. von 8 g Br₂ in 100 cm³ nNaOH zu, erhitzt 10 Min. auf dem W.-Bad, verd. mit 50 cm³ W. u. titriert mit 0,1nKMnO₄-Lsg. die sd. Lsg. (Zusatz von Bimsstein) bis zur bleibenden Rotfärbung. — Bei I. entspricht 1 cm³ KBrO₃-Lsg., bei II. 1 cm³ KMnO₄-Lsg. 0,0021269 g I. (Magyar Gyógyszerésztudományi Társaság Értesítője [Ber. ung. pharmaz. Ges.] 21. 200—212. 1/10. 1947. Budapest, Péter Pázmány Univ., Inst. f. organ. u. pharmazeut. Chemie.)

R. K. MÜLLER. G 264

Seren L. Ørskov und Erling Ratjen, *Eine elektrolytische Methode zur Bestimmung von Kationen*. Die beschriebene Meth. beruht auf der Löslichkeit von Amalgamen, die bei der Elektrolyse frei werdende Kationen enthalten, in Hg. Die Amalgame werden mit einer WIDMARKSchen Schüttelapp. extrahiert u. dann titriert. So werden in ca. 1 Std. Na (100%), K (98—99%) u. Ca (90%) extrahiert; langsamer geht es bei Ammonium u. Guanidin. Mg- u. Fe-Ionen können aber auf diese Weise nicht extrahiert werden. (Acta physiol. scand. 13. 238—46. 1947. Aarhus, Univ., Physiolog. Inst.)

KIMMERLE. G 270

Josef Knop, *Eine neue und hochempfindliche Farbreaktion auf Magnesium*. Es wurde beobachtet, daß 2 Muster Eriochromgrau (J. R. GEGY, Basel) in alkal. wss. Lsg. gegen geringste Mg-Spuren außerordentlich empfindlich sind. Beide Farbstoffe, deren Absorptionsspekt. in saurer, neutraler u. alkal. Lsg. mitgeteilt werden, gehören in die Gruppe der Azochromfarben. Sie lösen sich in W. mit blau-violetter Farbe, welche bei zunehmender Verdünnung, offenbar infolge hydrolyt. Dissoziation, in Rot übergeht. Bei Zugabe von Alkalien kehrt die blaue Farbe wieder. Mg-Spuren liefern mit einer solchen Lsg. eine purpur- bis rotviolette Färbung, deren Ursprung in Adsorptionsverbb.

zwischen koll. $Mg(OH)_2$ u. den Alkali-Salzen der beiden Farbstoffe zu suchen ist. Die Farbrk. läßt sich spektroskop. gut verfolgen. Dest. W. aus Cu-Gefäßen oder -Kühl-schlangen ist zum Ansetzen der Lsg. ungeeignet; vorzuziehen ist H_2O aus Quarz-Destil-lationsgeräten. Die Empfindlichkeit der Farbreaktion beträgt ca. $5 \times 10^{-7}\%$. Die eine Type Eriochromrau eignet sich besser für visuelle Messungen, die andere für objektiv-colorimetrische. Bei Anwesenheit anderer Kationen (z. B. Cu, Zn, Ca, NH_4 , Fe^{+++} usw.) müssen diese abgetrennt oder unschädlich gemacht werden. Es werden diesbezügliche Verf. bei einzelnen Kationen zum Nachw. von 0,02—0,0005% Mg in 10—40 mg Sub-stanz angeben. Neben 10 mg Ca, Ba, Sr nach Abtrennung als Carbonate sind 0,02%, nach Abtrennung als Sulfate in 90%ig. A. noch 0,002% Mg nachweisbar. (Chem. Listy Vědu Průmysl 41. 273—82. 10/12. 1947. Brno, Morava, Vysoká škola zemědělská, Chemický ústav.) STAHL. G 282

W. R. Fearon, *Die Zink-Harnsäure-Oxydationsreaktion: Ein selektiver Nachweis für Zink*. Vf. beschreibt eine spezif. Rk. auf Zn: ca. 20 mg gepulverte Harnsäure wer-den in 4 ml einer 0,1 bis 0,2%ig. Zn-Lsg. suspendiert u. durch Zutropfen von 20%ig. NaOH leicht alkal. eingestellt ($p_H > 12$). Die Mischung wird geschüttelt u. langsam durch Zugabe einer 2%ig. J_2 -Lsg. in KJ oxydiert. In Ggw. von Zn färbt sich die Lsg. blau. Zn-Konz. 1 in 10 000 können noch nachgewiesen werden. Vf. versucht den Mechanismus der Rk. aufzuklären. Ag u. Mn stören die Reaktion. (Analyst 72. 541 bis 542. Dez. 1947. Dublin, Trinity Coll., Dep. of Biochem.) MOSLÉ. G 288

H. Barnes, *Die Bestimmung von Quecksilber mit Dithizon*. 100 ml der 1—5 γ Hg enthaltenden Lsg. werden mit 10 ml Dithizonlsg. in Chlf. (20 mg/Liter) extrahiert (Verf. für Fäulnischutzmittel in Seewasser). Für anorgan. Farbstoffproben werden 100 ml der etwa 100 γ Hg enthaltenden Lsg. mit 50 ml der gleichen Dithizonlsg. extrahiert. — Die colorimetr. Best. erfolgt mit dem SPEKKER-Absorptiometer (1 cm-Zelle u. Blau-Grün-Filter, Ilford 603). — Zusammenfassende Übersicht anderer Best.-Methoden des Hg u. Cu mit Dithizon. — 17 Literaturnachweise. (Analyst 72. 469—72. Nov. 1947. Millport, Scotland, Marine Station.) ECKSTEIN. G 290

Harold G. Haynes, *Die Fällung von Aluminiumhydroxyd*. Der steigende p_H -Wert kann direkt als Gradmesser für die Fällung herangezogen werden: Bei Fällung von $Al_2(SO_4)_3$ -Lsgg. mit NaOH zeigte sich, daß bei Zugabe von 78% der theoret. berechneten Alkali-menge, entsprechend einem p_H 5,35, die Fällung des Al mit 99,6% prakt. vollständig war. Während bei weiterer Alkalizugabe bis zu 93%, entsprechend einem p_H 8,55, das gebildete Präzipitat (Al-Geh. 99,99% der Ausgangsmenge) nur zu einem geringen Teil in das *Aluminat* übergeführt wird, nimmt seine Löslichkeit bei weiterer Alkalizugabe rapide zu mit dem Ergebnis, daß nach Zugabe der äquivalenten Menge Alkali (p_H 9,7) das Präzipitat nur noch 95,4% der vorgelegten Al-Menge enthält. (Pharmac. J. 158. 446—47. 28/6. 1947.) C. O. LAUBSCHAT. G 294

Anders Ringbom, *Eine Methode zur titrimetrischen Bestimmung von Aluminium*. Die von TREADWELL u. BERNASCONI angegebene potentiometr. Titration von Al mit NaF-Lsg. wurde vom Vf. zur visuellen Titration vereinfacht, wobei als Indicator $FeCl_3 + NH_4SCN$ dient. Solange noch Al^{+++} vorhanden ist, das mit F^- noch nicht komplex gebunden ist, ist die Fl. stark rot gefärbt. Die Titrierlsg. muß 50% A. enthalten u. mit NaCl gesätt. sein u. ca. p_H 3 haben. Größerer Ti-Geh. stört die Titration. Nach der vom Vf. mitgeteilten Vorschrift können in einer Probe freie Säure, Al u. Fe titriert werden. Bei den Verss. waren beteiligt T. PITKÄNEN, W. SIMONS u. BENGT MERIKANTO. (Svensk Papperstidn. 50. Nr. 11 B. Festschrift tillägnad Erik Hägglund. 145—48. 1947. Åbo Akad., Kemiska Inst.) BORCHERS. G 294

A. A. Smales, *Die Ausfällung von Aluminium und seine Trennung von Cobalt, Chrom, Nickel oder Zink mittels Ammoniumbenzoat*. Vf. unternahm Verss., um das übliche zeitraubende Verf. der Trennung von Al von den angegebenen Metallen (Elek-trolyse an einer Quecksilberkathode aus schwefel- oder überchlorsaurer Lsg.) durch ein direktes Fällungsverf. zu ersetzen. Als einziges brauchbares Fällungsm. erwies sich hierbei *Ammoniumbenzoat*. In einer Reihe von Messungen wurden die optimalen Beding-ungen festgelegt, unter denen ein leicht filtrierbarer u. weitgehend einschlußfreier u. reiner Al-Benzoat-Nd. erhältlich ist. Bedeutsam hierfür war die Einhaltung eines p_H -Bereichs von etwa 4, die durch Pufferung der benutzten, leicht salzsaurer Proben mit Na-Acetatlsg. erreicht wurde. Damit konnte an Stelle eines p_H -Meßgerätes der Indicator Bromphenolblau zur p_H -Kontrolle eingeführt werden. Das zunächst an reinen Standard-Al-Lsgg. (enthaltend ca. 2 mg Al pro cm^3) erprobte Verf. konnte auch bei Zugabe von Co- u. Cr(VI)-Salzen mit befriedigendem Ergebnis angewandt werden. Bei Ni u. Zn dagegen war Auflsg. u. Wiederausfällung des Al-Benzoat-Nd. notwendig, um die beim ersten Ausfällen noch enthaltenen Einschlüsse an Ni u. Zn zu beseitigen. Die Best. des Al im Al-Benzoat erfolgte gravimetr. über Al_2O_3 . Die im Al_2O_3 enthaltenen

Mengen der jeweils benutzten Fremdmetalle wurden polarograph. (nach Aufschluß mit KHSO_4) ermittelt. Die gegebenen genauen Anweisungen für den Trennungsgang gelten für ein max. Mischungsverhältnis von 1:2 (1 Teil Al + 2 Teile Fremdmetall). (Analyst 72. 14—16. Jan. 1947. Billingham, Imperial Chem. Ind. Ltd.) G. KLUGE. G 294

J. H. Křepelka und M. Houda, *Colorimetrische Bestimmung von Thallium*. Tl^{3+} gibt mit 0,05%ig. Benzidinlsg. in 1n Essigsäure blaue bis blauviolette Färbung, deren Beständigkeit in Abhängigkeit von p_{H} u. Zeit ausführlich untersucht wurde. Bei p_{H} 3,6 bleibt die Färbung erst nach 3 Std. konstant u. die Extinctionskurve verläuft linear. Extinctionskoeff. $k = 1,052$. Bei p_{H} 4,0 bleibt die Färbung nach 90 Min. konstant, $k = 1,11$ u. bei p_{H} 4,5 nach 30 Min. $k = 1,25$. Die Best. von 0,1—0,7 mg Tl^{3+} wurde mit dem LANGE-Colorimeter u. dem gelben Filter GG 11 mit einer Genauigkeit von $\pm 1\%$ durchgeführt. Tl^+ oxydiert man zu Tl^{3+} mit gasförmigem Cl. Beleganalysen auch in Ggw. von Pb-Acetat werden angegeben. Störung durch Oxydationsmittel. (Chem. Listy Vědu Průmysl 41. 173—78. Aug. 1947. Praha, Karlova univ., Ústav pro chem. anorg. a soudní.) J. HORÁČEK/Prag. G 297

J. K. Marsh, *Die Trennung der Lanthaniden (Elemente der Seltenen Erden)*. Zusammenfassender Bericht über die Entw. u. den Stand der Trennungsmethoden der seltenen Erden bis zum Jahr 1945. — 55 Literaturzitate. (Quart. Rev. (chem. Soc., London) 1. 126—43. 1947.) WEIGEL. G 303

A. Max Ribley und E. St. Clair Gantz, *Eine spektrophotometrische Untersuchung gewisser Methoden für die colorimetrische Bestimmung von Zinn*. Die n. Analysemethoden werden ungenügend, wenn der Sn-Geh. kleiner als 1% ist. Es werden Diazingrün S (I) u. Catothelin (II) auf ihre Eignung als Farbreaagentien für die quantitative colorimet. Sn-Best. geprüft. Das Syst. I-Sn-HCl ist vom Säurezusatz abhängig; es gehorcht nicht dem BEERSchen Gesetz. Bei Verwendung von II ist es jedoch streng erfüllt. Dieses Syst. gibt die beste Reproduzierbarkeit. Die größte Schwierigkeit besteht in der raschen Reoxydation des red. Reagenses bei Luftzutritt, eine geringere darin, daß die Eichkurven täglich neu hergestellt werden müssen. Bei Verwendung von 2 cm Küvetten betragen die Konz.-Bereiche für I 8—20 p.p.m. Sn u. für II 4—16 p.p.m. Sn. Unter sorgfältiger Beachtung der Vers.-Bedingungen kann eine Genauigkeit von 1—3% erreicht werden. (Proc. Indiana Acad. Sci. 56. 136—40. 1947. Purdue Univ.)

SCHÖTTLER. G 327

László Hertelendy und József Jovanovich, *Bleibestimmung durch Überführung des elektrolytisch abgeschiedenen Blei(IV)-Oxydes in Blei(II)-Oxyd*. (Magyar Chem. Folyóirat [Ung. Z. Chem.] 51/53. 34—42. 1945/47. — C. 1950. I. 321.) STAHL. G 328

Georges Weiss und Pierre Blum, *Bemerkungen über die Trennung von Vanadin und Bor*. Ein Verf. zur Trennung von V u. B wird angegeben, das auf der Unlöslichkeit von Ba-Vanadat u. der Löslichkeit von Ba-Borat in Ggw. eines Ba-Überschusses beruht. Das Verf. wird im einzelnen beschrieben u. auf die Unters. einer Mischung von B- u. V-Verb. angewandt. V-Boride werden besser mit Na_2O_2 als mit HNO_3 aufgeschlossen. (Bull. Soc. chim. France, Mém. [5] 14. 1077—79. Nov./Dez. 1947. Grenoble, Inst. d'Électrochim. et d'Électrometallurgie.) WESLY. G 330

T. R. P. Gibb und Howard T. Evans, *Halbquantitative Bestimmung von Spuren von Uran: eine fluorphotometrische Methode für den Gebrauch auf dem Felde*. Die Meth. beruht auf der Helligkeitsmessung der Fluoreszenz einer NaF-Perle, die Uranspuren in fester Lsg. enthält. Es wird ein Fluorphotometer für Labor.-Zwecke u. ein tragbares für Unters. im Freien ausführlich beschrieben (Maße 6·7·10 in.; Gewicht 4,8 lbs.). In Testsubstanzen sind die Uran-Konz. von 0,1 bis 200 $\mu\text{g}/\text{Gramm}$ Schmelze enthalten. Die Probe wird mit 5,75 Teilen NaF u. 1,00 Teilen NaCl im Platintiegel bei 900° über dem Bunsenbrenner geschmolzen u. im Fluorphotometer gemessen. Analysenzeit: 20 Minuten. — Eine Tabelle, eine Zeichnung der Apparatur. (Science [New York] 105. 72—73. 17/1. 1947.) KIESSIG. G 339

C. G. Ethrington und J. W. Hughes, *Bestimmung kleiner Manganmengen in Ätznatron*. Das Verf., das die Mn-Best. bis zu 0,03 mg/Liter 10%ig. NaOH-Lsg. gestattet, beruht auf der Oxydation des Mn mit KJO_4 u. anschließender Titration mit 0,001n KMnO_4 -Lösung. Arbeitsvorschrift. — 2 Zahlentafeln, 8 Literaturnachweise. (Analyst 72. 472—75. Nov. 1947. Preston, Red Scar Works.) ECKSTEIN. G 350

W. Westwood und A. Mayer, *Die direkte colorimetrische Bestimmung von Wolfram in Gußeisen*. Es wird eine Meth. zur Best. geringer Mengen von W in Gußeisen beschrieben, nach der sich ein intensiv gelb gefärbter Wolframthiocyanat-Komplex in stark salzsaurer Lsg. in Ggw. von SnCl_2 bildet. Die gelbgefärbte Lsg. wird im SPEKKER-Absorptiometer gemessen. Im Gußeisen n. vorkommende Legierungselemente interferieren nicht. Die Meth. läßt sich schnell ausführen u. die dabei erzielten Ergebnisse

sind bis auf $\pm 0,01\%$ genau. (Analyst 72. 464—69. Nov. 1947. Alvechurch, Birmingham, British Cast Iron Res. Assoc.)

PISTOR. G 354

B. Bagshawe und R. J. Truman, *Bestimmung von Wolfram in Stahl mittels 3.4-Dithioltoluol*. Die Beseitigung der Molybdäninterferenz durch selektive Extraktion. Es wird eine Meth. zur Best. von W in Stahl beschrieben, wobei als Reagens 3.4-Dithioltoluol (I) verwendet wird. Die Interferenz des entsprechenden Mo-Dithiolkomplexes wird vermieden, wenn dieser bevorzugt in kalter verd. saurer Lsg. gebildet u. durch Extraktion mittels Amylacetat (II) entfernt wird. Die zurückbleibende Säureschicht wird auf Bldg. von W-Dithiolkomplex behandelt, welcher sich quantitativ in stark konz. saurem Medium entwickelt. Die Komplexverb. wird mit II extrahiert u. das W absorptiometr. bestimmt. Es tritt eine geringe oder überhaupt keine Interferenz von anderen Elementen auf, so daß die Meth. prakt. für alle Sorten von Stahllegierungen angewandt werden kann. Die Meth. eignet sich bes. für Best. in Rückständen oder anderen niedrigen Bereichen, bei denen die üblichen gravimetr. Methoden zu zweifelhaften Ergebnissen führen. — Zu 0,5 g der Probe in einem 300 ml Taylorkolben werden 300 ml SPEKKER-Säure u. 10 ml konz. HCl hinzugefügt u. solange erwärmt, bis alles gelöst ist, dann mit konz. HNO₃ oxydiert u. solange eingedampft, bis HCl u. HNO₃ verjagt sind u. H₂SO₄-Dämpfe auftreten. Mit 100 ml W. aufnehmen, aufkochen u. in einen 500 ml Meßkolben schütten. Nach dem Erkalten bis zur Marke auffüllen. — 15 ml entsprechend 15 mg der Probe werden in einem 50 ml-Kolben bis zum Rauchen eingedampft. Abkühlen lassen, 5 ml HCl (D. 1,06) hinzufügen, schwach erwärmen bis alle Salze in Lsg. gegangen sind u. auf Zimmertemp. abkühlen. 5 Tropfen Hydroxylaminsulfatlsg. u. 10 ml I-Lsg. hinzufügen u. unter gelegentlichem Schütteln 15 Min. lang auf dem W.-Bad bei 20—25° erwärmen. Anschließend wird die Lsg. in einen 25 ml zylindr. Trichter mit Stopfen gegossen, 3—4mal mit kleinen Mengen II nachgespült u. geschüttelt. Die untere saure Schicht, die das W enthält, läßt man in den Original-50 ml-Kolben einlaufen. Die im Trichter verbliebene II-Schicht wird 2mal mit je 5 ml HCl (D. 1,06) geschüttelt u. wie vorher getrennt u. dem 50 ml-Kolben zugeführt. Die Mo-haltige II-Schicht wird verworfen. Die WO₃-Lsg. wird langsam erhitzt, bis alles II vertrieben ist, man setzt hierauf einige Tropfen konz. HNO₃ hinzu u. dampft bis zum Auftreten von Dämpfen ein. Während des Rauchens noch einige Tropfen HNO₃ hinzufügen zwecks Zerstörung organ. Substanzen, spritzt den Kolben mit wenig W. aus u. dampfe weiter ein bis HNO₃ u. W. vertrieben sind. Nun werden zu der eingedampften Lsg. 5 ml SnCl₂ zugesetzt u. erhitzte 4 Min. lang auf siedendem Wasserbad, füge 10 ml I hinzu u. erhitzte weitere 10 Min. lang auf dem sd. W.-Bad. Die Lsg. in einen 25 ml Stöpseltrichter gießen, 3mal mit 2 ml Portionen II ausspülen, schütteln u. nach erfolgter Trennung die untere Schicht auslaufen lassen, die verworfen wird. Hierauf zur II-Schicht im Scheidetrichter 5 ml konz. HCl hinzufügen, die Extraktion nochmals wiederholen u. die untere saure Schicht verwerfen. Für Stähle, die merklich Co enthalten, muß das Auswaschen mehrere Male erfolgen u. zwar 5mal mit konz. HCl, anschließend 2mal mit HCl (D. 1,06) u. dann mit konz. HCl. Die das W enthaltende II-Schicht wird in einem 50 ml Meßkolben gesammelt, der vorher mit C₂H₅OH u. mit II ausgespült worden war, dann bis zur Marke mit II aufgefüllt u. durchgeschüttelt. Die nun so erhaltene Lsg. wird im SPEKKER-Absorptiometer unter Benutzung einer Quecksilberlampe, 4 cm Zellen u. ILFORD Spektrum Rot Nr. 608 u. Calorex H 503 Filter abgelesen. Die Ablesungen erfolgen nach einer Eichkurve, die mit spektrograph. reinem Fe, dem bestimmte zunehmende Mengen von Na-Wolframat zugesetzt worden sind, aufgestellt worden ist. — Reagentien: SPEKKER-Säure: 150 ml H₂SO₄ (D. 1,84) u. 150 ml H₃PO₄ (D. 1,75) mit dest. W. auf 1 Liter bringen. — Salzsäure (D. 1,06): Konz. HCl wird durch Verdünnen mit W. auf D. 1,06 gebracht. — Hydroxylaminsulfat-Lsg.: 10%ig. Lsg. in dest. Wasser. — 3.4-Dithioltoluollsg.: 1 g Reagens aus versiegelter Phiolen in 100 cm³ II lösen. Die Lsg. muß wenige Std. nach der Herst. verwendet werden. — Stannochlorid-Lsg.: 10 g SnCl₂ in 100 ml konz. HCl lösen. (Analyst 72. 189—93. Mai 1947. Sheffield, Brown-Firth Res. Labor.)

PISTOR. G 354

J. E. Wells und R. Pemberton, *Die mikrochemische Bestimmung von Molybdän in Stahl*. Es wird eine colorimetr. Meth. zur Mo-Best. in Milligrammengen von Stahl beschrieben. Die Meth. beruht auf dem Gebrauch von 3.4-Dithioltoluol (I) in Amylacetat (II)-Lsg. u. ist charakterist. für Mo in Stahl. — 4 mg der Stahlprobe werden in 0,5 ml SPEKKER-Säure, die mit 1 ml W. verd. wird, gelöst u. mit HNO₃ oxydiert. Eindampfen bis zum Auftreten von H₂SO₄-Dämpfen, in 3 ml HCl (D. 1,075) aufnehmen u. auf dem W.-Bad abkühlen. Nun füge man 3 ml einer 1%ig. I-Lsg. hinzu u. lasse die Probe unter gelegentlichem Schütteln 15 Min. stehen. Anschließend die Mischung mit wenig II in einen Scheidetrichter spülen, schütteln u. solange stehenlassen, bis

die Trennung der Schichten eingetreten ist. Nach Ablassen der wss. Schicht wird die II-Schicht mit 3 ml konz. HCl gewaschen, wodurch eine vorhandene Trübung beseitigt wird. Die Lsg. in einem Meßkolben auf 10 ml mit II auffüllen, mischen u. dessen Absorption in einem Absorptiometer messen, wobei eine Mikrozelle passender Größe u. stets Calorex H 503 u. Spektrum Rot Filter benutzt werden. Der Mo-Geh. wird nach Standard-Eichkurven gefunden, die erhalten werden, in dem auf reine Eisen-Lsgg., der bekannte Mengen einer Mo-Lsg. hinzugefügt worden sind, die obige Meth. angewandt wird. Die vom Vf. vorgenommenen Ablesungen wurden mit einer Wolframlampe im Absorptiometer erhalten, es genügt aber auch eine Quecksilberdampf-Lampe, womit ähnliche Werte erhalten werden, da die Eichkurve derjenigen der W-Lampe entspricht. — Reagentien: *Dithiol-Lösung*. 0,5 g 3,4-Dithioltoluol in 50 ml II lösen. Temp. soll nicht über 40° betragen. Lsg. kurz vor dem Gebrauch herstellen. — *Spekter-Säure*. 150 ml H₂SO₄ (D. 1,84) sorgfältig in 600 ml W gießen. Nach erfolgter Mischung 150 ml H₃PO₄ (D. 1,75) hinzufügen, mischen, abkühlen lassen u. auf 1 Liter verdünnen. — *Salzsäure* (D. 1,075). 350 ml HCl (D. 1,18) mit W. auf 1 Liter verdünnen. — *Standard Mo-Lsg. für Eichung*. Der Mo-Geh. soll 0,01 mg pro Liter betragen. (Analyst 72. 185—88. Mai 1947. Sheffield, Brown-Firth Res. Labor.) PISTOR. G 354

Norbert Uri, *Die Stabilität des Kobaltdithiocyanat-Komplexes in Alkohol-Wasser-Mischungen und die photometrische Bestimmung von Kobalt*. Die Stabilität des [Co(SCN)₄]⁴⁻-Komplexes wird bei verschied. Konz. von Äthylalkohol u. NH₄SCN in wss. Lsg. bestimmt. Die bei konstantem Co-Geh. gemessene Extinktion geht mit zunehmender NH₄SCN-Konz. gegen einen Grenzwert. Oberhalb dieser Grenzkonz., die vom A.-Geh. der Lsg. abhängt, ist prakt. alles Co in den Komplex übergeführt. Unter diesen Bedingungen wird die Gültigkeit des BEERSchen Gesetzes für den Spektralbereich bei 570 mμ bestätigt, u. die photometr. Best. von Co gibt genaue Analysenergebnisse. Auf der Grundlage photometr. Extinktionsmessungen werden Dissoziationsgrade des Co-Komplexes in Abhängigkeit vom A.- u. NH₄SCN-Geh. der Mischung bestimmt. (Analyst 72. 478—81. Nov. 1947. Jerusalem, Hebrew Univ., Chem. Labor.)

SCHÖTTLER. G 355

B. S. Evans, *Die Titration sehr kleiner Nickelmengen*. Bei Anwendung des (Analyst 71. [1946.] 457) beschriebenen Verf. werden Ni-Mengen von weniger als 0,1 mg zu hoch bestimmt. Als Fehlerquelle wurde unreiner Amylalkohol festgestellt. An seiner Stelle wird Bzl. empfohlen. Jetzt gelang es, noch 0,002 mg Ni quantitativ richtig zu bestimmen. (Analyst 72. 110. März 1947. Ministry of Supply, England.)

PAULI. G 356

Shigeru Ohashi, *Zur Bestimmung von Kupfer durch die polarographische Methode*. Die Schwierigkeiten bei der Best. von Cu²⁺ in Ggw. eines großen Überschusses von Fe³⁺ werden durch die neue Grundlsg.: 1 mol. K-Na-Tartrat, 1 nNaOH überwunden. Cu²⁺ gibt dabei die übliche Doppelstufe bei $\pi_{1/2} = -0,55$ u. ${}^2\pi_{1/2} = -0,81$ Volt gegen die Normalkalomelektrode. Die quantitative Best. von Cu kann durch die I. Welle selbst in Ggw. von Bi, Cd, Fe, Sb, Zn, Ni, Co, As u. Sn erfolgen. Pb muß dagegen entfernt werden. (Bull. chem. Soc. Japan. 20. 16—18. Jan./Dez. 1947. Tokio, Imp. Univ., Chem. Inst. [Orig.: engl.]

BERG. G 358

E. T. Pinkney, R. Dick und R. S. Young, *Der Einfluß von Mangan bei der Bestimmung von Kupfer nach der Jodid-Kurz-methode*. (Vgl. C. 1948. E. 1724.) Bei der Jodid-Kurz-meth. zur Best. von Cu wird der Cu-Geh. jodometr. ermittelt. Vff. weisen darauf hin, daß bei Ggw. von Mn darauf geachtet werden muß, daß die Lsgg. nicht in ammoniakal. Zustand dem Einfl. des Luftsauerstoffs ausgesetzt werden dürfen, da dann infolge Oxydation von Mn(OH)₂ zu H₂MnO₃ bei der Titration mehr Jodid verbraucht wird, als der anwesenden Cu-Menge entspricht. (J. Soc. chem. Ind. 66. 342. Okt. 1947. Chingola, Nord-Rhodesia, Nehanga Consolidated Copper Mines, Ltd.)

GERHARD GÜNTHER. G 358

Ivo Ubaldini, *Über die Trennung des Rhodiums von Platin durch Schmelzen mit Kaliumhydrogensulfat*. Nach einer Diskussion der bekannten Methoden zur Trennung von Rh u. Pt schlägt Vf. ein modifiziertes Verf. nach CLAUS vor, das bes. zur Analyse von Katalysatorkontaktnetzen geeignet ist (Rh-Geh. bis 5%). Vor dem Verschmelzen mit KH₂SO₄ werden die Metalle durch Ameisensäure (20—24std. Erhitzen unter Rückfluß) in feinverteilter Form gefällt; in diesem Falle genügt ein- bis zweimaliges Schmelzen (25—30 Min.) zur quantitativen Abtrennung des Rh, das anschließend mit H₂S gefällt wird. Die Meth. zeichnet sich durch Schnelligkeit u. Genauigkeit aus. (Proc. XI. int. Congr. pure appl. Chem., London 1. 293—95. 1947.)

H.-E. TOUSSAINT. G 364

B. S. Evans und D. G. Higgs, *Tüpfelproben für den Nachweis von Legierungsbestandteilen in Legierungen auf Zinkbasis*. Qualitatives Analysenschema für den Nachweis

von Cu, Al, Sb, Sn, Cd, Pb in Zn-Legierungen durch Tüpfelanalyse. Die Proben sind vor dem Vers. durch Schmirgeln zu reinigen. Das Rk.-Produkt ist in allen Fällen, mit einer Ausnahme, zur Durchführung der Rk. von der Probe zu entfernen. — *Cu*: 1 Tropfen verd. HNO_3 (D. 1,20) 1 bis 2 Min. auf die Probenoberfl. einwirken lassen. Dann 6 Teile einer Mischung von 10 Vol.-Teilen gesätt. alkoh. Lsg. von α -Benzoinoxim mit 20 Vol.-Teilen NH_3 (1:1) u. 5 Vol.-Teilen einer 50%ig. Citronensäure zugeben, gut durchrühren u. noch 1 Tropfen 20%ig. H_2O_2 zugeben, abermals durchrühren. Bei Ggw. von Cu entsteht schmutzig-grüner Niederschlag. — *Al*: 1 Tropfen 5%ig. HCl mit Br gesätt. auf die Probe bringen, 4—5 Tropfen einer Mischung aus 1 Vol.-Teil einer 20%ig. Lsg. von NaOH mit 1 Vol.-Teil einer 10%ig. Lsg. von KCN hinzugeben u. gut durchrühren. 1 cm³ einer 0,1%ig. alkoh. Lsg. von auritricarbonsaurem Ammonium wird auf einem dichten Filter gleichmäßig verteilt, das auf der Öffnung eines Becherglases liegt. Das auf der Probe befindliche Rk.-Prod. wird mit Hilfe einer Glascapillare auf die Oberfläche des Filters gebracht. Das Filter wird dann flach auf einen Tonscherben gelegt u. mit einem 2. Filter bedeckt, das mit einer 20%ig. Lsg. von NH_4Cl getränkt u. dann getrocknet wurde. Nach wenigen Sek. Einw. wird das erste Filter wieder auf das Becherglas gelegt u. dort belassen. Nach 15 Min. wäscht man es tropfenweise 6mal mit der 20%ig. NH_4Cl -Lsg. u. läßt trocknen. Bei Ggw. von Al entsteht scharlachroter Ring. — *Sb*: 6 Tropfen einer Mischung aus 1 Vol.-Teil 50%ig. Weinsäure-Lsg. mit 1 Vol.-Teil gesätt. Br-W. wird auf die Probenoberfläche gebracht u. dort bis zum Verschwinden der Br-Farbe belassen. Lsg. mit wenig W. in ein 60 cm³-Becherglas überspülen. Hier 10 cm³ einer 10%ig. HCl sowie 0,5 g festes Na-Hypophosphit u. ca. 20 mm² Cu-Folie zugeben. Die Cu-Folie soll vorher mit HNO_3 gereinigt sein u. darf dann nicht mehr mit den Fingern berührt werden. Lsg. vorsichtig bis zur Kristallisation der Salze kochen. Sb scheidet sich auf der Cu-Folie ab. Vergl. mit Leerprobe! — *Sn*: Auf die Oberfläche der Probe werden einige Al-Schnitzel sowie 4 Tropfen einer Mischung aus 4 Teilen 50%ig. Weinsäure mit 2 Teilen verd. HNO_3 (D. 1,20) u. 1 Teil einer 10%ig. Lsg. von Kaliumkobalticyanid gebracht. Nach 5 Min. wird Rk.-Prod. auf Uhrglas gebracht, 4 Tropfen einer Mischung aus 1 Teil einer 0,5%ig. Lsg. von 3,4-Dithioltoluol in frisch vorbereitetem wasserfreiem Aceton u. 1 Teil Thio-glykolsäure in Aceton zugefügt u. umgerührt. Bei Ggw. von Sn entsteht weißer Nd., welcher sich langsam rötet. — *Cd*: Auf die Probenoberfläche werden 2 Tropfen einer Mischung aus 1 Vol. verd. HNO_3 (D. 1,20) mit 1 Vol. einer 50%ig. Citronensäure gebracht. Nach Beendigung der Rk. wird Fl. mit etwas W. auf Uhrglas gespritzt. Es werden 4 Tropfen einer Mischung aus 1 Vol. verd. NH_3 (1:1) u. 1 Vol. einer 20%ig. NH_4NO_3 -Lsg. zugegeben. Dann nach Umrühren noch 6 Tropfen einer Mischung aus 3 Voll. einer 20%ig. KCN-Lsg. mit 1 Vol. einer 10%ig. Na_2S -Lösung. Nach abermaligem Umrühren entwickelt sich der CdS-Niederschlag. — *Pb*: Auf die Oberfläche der Probe wird eine kleine Menge Al-Schnitzel gebracht u. 4 Tropfen verd. HNO_3 (D. 1,20) zugefügt. Nach 5 Min. wird Fl. mit Capillare auf Uhrglas übergeführt. Das Al wird durch Waschen mit Aceton von der Probenoberfläche entfernt u. der hier noch befindliche Nd. durch Kratzen mit einer Messerklinge gelockert u. mit der Lsg. auf Uhrglas vereinigt. Nach Zugabe von 3 Tropfen einer mit Br gesätt. konz. HCl wird umgerührt, bis alles gelöst ist. Ein Becherglas wird mit einem 9 cm-Filter bedeckt u. die Lsg. vom Uhrglas auf dem Filter verteilen. Dann Filter auf ein Näpfchen legen, welches verd. NH_3 (1:1) enthält, wodurch nach 1 Min. alle freie Säure neutralisiert ist. Filter dann in Petrischale überführen, die eine Mischung aus 2 Voll. Ammoniumacetat u. 1 Vol. einer 5%ig. Na-Chromat-Lsg. enthält (neutral!). Nach Durchtränken des Filters mit dieser Lsg. Filter 2—3 Min. lang unter fließendem W. waschen u. in 2. Petrischale bringen, die eine Lsg. aus 9 Voll. 5%ig. KCN-Lsg. mit 1 Vol. 0,1%ig. Dithizon-Lsg. in Chlf. enthält. Nach 15 Min. wird nochmals in fließendem W. gewaschen, wobei die Farbe des Filters bei Anwesenheit von Pb von goldbraun in hellrosa umschlägt. Auf dem trocknenen Filter zeigt ein roter Fleck Pb an. (Analyst 72. 101—05. März 1947. Woolwich, Armament Res. Dep.) O. WERNER. 5282

B. S. Evans und D. G. Higgs, Tüpfelproben für den Nachweis von Legierungsbestandteilen in Legierungen auf Bleibasis. (Vgl. vorst. Ref.) Es werden Tüpfelproben für den Nachweis von Sn, Sb, Ag, As, Bi in Pb-Legierungen angegeben. Der Nachweis von Sn u. Bi kann direkt auf der Probenoberfläche (I) ausgeführt werden. Für den Nachweis von Sb, Cd, Ag u. As wird das Rk.-Prod. von der Probenoberfläche auf eine Tüpfelplatte übergeführt. — *Sn*: 2 Tropfen einer Mischung aus 1 Vol. verd. HNO_3 (1:1) mit 1 Vol. 50%ig. Weinsäure werden auf die gut gereinigte Probenoberfläche gebracht u. dort 5—10 Min. einwirken gelassen. Dann Zugabe von 4—5 Tropfen einer 15%ig. HCl gefolgt von 3—4 Tropfen einer Mischung aus 1 Vol. einer 0,5%ig. Lsg. von 3,4-Dithioltoluol in frisch hergestelltem wasserfreiem Aceton mit 1 Vol. einer 0,5%ig.

Lsg. von Thioglykolsäure in Aceton. Es wird gut durchgerührt. Bei Ggw. größerer Mengen Sn sofort Ausscheidung eines roten Niederschlages. Bei 5% Sn ist Ausscheidung etwas verzögert u. bei 0,5% Sn entwickelt sich rote Färbung erst nach 5—10 Minuten. Bei gibt unter den gewählten Bedingungen nicht diesen rot-braunen Nd.; bei Abwesenheit von Sn geben andere Legierungselemente veränderliche Schattierungen eines gelben Nd. oder überhaupt keinen Niederschlag. Ag intensiviert etwas die Sn-Reaktion. — *Sb*: Auf die gut gereinigte I werden 3 Tropfen einer konz. u. mit Br gesätt. HCl gebracht u. bis zum Verschwinden der Br-Farbe einwirken gelassen. Das Rk.-Prod. wird zusammen mit dem entstandenen Nd. von der I mit Hilfe einer Glas-capillare auf eine Tüpfelplatte übergeführt. Nach Zugabe von 2 Tropfen konz. HCl wird umgerührt u. einige Kristalle festes K-Nitrit zugegeben. Nach abermaligem Umrühren 1 Min. stehenlassen. Dann Zugabe von 4 Tropfen einer 0,01%ig. Lsg. von Rhodamin-B in W. in eine andere Vertiefung der Tüpfelplatte. Man mischt 2 Tropfen der Rk.-Fl. hinzu u. rührt gut durch, wobei bei Sb-Gehh. bis herab auf 1,5% Sb sofort Purpurfärbung eintritt. Kleinere Sb-Gehh. geben eine mehr purpur-malvenartige Färbung, die jedoch schnell verblaßt. — *Cd*: 2 Tropfen verd. HNO_3 (D. 1,20) werden auf die gereinigte I gebracht u. dort 3—4 Min. einwirken gelassen. Dann Zugabe von 2 Tropfen einer 10%ig. Lsg. von Kaliumkobaltcyanid, umrühren u. 1 Min. warten. Rk.-Fl. von I entfernen u. mit Capillare in die Mitte eines feinkörnigen Filters bringen, das auf Becherglas liegt. Nach Aufsaugen der Fl. durch das Filter werden 2 Tropfen einer Mischung aus 1 Vol. einer 10%ig. Kaliumkobaltcyanidlsg. mit 1 Vol. HNO_3 (D. 1,20) zugefügt. Dann mit 2 Tropfen waschen, wobei der 2. Tropfen erst zugegeben wird, wenn der erste Tropfen verschwunden ist. Dann Zugabe von 3 Tropfen einer Mischung aus 1 Vol. einer 1,5%ig. alkoh. Lsg. von Diphenylcarbazon mit 1 Vol. gesätt. Borax-Lsg., welche man sich ausbreiten läßt. Nun wird mit 4 Tropfen einer halbgesätt. Borax-Lsg. gewaschen u. schließlich in die Mitte des Filters nacheinander 4 Tropfen A. gegeben u. damit fortgefahren, bis Filter trocken ist. Bei Ggw. von Cd entsteht unregelmäßiger purpurfarbener Ring von 3—5 cm Durchmesser. Bei Cd-Geh. von 0,18% ist der Ring nur noch schmale Linie. — *Ag*: Man bringt auf die gereinigte I 2 Tropfen verd. HNO_3 (D. 1,20) u. läßt 5 Min. einwirken. Überschüssige Säure wird mit Capillarrohr entfernt. Auf den feuchten Fleck gibt man 3 Tropfen 20%ig. KCN-Lsg., rührt gut durch u. wartet 5 Minuten. Der Cyanid-Tropfen wird von der Probe entfernt u. auf ein kleines Uhrglas gebracht, das man auf dunklen Untergrund stellt. Dann werden 6—8 Tropfen einer Mischung aus 4 Voll. NH_4 -Acetat-Lsg. u. 1 Vol. 4%ig. KJ-Lsg. u. 1 Vol. Eisessig gegeben. Bei Ggw. von Ag entsteht sofort blaß-gelber Nd. oder Anflug, je nach der vorhandenen Ag-Menge. — *As*: Zum Nachweis des As ist ein modifizierter GUTZGER-App. erforderlich, der aus einer Glasröhre von ca. 2,5 cm Länge u. 1,6 cm Durchmesser besteht, welche an beiden Enden eben geschliffen ist, sowie aus einer etwas engeren Glasröhre von 7 cm Länge u. etwa 1 cm Weite, die mit der ersten Röhre durch längere Gummischlauch verbunden ist. Zur Ausführung des Nachweises wird in das längere Rohr kurz vor dem mit dem Gummischlauch überzogenen Ende ein Wattestopfen gepreßt, auf den eine 6 mm hohe Schicht FeSO_4 -Kristalle u. auf diese ein 2. Wattepfropfen kommt. In das obere freie Ende der Röhre wird ein 3 cm langer Streifen HgCl_2 -Papier gebracht. Das obere Ende der Röhre wird mit weiterem Wattepfropfen verschlossen. I gut reinigen u. abflachen. Das flache Ende der weiteren Glasröhre auf die I mit Siegelack kitten. In die Röhre 4 Tropfen verd. HCl (1:1), gesätt. mit Br, bringen u. 5 Min. warten. Dann 15 Tropfen konz. HCl zufügen u. ein kleines Stück As-freies Zn. Nun setzt man das engere Prüfrohr mit Hilfe des Gummischlauches auf das weitere Glasrohr. Bei Anwesenheit von As entsteht im mittleren Teile des HgCl_2 -Papiers eine gelbe bis gelbbraune Färbung. Bei Ggw. von Sb ist der ganze Streifen braun bis schwarz gefärbt, kurz nachdem das Br zerstört ist. Die Färbung verblaßt jedoch schnell u. nach 15 Min. ist nur noch das untere Ende schwach gefärbt. Entfärbung an Luft beschleunigt. — *Bi*: 2 Tropfen einer Mischung aus 1 Vol. verd. HNO_3 (D. 1,20) mit 1 Vol. einer 50%ig. Weinsäure auf die gereinigte I einwirken lassen. Dann Zugabe von 4 Tropfen einer 10%ig. Harnstoff-Lsg. u. umrühren. Hierauf Zugabe von 3 Tropfen einer Mischung aus 1 Vol. 4%ig. KJ-Lsg. mit 2 Voll. einer 1%ig. wss. Antipyrin-Lösung. Nach weiterem Umrühren werden 2 Tropfen 2,5%ig. Na-Thiosulfat-Lsg. zugegeben. Bei Ggw. von Bi tritt orangebrauner Nd. auf. Bei Abwesenheit von Bi nur gelber Nd. von PbJ_2 . (Analyt 72. 105—09. März 1947. Woolwich, Armament Res. Dep.)

O. WERNER, 5282

B. S. Evans und D. G. Higgs, *Tüpfelproben zur Bestimmung von Legierungsbestandteilen in Zinnlegierungen*. Beschreibung der Durchführung von Tüpfelproben zur Best. von Pb, Cu, As, Sb, Zn u. Al in Sn-Legierungen. Proben sind spezif. u. eindeutig.

Nicht geeignet für die Best. von Fe. (Analyst 72. 439—43. Okt. 1947. Woolwich, Armament Res. Dep.) MODERSOHN. 5282

René Bailly, *Verwendung infraroter Strahlen bei mineralogischen Untersuchungen, insbesondere zur Bestimmung opaker Mineralien*. Im Anschluß an frühere Arbeiten (C. 1939. I. 3317) wird ein verbessertes Verf. für die Anwendung infraroter Strahlen zur Unters. opaker Mineralien beschrieben, die für Strahlen zwischen 8000 u. 10000 Å transparent sind. Refraktion, Doppelbrechung, opt. Achsen, Absorption u. a. werden objektiv gemessen mit Hilfe eines Polarisationsmikroskops oder eines Refraktometers, welches an Stelle des Objektivs eine UR-empfindliche Photozelle trägt. Die Meßwechselströme werden in 5 Stufen verstärkt u. nach Gleichrichtung am Galvanometer gemessen. Die Instrumente werden genau beschrieben u. viele Meßprotokolle u. 36 Literaturstellen angegeben. (Bull. Soc. franç. Minéralog. 70. 49—152. Jan./Juni. 1947. Lüttich, Univ., Minéralog. Inst.) PAULI. 5290

Rudolf Mosebach, *Über die Bestimmung der Brechungszahlen doppeltbrechender Minerale im gedeckten Dünnschliff*. Ein parallel zur Achse orientierter Dünnschliff eines einachsigen Kristalls unbekannter Dicke d wird auf dem mehrachsigen Drehtisch unter das Polarisationsmikroskop bei gekreuzten Nichols gelegt. Die Schwingungsrichtungen des Schliffes werden in Diagonal- u. Subtraktionsstellung zum Kompensator gebracht. Der Winkel i zwischen einfallender Wellennormalen u. Einfallslot wird variiert u. der Gangunterschied Γ zwischen den beiden Strahlen als Funktion von i gemessen. $\Gamma = f(i)$ wird angegeben u. daraus n für den ordentlichen u. außerordentlichen Strahl ermittelt. Für Zr wurden $n_o = 1,925$, $n_e = 1,988$, $\Delta = 0,063$ u. $d = 54,9 \mu$ gemessen. $\Gamma = f(i)$ ist vom Vf. für alle wichtigen Fälle opt. Orientierung ein- u. zweiachsiger Kristalle im Dünnschliff berechnet u. an anderer Stelle veröffentlicht worden. (Nachr. Akad. Wiss. Göttingen, math.-physik. Kl., math.-physik.-chem. Abt. 1947. 20—22.) LINDBERG. 5290

Hans Waldmann, *Glashohlkugel für Kristall- und Edelstein-Untersuchungen und ihre Verwendung als Zusatzgerät zum Universal-Drehtisch*. Im Mittelpunkt der beschriebenen, auf U-Tischen von Polarisationsmikroskopen zentriert anzubringenden Glaskugel von 27 mm Durchmesser mit einer zylindr. Bohrung von 12 mm Weite lassen sich Kristalle, homogen eingebettet, befestigen, so daß fast alle Beobachtungsrichtungen einstellbar sind. Damit können morpholog. u. kristallopt. (auch konoskop.) Messungen ausgeführt werden. — Zerstörungsfrei u. gegenüber der Dünnschliffmeth. zeitsparend. — 4 Anwendungsbeispiele. (Schweiz. mineralog. petrogr. Mitt. 27. 472—520. 1947. F. Hoffmann-La Roche & Co. A. G., Basel.) BLUMRICH. 5290

G. H. Osborn, *Eine Untersuchung der Faktoren, die den Sodaauflösungsgrad des Berylls beeinflussen*. Vf. untersuchte den Einfl. der Zeit, der Temp. u. der Sodamenge auf die Wirksamkeit des Sodaauflusses des Berylls ($3\text{BeO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$) u. stellte fest, daß die günstigsten Ergebnisse erzielt werden, wenn man 2 Teile Soda u. 1 Teil Beryll mindestens $\frac{1}{2}$ Std. auf 800—1200° erhitzt. Die Be-Best. erfolgt mit *p*-Nitrobenzoloazoorcinol nach KOMAROWSKY u. POLUEKTOW (Mikrochemie 14. [1934.] 315). — 3 graph. Darstellungen, 13 Literaturnachweise. (Analyst 72. 475—78. Nov. 1947. Ivinghoe, Leighton Buzzard, Beds.) ECKSTEIN. 5292

Herbert Haberlandt und Friedrich Hernegger, *Uranbestimmungen an Glasopalen und anderen Mineralien mit Hilfe der Fluoreszenzanalyse*. Glasopale verschied. Bildungsweise wurden im filtrierte UV-Licht auf ihr Fluoreszenzverh. geprüft u. ihr U-Geh. mit Hilfe einer von HERNEGGER angegebenen Meth. quantitativ bestimmt. Bei pegmatit. Glasopalen ergab sich ein U-Geh. von $4-6 \times 10^{-4}$ g U pro g Mineral u. bei einem Glasopal auf Basalt ein Geh. von $4,8 \times 10^{-7}$ g U pro g, in Übereinstimmung mit dem geochem. Verh. des U, das in sauren granit. Restlsgg. angereichert ist. Ferner wurde die Fluoreszenz u. der U-Geh. bei wasserhaltigen Al-Phosphaten (Evanisit u. Fischerit) u. bei einem Zinkarsenat (Adamin) geprüft u. auch bei diesen Mineralien U gefunden u. quantitativ bestimmt. — Bei der Mehrzahl der untersuchten Proben ergab sich eine Beziehung zwischen der Helligkeit ihrer Fluoreszenz u. der Höhe ihres U-Gehaltes. Der Vgl. der Fluoreszenzspektren, die von folgenden Mineralien: Glasopal, Wachsopal, Achat, Evanisit, Fischerit, Adamin u. Autunit aufgenommen wurden, ergab eine idente Lage der durch den Uranylkomplex hervorgerufenen Banden bei verschied. Vork. der Glasopale u. eine ähnliche Lage beim Glasopal u. beim Autunit, während die entsprechenden Banden bei den Evanisiten nach kürzeren, beim Adamin u. bei einem künstlichen Uranglas nach längeren Wellen verschoben sind. (S.-B. österr. Akad. Wiss., math.-naturwiss. Kl., Abt. IIa 155. 359—70. 1947.) PINKOW. 5292

R. S. Young und A. J. Hall, *Die Bestimmung von Calciumsulfat in sulfidischen Erzen*. Das sulfid. Erz wird auf Korngröße 200 Maschen gemahlen. Eine Menge entsprechend ca. 0,25 g CaSO_4 wird in 500 cm³ n/10 NH_4Cl -Lsg. suspendiert. Nach öfterem Auf-

schütteln wird abfiltriert. Im Filtrat findet sich das gesamte CaSO_4 , u. kann durch Ba-Fällung bestimmt werden. Auf dem Filter befindet sich neben den Sulfiden das gesamte BaSO_4 . Die Verteilung von SrSO_4 ist nicht eindeutig. Die Meth. arbeitet einwandfrei, wenn CaSO_4 als Anhydrit vorliegt, wahrscheinlich auch bei Vork. als Gips. (J. Soc. chem. Ind. 66. 375. Okt. 1947. Nkana, Nord-Rhodesia, Centrallabor.)

GERHARD GÜNTHER. 5292

W. Cule Davies und Cyril Key, *Die Bestimmung von Kupfer und Arsen in Eisenpyriten durch die Methode der inneren Elektrolyse*. Wie von den Vff. festgestellt wurde, läßt sich die von SAND entwickelte Meth. der „inneren Elektrolyse“ (Metallabscheidung ohne äußeren Stromkreis nur auf Grund der Spannungsreihe) mit Erfolg auch zur quantitativen Abscheidung von Cu sowie As aus Eisenpyritlsgg. anwenden. Der gebräuchliche bekannte Trennungsgang, der sehr langwierig u. vielen Fehlermöglichkeiten ausgesetzt ist, wird damit durch ein schnelles u. genaues direktes Verf. ersetzt. Benutzt wird eine Platinnetz-Kathode. Als Anode dient ein Eisenstab, der in einer Diffusionshülse mit Anodenfl. eingeschlossen ist. Es werden ausführlich 3 Arbeitsmethoden beschrieben. Die erste ist anzuwenden, wenn Cu bei Abwesenheit von As abgeschieden werden soll, die zweite, wenn beträchtliche Mengen As in der Lsg. enthalten sind. Das dritte Verf. gilt für die gleichzeitige quantitative Abscheidung von Cu u. As, die durch Zugabe von Cu-Lsg. bekannten Geh. während der Elektrolyse erreicht wird (ohne dies bleiben Reste As in der Lsg. zurück). Die angeführten Verff. sind auch bei Anwesenheit häufiger weiterer Fremdmetalle ohne wesentliche Störung anwendbar. Ausführliches Zahlenmaterial über die Verss. der Vff. zeigt die sehr gute Übereinstimmung mit den theoret. Werten u. unterstreicht die Brauchbarkeit der Methode. (Analyst 72. 17—21. Jan. 1947. Leeds, Brotherton & Co., Ltd., Central Res. Dep.)

G. KLUGE. 5292

b) Organische Verbindungen.

J. P. Wolff, *Volumetrische Bestimmung von organischen Säuren, Basen und Salzen*. Unter Heranziehung der BRÖNSTEDSchen Säuretheorie werden drei Typen von Säuren definiert: 1. Elektroneutrale Säuren, z. B. CH_3COOH , 2. elektropositiv geladene Säuren, z. B. NH_4^+ in Salzen von Ammoniumbasen u. 3. elektronegativ geladene Säuren, z. B. saure Salze mehrbasiger Säuren (HSO_4^-). Der Unterschied zwischen den Säurestärken von Säuren verschied. Typs ändert sich mit der DK des Lösemittels: Die Stärke der positiv geladenen Säuren wächst im Vgl. zur Stärke der ungeladenen Säuren, wenn die DK kleiner wird, während die Stärke der negativ geladenen Säuren abnimmt. Auf die relative Säurestärke von Säuren gleichen Typs ist die DK ohne Einfluß. Hieraus ergeben sich folgende Richtlinien: Zur Titration schwacher Basen (z. B. Salze schwacher Säuren, ungeladene Säure) mit einer starken Säure (positiv geladene Säure) empfiehlt sich ein Lösungsm. mit niedriger DK, z. B. W.-A. mit mehr als 85% A. oder W.-Dioxan mit mehr als 55% Dioxan u. a.; Indicator Bromphenolblau oder Thymolblau. Für die Titration schwacher Säuren (z. B. Salze schwacher Aminbasen, positiv geladene Säure) mit starken Basen (ungeladene Säure, nämlich das Solvens) gilt demnach das gleiche. Man wählt ein Lösungsm. mit möglichst kleiner DK; Indicator Thymolphthalein. Eine weitere Möglichkeit zur Best. schwacher Säuren ist die Titration z. B. ihrer Na-Salze mit einer starken Säure in wss. Lsg. in Ggw. eines mit W. nicht mischbaren Lösungsm., das die freie Säure gut löst u. damit aus dem Gleichgewicht entfernt. Entsprechendes gilt für Salze schwacher Basen. Schließlich wird noch eine Art von Fällungstitration erörtert, wonach die titrierbare Säure- bzw. Basenstärke durch Ausfällung eines Rk.-Prod. verstärkt werden kann. (Proc. XI. int. Congr. pure appl. Chem., London 1. 649—54. 1947. Paris, École de Physique et de Chim. ind., Labor. de Chim. Analyt.)

PAVEL. 5350

Ram Chand, *Bemerkung zur Kjeldahldestillation mit geschlossener Vorlage*. Vff. vergleicht die bei der KJELDAHL-Dest. erhaltenen Werte bei offenen u. geschlossenen Vorlagen. Als geschlossene Vorlage dient eine Saugflasche mit Gummiballon am Ansatzstutzen, wodurch die Absorption des Ammoniaks längere Zeit hindurch erfolgen kann. Unabhängig von der Vorlagefl. (H_2SO_4 , Borsäure, W.) bewährt sich das geschlossene Syst. besser. (J. Indian chem. Soc. 24. 167—68. April 1947. Lahore, Punjab Univ., Inst. of Chem.)

NEHRING. 5352

H. Hadorn, *Stearinsäure, ein Mittel zur Bekämpfung des Schäumens, besonders bei der Stickstoffbestimmung nach Kjeldahl*. Zur Verhinderung des Schäumens empfiehlt Vff. Stearinsäure als Zusatz bei der Dest. schäumender Fll. u. bei der Mineralisierung für die N-Best. nach KJELDAHL. (Mitt. Gebiete Lebensmittelunters. Hyg. [Bern] 38. 46—47. 1947. Bern, Eidg. Gesundheitsamt, Labor.)

WINIKER. 5352

J. F. Reith und E. J. Wansink, *Kritische Betrachtungen über die Stickstoffbestimmung nach Kjeldahl in Aminosäuren und Eiweiß*. Die Ergebnisse hängen ab von dem angewandten Katalysator u. von der Art u. Dauer des Erhitzens nach der Klärung der Zers.-Lösung. Hg ist ein zuverlässiger Katalysator; Se täuscht zu niedrige Gehh. an Eiweiß, nicht aber an Aminosäuren vor. Die Einfl. der Katalysatoren u. der Dauer des Erhitzens werden im einzelnen angegeben. (Chem. Weekbl. 43. 803—09. 1947. Utrecht, Centr. Inst. voor Voedingsonderzoek, T. N. O.) WESLY. 5352

A. E. Heron, *Die Oxydation von Stickstoff während der Mikroverbrennung organischer Substanzen*. Da nitrose Gase infolge Absorption am Na-Asbest die C-Werte erhöhen können, bestimmt Vf. quantitativ, wie groß der Anteil an nitrosen Gasen neben N₂ bei der Mikroverbrennung von Kohle u. N-haltigen organ. Verb. ist, in Abhängigkeit a) von der Verwendung von Pt- bzw. Chamotte-Schiffchen, b) von der Füllung des Verbrennungsrohres mit Quarzsand u. c) von der Bindungsart des N in der untersuchten Substanz. Die gesamten Verbrennungsgase der Mikroanalyse (Verbrennungsrohr aus SiO₂, versehen mit einer 2,5 Zoll langen Ag-Gaze-Rolle, auf 1000° erhitzt) werden in einer 750 ml fassenden, vorher evakuierten u. mit 3 ml einer 0,1nCer(IV)-Sulfat-Lsg. in 12%ig. H₂SO₄ versehenen Flasche aufgefangen. O₂-Strom 25—30 ml/Min., Analysendauer 20 Minuten. Nach 1std. Schütteln der Flasche 0,2nFeSO₄-Lsg. bis zum Verschwinden der Ce(SO₄)₂-Farbe zugeben, dann 1—2 Tropfen 0,1nKMnO₄ u. 5 ml 1%ig. 2,4-Xylenol-Lsg. in verd. NaOH. Temp. nicht über 35°, 30 Min. stehen lassen; W.-Dampf-Dest. der gebildeten Nitroverb. u. des überschüssigen 2,4-Xylenols, 1 ml InNaOH vorlegen. Auffüllen des Destillats auf bestimmtes Vol. u. Messung der opt. Dichte am SPEKKER-Absorptiometer mit Hg-Lampe u. WRATTEN-Filter Nr. 50 [4360 Å]. — Ergebnis: Bei Kokereikohle mit 1,26% N verbrennen 7,9—31,4% des Gesamt-N zu nitrosen Gasen. Die Abhängigkeit dieses Anteils von der Änderung der Bedingungen nach a) u. b) ist sehr gering, die untersuchten reinen organ. Verb. lassen gar keinen Einfl. erkennen. Der Anteil nitrose Gase zum Gesamt-N beträgt bei Heterocyklen wie Carbazol u. Pyridin 7—40%, bei Aminen wie Xylidin, Dimethylaminoazobenzol u. Harnstoff 1—17% u. bei Nitroverb. wie Dinitrobenzol 82—97%. Vf. weist auf die Notwendigkeit hin, bei der C-u. H-Best. N-haltiger Verb. die entstehenden nitrosen Gase aus den Verbrennungsprodd. vollkommen zu entfernen. (Analyst 72. 142—49. April 1947. Durham, Billingham Co., Imp. Chem. Ind. Ltd., Billingham Div.) BARCHET. 5352

Émile André und Monique Maille, *Über einige Erscheinungen der bei der Bestimmung der Koettstorfer-Zahl auftretenden Rückkläufigkeit*. Vers. zur Best. der VZ. von verschied. Ölen durch 30—120 Min. langes Kochen mit Lsgg. von KOH in CH₃OH, A., C₃H₇OH u. C₄H₉OH zeigen, daß die Rk.-Zeit den Wert der VZ. stark beeinflusst. In einigen Fällen steigt die VZ. mit der Rk.-Zeit; in anderen Fällen dagegen nimmt die VZ. mit der Rk.-Zeit anfangs zu, erreicht einen Höchstwert, um darauf wieder zu fallen. Eine völlige Verseifung hängt auch von der „Basizität“ des angewendeten Alkohols ab; CH₃OH gilt als der basischste Alkohol. Sek. Alkohole sind weniger „bas.“ als primäre. Die Verseifung mit einer Lsg. von KOH in sek. C₃H₇OH führt zu einer höheren VZ. als die Verseifung mit KOH, das in A. oder prim. C₃H₇OH gelöst ist. Daher kann der zur Lsg. von KOH verwendete Alkohol nicht als reines Lösungsm. angesehen werden; vielmehr vermag er sich mit den Fettsäuren zu verestern. Daraus ergeben sich Fehler bei der Best. der Verseifungszahl. (Bull. Soc. chim. France, Mém. [5] 14. 725—28. Juli/Aug. 1947.) WESLY. 5358

Martin Shepherd, Richard Thomas, Shuford Schuhmann und Vernon Dibeler, *Experimentelle Untersuchung des Koppers-Hinckley-Podbielniak-Apparates und der Methode zur Bestimmung konjugierter Diene*. Es wird ausführlich über Unterss. der Genauigkeit, Reproduzierbarkeit u. allg. Wirkungsweise des KOPPER-HINCKLEY-PODBIELNIAK-App. sowie der analyt. Methoden L.M.2.1.1.7 oder 2.1.1.9 des OFFICE OF RUBBER RESERVE zur Ermittlung konjugierter Diene in KW-stoffgemischen berichtet. Die physikal. Gleichgewichte u. das physiko-chem. Verh. des analyt. Syst. werden besprochen. Die Meth. dient der Best. von 1.3-Butadien in der Fabrikation synthet. Gummis. Sie beruht auf der schnellen u. quantitativen Absorption der Diene in geschmolzenem Maleinsäureanhydrid bei etwa 100° C. Die anderen Bestandteile der Probe werden aus ihrer physikal. Lsg. mittels luftfreiem CO₂ freigemacht. Aus den Verss. über das physikal. Gleichgewicht geht hervor, daß eine Änderung in der Zus. der Probe es notwendig macht, ein neues Gleichgewicht zu erzielen, bevor Reproduzierbarkeit erreicht wird. Sind solche Änderungen geringfügig, so genügen hierzu 2—3 Analysen, bei größeren Änderungen sind 5 u. mehr Analysen erforderlich. Geht man von einer Probe von relativ hoher Reinheit zu einer von geringerer Reinheit über, so erhält man bei den ersten Analysen einen zu hohen Reinheitsgrad. Dieser Kehr-

effekt ist unmittelbare Folge der Änderungen im physikal. Gleichgewicht. Mit Rücksicht auf den durch Änderungen des W.-Dampfdrucks mit Änderungen in der Zus. des Syst. $\text{KOH} + \text{K}_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{O}$ verursachten Fehler soll die Lsg. niemals völlig aufgebraucht werden. Die zur Ermittlung der Genauigkeit u. Reproduzierbarkeit erforderlichen Vergleichsanalysen wurden mit dem Massenspektrometer durchgeführt. Die Wrkg. der Menge *Diamylamin* als Inhibitor in Maleinsäureanhydrid scheint in der Änderung der Oberflächenspannung zu liegen. 2% sind geeigneter als 1%. Für die Geschwindigkeit des Stroms der Probe durch den Maleinsäureanhydrid-Absorber ergaben sich 35 ml/Min. als die sicherste. Nach Darlegung möglicher Fehler, die sich aus der Handhabung des App. ergeben, wird auf die Hg-Gefahr hingewiesen, da Hg mit erwärmten Flächen in Berührung kommen muß. (J. Res. nat. Bur. Standards 39. 435—51. Nov. 1947. Washington.) H. FREYTAG. 5364

Stig Veibel, Über das Benutzen von *p*-Carboxyphenylhydrazonen zum Identifizieren von Carbonylverbindungen. (Vgl. C. 1951. II. 1035.) In Zusammenfassung u. Ergänzung früherer Arbeiten (C. 1943 II. 348. 1487) beschreibt der Vf. die Fällungsprodd. von aliph. u. aromat. Carbonylverb. (ohne u. mit anderen funktionellen Gruppen) mit *p*-Carboxyphenylhydrazin, dabei vorkommende Ringschlüsse (Pyrazol-, Pyridazinderivv. usw.), ihre acidimetr. Titration (mit Farbindicatoren u. potentiometr.) u. die Voraussetzungen für den Verbrauch von 1 oder 2 Äquivalenten Alkali. Aus der Form der Titrierkurve läßt sich auf vorhandene saure oder bas. Gruppen schließen. — Aus Senfölen erhält man dabei Semicarbazide. (Acta chem. scand. 1. 54—68. 1947. Kopenhagen, Techn. Univ., Dep. Organ. Chem.) BLUMRICH. 5364

R. G. Stuart, Die Bestimmung von Acetylgruppen durch Umesterung. In einer speziellen Dest.-Kolonnen wird die Substanz mit A. u. HCl umgestert, der hierbei entstehende Essigester herausfraktioniert, in einer Vorlage mit alkoh. KOH aufgefangen u. verseift. Das unverbrauchte KOH wird mit H_2SO_4 zurücktitriert. Bei O-Acetylverb. ist die Umesterung nach 2 Std. beendet, N-Acetylverb. benötigen 5 bis 12 Stunden. Genaue Vorschrift u. App. im Original. (Analyst 72. 235—41. Juni 1947. London, British Drug Houses Ltd.) R. MEIER. 5364

Tokuro Soda und Hiroshi Terayama, Eine neue Mikrobestimmungsmethode der Amino-gruppe. Nach der neuen Meth. zur Best. des prim. Amino-N ergibt sich dessen Geh. als Differenz zwischen dem nach KJELDAHL bestimmten Gesamt-N u. dem ebenfalls nach KJELDAHL bestimmten Rest-N, der nicht mit HNO_2 reagiert. Ausführung: In einem KJELDAHL-Kolben werden 1—3 ml Probelsg. (mit 0,2—0,6 mg N/ml), 0,7 ml 30%ig. NaNO_2 -Lsg. u. 0,35 ml KJ-Lsg. (4 g KJ + 2 ml W. werden mit Eisessig zu 100 ml ergänzt) bei Raumtemp. (20°) 5—6 Min. geschüttelt. Nach Beendigung der Desaminierung wird der Kolben an der Vakuumpumpe angeschlossen u. noch ca. 1 Min. Luft durch den Kolben geleitet. Nach Zugabe von 2 Tropfen 35%ig. H_2O_2 u. 1 ml 50%ig. H_2SO_4 leitet man 1 Min. Luft durch den Kolben; dann bringt man ihn in ein W.-Bad von 50° u. destilliert unter Luftdurchleiten 15—20 Min. im Vakuum. Zum Rückstand gibt man dann 1 ml 50%ig. H_2SO_4 u. tropfenweise 0,5n KMnO_4 -Lsg. bis zur bleibenden schwachen Violettfärbung. Dann destilliert man 7—8 Min. bei 100° im Hochvakuum, in der 1. u. in der letzten Min. unter Luftdurchleiten; schließlich gibt man 1 Tropfen H_2O_2 u. 1 ml W. hinzu u. destilliert noch einige Min. bei 100°. Zur restlosen Entfernung der gebildeten HNO_3 gibt man 2 ml konz. H_2SO_4 u. 1—2 Tropfen einer 25%ig. Lsg. von FeSO_4 in verd. H_2SO_4 hinzu u. schüttelt den Kolben bei 100° nach Anlegen des Vakuums. Auf etwa noch vorhandene HNO_3 ist mit FeSO_4 zu prüfen. Wenn keine HNO_3 mehr nachweisbar ist, wird der N-Geh. des Kolbeninhalts nach KJELDAHL bestimmt. (Bull. chem. Soc. Japan 20. 8—15. Jan./Dez. 1947. Tokyo, Imp. Univ., Fac. of Science, Labor. of Biochem. [Orig.: engl.]) K. F. MÜLLER. 5364

Erica Glynn, Reduktometrische Bestimmung der Sulfoxyd- und Aminoxyd-Gruppen. Zur Best. von Sulfoxyden u. Aminoxyden werden diese mit eingestellter SnCl_2 -Lsg. red. u. der Überschuß mit Eisen(III)alaun zurücktitriert. Genauigkeit unter 1%. Ausführliche Beschreibung im Original. (Analyst 72. 248—50. Juni 1947. London, King's Coll.) R. MEIER. 5364

T. Barr, J. Oliver und W. V. Stubbings, Eine schnelle Analysenmethode für gewisse oberflächenaktive Agentien. (Vgl. C. 1949. I. 519.) Es wird bestätigt, daß die Meth. von EPTON (C. 1948. II. 169), seit zwei Jahren in ähnlicher Form in den Laborr. der Vff. durchgeführt, sichere Werte ergibt. (Nature [London] 160. 909. 27/12. 1947. Manchester, Imp. Chem. Ind., Ltd.) SCHWARZHANS. 5364

A. Gordijenko und H. J. Schenck, Der Nachweis komplizierter organischer Verbindungen auf Grund ihrer Fällbarkeit. (Vgl. C. 1950. I. 234.) Vff. gingen von der Aufgabe aus, komplizierte organ. Verb., wie Lackkunstharze, Polyplaste (Kunststoffe),

Naturharze, Weichmacher, Fette, Wachse, Mineralöle u. Klebstoffe mit den Hilfsmitteln eines Industrielabor. zu identifizieren. Sie versuchten die Stoffe nicht chem. als solche zu identifizieren, sondern durch eine allg. charakterist. Eig. nachzuweisen. Hierfür fanden sie die Fällbarkeit durch Lösungsmittel abgestufter Polarität u. Mol.-Größe geeignet, also im Unterschied zur anorgan. Chemie mit ihren mehr oder weniger charakterist. Einzelfällungen die Aufstellung eines Fällbarkeitsbildes (in Form einer Tabelle), das aus 12—18 Einzelrkk. besteht. —

Versuche: Die Stoffe werden zu möglichst 50%ig. Lsgg. in wirksamen Lösungsmitteln gelöst, z. B. in Methylchlorid, Aceton, Anon oder Estern, mit der 6fachen Menge Fällungsmittel durchgeschüttelt u. nach 1 Std. die Fällungerscheinungen beurteilt. Klar oder opalisierend gebliebene Lsgg. werden nochmals in derselben Weise mit der 4fachen Menge Fällungsmittel behandelt u. die Beurteilung nach 1 u. 16 Std. wiederholt. Die Fällungerscheinungen werden durch bes. Kennzeichen für „klar, opalisierend, schwach u. stark trüb, Ausscheidung am Boden u. an der Oberfläche“ bewertet. Als Fällungsmittel dienen u. a. in der Reihenfolge wachsender Polarität: Penthyläthylen, PAe., Hydroterpin, Cumol, Bzl., Äther, Methylchlorid, Methylglykol, Butanol, Propanol, Glykolmonoacetat, Äthanol, Glykol + Eisessig, Methanol, Glykol + Äthanol, Glykol + Methanol. Zur Unterscheidung bes. nahe verwandter Stoffe, wie Mineralöle, wasserlös. Klebstoffe u. hochpolymere Kunststoffe untereinander, dienen außerdem noch bes. ausgewählte Lösungsmittel. Die Rkk. werden mit 0,2 cm³, notfalls auch 0,1 cm³ Lsg. in markierten Reagensgläsern ausgeführt; die Substanz läßt sich durch Vakuumdest. für weitere Unters. zurückgewinnen. — Von etwa 300 untersuchten Rohstoffen ließen sich nach den Angaben der Vff. über 250 allein auf Grund der Fällbarkeitsbilder identifizieren. In den anderen Fällen erwies sich die Heranziehung des einen oder anderen folgender einfacher chem. u. physikal. Kennwerte als notwendig: der Elementarrk. (N, S, Cl), VZ. u. SZ., der Harzrk. nach STORCH-MORAWSKI, des Phenolnachweises nach KAPPELMEIER (Echtrotsalzkupplung), des Dicarbonsäurenachweises nach KAPPELMEIER, der Fluoreszenz im UV-Licht u. des Brechungsindex. Jeder Stoff, dessen Fällbarkeits- u. übrige Charakteristik vorliegen, läßt sich durch Vgl. der Tabellen identifizieren. Vff. glauben mit ihrem noch weiter auszugestaltenden Verf. einen Weg zum Ausbau der Identifizierung, Trennung u. Konstitutionsermittlung der komplizierten organ. Verb. gewiesen zu haben. (Kunststoffe 37. 123—30. Juni 1947.) H. J. SCHENCK. 5364

A. Steigmann, Salz oder Chelat bildende Farbstoffe als analytische Reagentien. Zu den neuentwickelten Reagentien auf Aminosäuren (Cystein) u. Photogelatineverunreinigungen gehören 1.) Titangelb (I), das in Piperidin (100 cm³ 0,1%ig. I-Lsg. + 50 cm³ Base) unter Bldg. eines Alkalidiazooamids ($-\text{N}=\text{N}-\text{NNa}-$) eine rote Lsg. ergibt, die bei Zusatz von Ag, Hg oder Cd bei p_H 12—13 durch Entstehen der entsprechenden Chelate u. daher Blockierung der Diazoaminogruppe in eine gelbgefärbte Lsg. übergeht. Der Farbwechsel ist bei Zugabe von Substanzen, die stabilere Metallkomplexe bilden als I, wie Thioglykolsäure, Glutathion u. Cystein, reversibel. Die schwach orange Piperidin-I-Cd-Chelatlg. zeigt deutliche Fluoreszenz, die beim Verdünnen infolge red. Alkalität verschwindet, in Ggw. überschüssigen Cd von gebildetem Cd-Hydroxyd absorbiert u. durch dessen Lösen in überschüssigem Ammoniak zurückgebildet wird. Thiole u. Cystein sowie Ag u. Hg mit nicht fluoreszierenden Chelaten unterdrücken die Fluoreszenz der Cd-Verb., deren Lsg. daher ein empfindliches Reagens auf die betreffenden Stoffe ist. 2.) So wie die Diazoaminogruppe reagieren die Ag-spezif. Iminogruppen in Rhodaninen, Imidazolen, Triazolinen u. auch die Sulfonamidgruppe; Sulfanilamid ist ein gutes Fällungsmittel für Pd in sauren, für Hg in schwach alkal. Lsgg. von Na-Acetat. 3.) Die Chelate der Cd-Diazoaminoverbb. erweisen sich gegenüber störender Einw. des Alkalis der Reagenslg. als nicht stabil genug u. fluoreszieren daher. Diese neue Art induzierter Fluoreszenz zeigt auch der vom Vf. hergestellte Albumin-Ag-p-dimethylaminobenzalrhodanidkomplex, gebildet durch gleichgroßes Bindungsbestreben für Ag beider Komponenten, Albumin u. FEIGLS Ag-Reagens. Die Fluoreszenz wird ebenfalls durch Thiole (Cystein), Hg u. Cyanide aufgehoben, für die die neue Verb. ein Indicator ist. 4.) Oxin violett (II) (0,1 g, gelöst in kochendem Gemisch von 130 cm³ Isopropylalkohol u. 20 cm³ Ammoniaklg. [D. 0,88], beim Gebrauch verdünnen von 20 cm³ Stamm- mit 60 cm³ Isopropylalkohol u. 20 cm³ dest. W.), spezif. für Cu, selektiv für Ni, wird in Ggw. von Spuren Cu durch Bldg. des Cu-Chelats (sehr stabil gegenüber kalten Lsgg. von 8-Oxychinolin, Diäthylthiocarbamat, Thio-glykolsäure oder Cyanid) schwach gelb, die leicht essigsäure, daher gelbe II-Lsg. durch Spuren Ni in Abwesenheit von Cu rosa; der rote Ni-Komplex ist weniger stabil. Der durch Ce verursachte Farbwechsel der blauviolettten II-Lsg. zu rosa wird durch Phosphat, Oxalat, Silicat, Arsenat u. Carbonat unter Zers. der II-Ce-Verb. reversibel; die Rk.

ist sehr empfindlich in Form eines Ringtestes. 5.) Die intensiv rote Lsg. von Arson-säurerot (Lösen von 0,1 g in 5 cm³ 5nAmmoniak, 45 cm³ Isopropylalkohol, 10 cm³ W. u. 5 cm³ 5nNaOH, Auffüllen mit dest. W. auf 100 cm³, beim Gebrauch 10 cm³ Stamm-lsg. verdünnen mit 90 cm³ dest. W.), selektiv für Mg, Ag, Hg u. Cd, wird durch Spuren von Mg violett, von Ag, Hg, Cd schwach gelb. Der Farbumschlag ist reversibel durch Zusatz des stabilere Metallkomplexe bildenden Disulfids des Dimercaptothio-diazols (Lösen von 1 g Mercaptoverb. in 25 cm³ dest. W. + 5 cm³ 5nNaOH, Zusatz von 0,6 g NaNO₂ u. dann 25 cm³ 5 n Essigsäure, Lösen des gewaschenen Nd. in 30 cm³ dest. W. u. 5 cm³ 5 n NaOH, auffüllen mit dest. W. auf 100 cm³). 6.) Von den beiden aus chromotrop. Säureblau hergestellten Reagentien A [Lösen von 0,1 g in 500 cm³ dest. W., 96 cm³ dieser blauen Lsg. + 4 cm³ 5nAmmoniak (Braunfärbung)] u. B [65 cm³ blaue Lsg. + 35 cm³ 5nAmmoniak (rosa-braune Farbe)] reagiert A mit Ca (malvenblau), Ce (malvenblau), Mg (blau), Cu (blau), Ni (violett), Co (violett), B nur mit Mg (blau), Ce (malvenfarben), Ca (malvenblau). Dinatriumphosphat in A hemmt die Ca- u. Ce-Rk., macht die Mg-Rkk. weniger empfindlich u. beeinflusst die Cu-, Ni- u. Co-Rkk. wenig, indem es die Farben etwas rotstichiger erscheinen läßt. Alle Rkk. werden durch Pyrophosphat gehemmt. 7.) Die Co-Nitroso-R-Säurerk. (Nitroso-R-Säure-Lsg.: 1:2000 + Testlsg. + Co-Nitratlsg.: 1:2000) ist sehr erdalkaliempfindlich, doch nicht erdalkaliselektiv, da sie auch alkaliempfindlich ist, in der Reihenfolge: Ba > Sr > Cs > Rb > K > Na > Li. Nitroso-R-Säure bildet unlösliche, Co-unempfindliche Zr- (gelb) u. Uransalze. Das Zr-Salz kann für Co durch Spuren Ba empfindlich gemacht werden, worauf sich ein neuer spezif. Ba-Test gründet: 3 cm³ der aus 100 cm³ R-Säurelsg. (1:2000), 0,2 cm³ 5nEssigsäure u. 100 cm³ Zr-Nitrat (1:1000) entstehenden, leicht-gelben Fällung (unfiltriert) + Ba-Testlsg. + 2 cm³ Co-Nitrat (1:2000) ergeben nach 10 Min. Halten auf 55° eine Ba anzeigende, positive Co-Rk. (rotbraune Farbe des ursprünglich schwach gelben Nd., Lsg.-Grenze 1:45000 Ba). Bei photograph. Prüfung hat 8-Oxychinolin (5 cm³ 5%ig. Lsg.) eine ausgesprochen unempfindlich machende Wrkg. auf Emulsion (100—200 cm³) u. Entwickler (100—200 cm³), was im ersten Fall gefährlich (Unempfindlichkeit beim Belichten), dem Entwickler jedoch nutzbringend ist (Unempfindlichkeit erlaubt ein helleres, sicheres Licht, geringere Neigung zu Nebel-bldg.). Das Disulfid des Dimercaptothiodiazols wirkt stark hemmend auf die Digestion der photograph. Emulsion (0,3 cm³ 1%/100 cm³ einer negativen Emulsion), im Ent-wickler schwach aufhellend u. wirkt den polierenden Kräften während der Heißglasur von photograph. Drucken entgegen.

Versuche: 5-[p-Nitrobenzolazo]-7-nitroso-8-oxychinolin (Oxinviolett), durch Mischen von 38 cm³ einer klaren Lsg. aus 1 g 8-Oxychinolin in 20 cm³ 5nEssigsäure, aufgefüllt mit dest. W. auf 100 cm³ mit 18 cm³ einer klaren Lsg. aus 1 g NaNO₂ in 100 cm³ dest. W. bei 10°, nach 5 Min. Zusatz von 35 cm³ einer heißen (50°) klaren Lsg. von 1 g p-Nitranilin in 50 cm³ Isopropylalkohol u. 50 cm³ dest. W. sowie 1,2 cm³ 5nHCl u. dann noch 18 cm³ der Nitritlsg., Verd. mit 150 cm³ kaltem dest. W., Fil-tration, Waschen mit dest. W. u. Trocknen des Nd., rotbraun. — p-Nitrobenzoldiazo-aminophenylarsonsäure (Arsonsäurerot), Zusatz von 35 cm³ einer wie bei vorst. Verb. hergestellten 1%ig. p-Nitranilinlsg. von 50° zu 50 cm³ 1%ig. Phenylarsonsäurelsg. bei 10°, dann von 20 cm³ einer 1%ig. NaNO₂-Lsg. u. 10 cm³ Eisessig, nach 10 Min. Zusatz von 30 cm³ 5nAmmoniak u. 100 cm³ dest. W., Filtration, Waschen mit dest. W. u. Trocknen des Nd., schwach gelb. — p-Diäthylaminobenzolazochromotropsäure (Chro-motrop-Blau), Mischen bei 10° von 30 cm³ 2%ig. Diäthyl-p-phenyldiaminhydrochlorid-lsg. mit 54 cm³ 2%ig. chromotrop. Säure (Na-Salz), dann Zusatz von 2 cm³ 5nHCl u. 22 cm³ 1%ig. NaNO₂-Lsg. bei 10°, nach 25 Min. Stehen bei 10° Zugabe von 35 cm³ starker NaOH-Lsg. (aus 40 g festem NaOH + 200 cm³ dest. W.) bei 40°, 10 Min. später Neutralisation mit 25 g NH₄Cl u. Aussalzen mit 30 g „Anala-R“-NaCl, Fil-tration, Waschen mit 60 cm³ n. Propylalkohol u. Trocknen des Nd., dunkelblau. — Eine Tabelle weiterer Metallrkk. des II wird angeführt. (J. Soc. chem. Ind. 66. 353—55. Okt. 1947. Bath, Lower Oldfield Park.)

ANTJE SCHMIDT. 5368

Vernon H. Dibeler und Fred L. Mohler, *Untersuchung eines flüssigen Gemisches von Kohlenwasserstoffen mit einem Gehalt an C₃—C₅-Paraffinen und Olefinen mit Hilfe des Massenspektrometers*. Mit Hilfe des Massenspektrometers werden zwei Verff. unter-sucht, um geringe Mengen an fl. KW-stoffen aus einem bekannten Gemisch zu ent-nehmen. Das erste Verf. besteht darin, daß beim Öffnen des Zylinderventils das Ge-misch in ein Verdampfungsgefäß ausströmen kann. Die hierbei erhaltenen Mengen hängen von dem jeweiligen Grad der Verdampfung ab. Das zweite Verf. besteht darin, daß ein Tieftemp.-Bad angewendet wird, um das Gemisch auf die Siedetemp. aller Verbb. bei n. Druck abzukühlen. Ein Teil dieses Flüssigkeitgemisches wird dann mit Hilfe einer Pipette entnommen u. anschließend vollkommen in einem geeigneten

Gefäß vergast. 5 hintereinander durchgeführte Bestimmungen ergaben die Zuverlässigkeit des Verfahrens. (J. Res. nat. Bur. Standards 39. 149—54. Aug. 1947. Washington.)

ROSENDAHL. G 510

G. W. Rogers und **K. K. Kay**, *Colorimetrische Tetrachlorkohlenstoffbestimmung unter Verwendung der Fujiwara-reaktion*. In Anlehnung an die von FUJIWARA entwickelte Vorschrift zur Best. von CCl_4 (I) wird folgendes Verf. vorgeschlagen: 10 ml Pyridin (II)-NaOH-Lsg. mit 5 ml einer Acetonlsg. von I mischen, 15 Min. im W.-Bad auf $70 \pm 0,5^\circ$ erwärmen, Lsg. 1 Min. in kaltem W. abkühlen u. Färbung nach 10 Min. im Spektrophotometer bei 540μ ablesen. Zur Herst. der II-NaOH-Lsg. 1 Vol. frischdest. II mit 2 Voll. 15%ig. NaOH-Lsg. schütteln, über Nacht stehenlassen, zu 89 ml Oberschicht 11 ml W. geben u. 10 ml dieser Lsg. weiterverwenden. Das II-NaOH-Gemisch soll nicht älter als 4 Tage sein. Die Reproduzierbarkeit der Werte beträgt $\pm 3\%$. Auch auf Luft-I-Gemische ist die Meth. anwendbar, wobei das zu untersuchende Gemisch durch 10 ml Aceton enthaltende Fritten gesaugt wird. In Fortsetzung der Verss. wurde ermittelt, daß auch ein Gemisch von 100 (Voll.) II, 40 W. u. 0,48 15%ig. NaOH-Lsg. mit Vorteil verwendet werden kann. (J. ind. Hyg. Toxicol. 29. 229—32. Juli 1947. Ottawa, Ontario, Canada, Ind. Health Labor., Dep. of Nat. Health and Welfare.)

H. P. FIEDLER. G 510

Gabrielle Métayer, *Über Unterschiede im Verhalten aromatischer und hydroaromatischer Kohlenwasserstoffe als Schlepptmittel für Polyole*. Nach der Meth. von PALFRAY, SABETAY u. LIBMANN (C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 223. [1946.] 247) lassen sich Polyole mit Hilfe selektiver Schlepptmittel trennen u. bestimmen. *Athylenglykol* (I), *Propylenglykol* (II) u. *Trimethylenglykol* (III) lassen sich unter Verwendung von *Cyclohexan* (IV), *Diäthylenglykol* (V) u. *Glycerin* (VI) unter Verwendung von *Terpentin* trennen. *Methylcyclohexan* (VII) ist IV als Schlepptmittel noch überlegen; es trennt I, II, III, teilweise V u. geringe Mengen VI. — IV ist ein besseres Schlepptmittel als Bzl.; VII wirkt besser als Toluol u. Dimethylcyclohexan besser als Xylol. Innerhalb jeder Reihe ist der KW-stoff mit höherem Kp. besser als Schlepptmittel geeignet als der entsprechende KW-stoff mit niedrigerem Kp.; IV (Kp. $80,5^\circ$) ist jedoch Xylol (Kp. 140°) überlegen. *Dekahydronaphthalin* (VIII) ist besser geeignet als Tetrahydronaphthalin (IX); beide KW-stoffe schleppen sämtliche genannten Polyole, VIII jedoch 5—6mal schneller als IX. Mit Hilfe von VIII lassen sich W. u. VI mit einer Genauigkeit von ca. 1% bestimmen; 2—5 g Probe werden in der App. von DEAN u. STARK mit 80 bis 100 ml VIII zum Sieden erhitzt; W. u. VI werden gleichzeitig abdestilliert u. aufgefangen. Ihr Vol. wird abgelesen; aus dem Brechungsindex ergibt sich der Geh. an W. u. VI. Ähnlich werden II u. W. bestimmt. (C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 224. 1643—45. 9/6. 1947.)

K. F. MÜLLER. G 570

W. R. Bloor, *Ein colorimetrisches Verfahren zur Bestimmung kleiner Mengen Fettsäure*. Die Meth., die für Fettsäuren oder Cholesterin angewendet werden kann, beruht auf der Best. der durch die reduzierende Wrkg. dieser Stoffe auf Schwefelsäure-Bichromat-Gemisch hervorgerufenen Farbänderung mittels photoelektr. Colorimeters. Die Fettsäuren müssen vor der Best. isoliert werden; als Lösungsm. wird PAe. oder PAe.-Chlf. (7:1), als Reagens Schwefelsäure-Bichromat nach NICLOUX aus Ag-Chromat verwendet. Der Empfindlichkeit wegen ist eine größere Schichtdicke der Lsg. erwünscht als in den üblichen photoelektr. Colorimetern; es wurde daher ein solches mit Bechern, wie sie in visuellen Colorimetern üblich sind, die von unten durchstrahlt werden, entworfen (Substitutionsmeth., 6 V-Glühlampe an konstant aufgeladener Batterie; Zeichnung). — Es werden getrennte Eichkurven für Fettsäuren (hergestellt mit Palmitin-, Stearin- oder Ölsäure, vgl. Original) u. für Cholesterin gebraucht. Bestimmungen von 0,1—0,9 mg Substanz mit einer Genauigkeit von $\pm 5\%$. (J. biol. Chemistry 170. 671 bis 674. Sept. 1947. Rochester, N. Y., Univ., Schule für Med. u. Zahnheilkunde, Abt. für Biochemie u. Pharmakol.)

v. DECHEND. G 810

Yoshio Sato, **Guy T. Barry** und **Lyman C. Craig**, *Identifizierung kleiner Mengen organischer Verbindungen durch Verteilungsuntersuchungen*. 7. Mitt. *Trennung und Bestimmung normaler Fettsäuren*. (4. vgl. C. 1947. 238; vgl. auch C. 1948. E. 261.) Die Technik der „Gegenstromverteilung“ läßt sich auf die Trennung u. quantitative Best. der niederen n. Fettsäuren anwenden. Dies wird durch die Unters. der erreichbaren Verteilung bei 24 Übertragungen eines Gemisches der n. C_2 - bis C_6 -Säuren (Syst. Isopropyläther-Phosphatpuffer bei pH 5,17) gezeigt. Durch Ansäuern der einzelnen Röhrchen mit Phosphorsäure, Extraktion mit Isopropyläther u. Titration der beiden Phasen jedes Röhrchens mit NaOH werden Verteilungskurven erhalten. Für die aus den Kurven ersichtlichen Röhrchen hoher Reinheit wird die Säuremenge berechnet (Extraktionsformel); die Best. ist auf 2—3% genau. — Für die gewöhnlichen Bestimmungen ist es nicht nötig, jedes Röhrchen zu extrahieren u. titrieren, sondern nur so

viele, um die Lage der Kurvenspitzen sicher zu ermitteln. — Verteilungskurven für einzelne Säuren (24 Übertragungen). Isobuttersäure, die einen sehr ähnlichen Verteilungskoeff. hat wie Buttersäure, kann in dem Syst. nicht abgetrennt werden. (J. biol. Chemistry 170. 501—07. Sept. 1947. New York, Labor. des Rockefeller Inst. für med. Forschg.)
v. DECHEND. G 810

F. L. Breusch und Rasim Tulus, *Die Spezifität der Mikromethoden zur Citronensäurebestimmung als Pentabromacetone*. Da die Citronensäure (I) eine wichtige Rolle bei biolog. Problemen spielt, sind mehrere mikrochem. quantitative Bestimmungsmethoden für sie ausgearbeitet worden, deren Spezifität von Vff. untersucht wurde: 1. Die colorimetr. nach PUCHER, SHERMAN u. VICKERY u. 2. die titrimetr. Mikrometh. nach PUCHER. Die erstere erwies sich als die spezifischere für I, da eine Reihe anderer Säuren, z. B. Itacon-, Triacet-, Oxalacitramal-, Glyoxycitramalsäure u. niedere α , γ -Diketosäuren nach beiden Methoden in verschied. Prozentsatz I vortäuschen, also mehr oder weniger große Blindwerte ergeben. Vff. schlagen deshalb als Abänderung eine alkal. Vorkochung der Reaktionslsg. vor der sauren vor, wobei I unverändert bleibt, während dadurch α , γ -Diketofettsäuren, Oxalacitramalsäure zerstört werden. Vff. untersuchen eine große Anzahl von solchen störenden Verb. u. geben die Resultate tabellar. wieder. Jedoch ist keine dieser Methoden 100%ig. spezif., ein einwandfreier Nachweis besteht nur in der Isolierung der I nach bekannten Methoden. (Biochim. biophysica Acta [Amsterdam] 1. 77—82. Jan. 1947. Istanbul, Türkei, Univ., II. Chem. Inst.)
JÄGER. G 850

Zacharias Dische, *Eine spezifische Farbreaktion für Glucuronsäure*. Glucuronsäure (I) wird durch eine charakter. Farbrk. nachgewiesen, die eine spezif. Form einer neuen allg. Rk. von Kohlenhydraten mit SH-Verb. in H_2SO_4 darstellt.

Versuche: Zum qualitativen Nachweis von I wird die in Ggw. von überschüssiger Mannose mit H_2SO_4 angesäuerte Lsg. mit Thioglykolsäure versetzt. Die dabei auftretende tiefblaue Farbe ist spezif. für I u. tritt bei anderen Kohlenhydraten nicht auf. In Ggw. anderer Hexuronsäuren ergeben sich Mischfarben; I kann hier spektrophotometr. getestet werden, indem die Absorption zweier Proben — die eine mit, die andere ohne Mannosezusatz — gemessen wird. Die Differenz der gemessenen Werte ergibt die Absorption von I allein. Ebenso kann I aus dem Absorptionsinkrement zweier Wellenlängen $\Delta E_{5100-4890}$ sogar bei Überschuß von anderen Hexuronsäuren nachgewiesen werden. Diese Differenz ist positiv für I u. Polyglukuronide. Um mit Sicherheit auf die Abwesenheit von I schließen zu können, mißt man besser $\Delta E_{5300-4890}$, wo bei einem Wert von $< 0,012$ keine nachweisbaren Mengen I in der Lsg. sind. (J. biol. Chemistry 171. 725—30. Dez. 1947. New York, Columbia Univ.)
F. FISCHER. G 860

L. Fuchs und J. Trauner-Adelpoller, *Die quantitative Bestimmung der Glucuronsäure und Galakturonsäure mittels der Naphthoresorcinreaktion*. Die im Schrifttum wiedergegebenen Widersprüche über die zur Best. der Glucuronsäure einzuhaltenden Bedingungen werden nachgeprüft. Eine genaue Best. ist wie folgt möglich: Die zu untersuchende Probe muß 10—50 γ Glucuronsäure enthalten. Man erhitzt 2 cm^3 der wss. Glucuronsäurelsg. mit 2 cm^3 einer 0,1%ig. wss. Naphtoresorcinlsg. u. 2 cm^3 HCl (D. 1,19) 4 Std. in Reagensgläsern mit aufgesetztem Steigrohr auf dem sd. W.-Bad, kühlt ab, versetzt mit 2 cm^3 95%ig. A., schüttelt mit 10, dann mit 5 cm^3 Ae. aus u. mißt die Extinktion der Ae.-Lsg. im Photometer gegen die Ae.-Ausschüttelung eines Leerversuches. — Galacturonsäure läßt sich in Mengen von 10—40 γ in gleicher Weise, jedoch bei nur 2std. Erhitzen, bestimmen. Der Eintritt der stärksten Farbtiefe der Galacturonsäure nach 2 Std. ist ein kennzeichnendes Merkmal gegenüber der Glucuronsäure, deren Farbtiefe erst nach $3\frac{1}{2}$ bis 4 Std. ihren Höchstwert erreicht. (Österr. Chemiker-Ztg. 48. 180—86. Sept.-Okt. 1947. Wien, Univ., Pharmakognost. Inst.)
WESLY. G 860

B. Drevon, *Beitrag zur Untersuchung der Isolierung und der Bestimmung von β , β' , β'' -Trichlortriäthylamin als Silicowolframat*. Versetzt man eine Lsg. von Trichlortriäthylamin (I) in verd. HCl mit Silicowolframsäure, so fällt ein weißer Nd., manchmal in hexagonalen Kristallplättchen, aus, der, gewaschen u. bei 110° getrocknet, die Zus. $12 WO_3 \cdot SiO_4 [N(CH_2CH_2Cl)_3]_3$, Mol.-Gew. 3694, aufweist u. wenig lösl. in W. u. A. ist. Der Nd. eignet sich zur quantitativen I-Best., die im einzelnen beschrieben wird. (Bull. Soc. chim. France, Mém. [5] 14. 327—30. März/April 1947. Lyon, Fac. de Méd. et Pharmac.)
WESLY. G 910

B. Drevon, *Mitteilung über die Bestimmung kleiner Mengen β , β' , β'' -Trichlortriäthylamin als Dijodbismutat*. (Vgl. auch vorst. Ref.) Trichlortriäthylamin-Mengen zwischen 0,5 u. 5 mg werden als rotes $BiJ_3 \cdot [N(CH_2CH_2Cl)_3] \cdot HJ$, Mol.-Gew. 922,5, gefällt u. als solches ausgewogen. Man kann den Nd. auch in einer Mischung von Weinsäure u. NaOH lösen, Bi mit o-Oxychinolin fällen u. nach dem klass. bromometr. Verf. bestimmen. Das

Verf. wird im einzelnen beschrieben. Beleganalysen zeigen, daß die Genauigkeit $\pm 4\%$ beträgt. (Bull. Soc. chim. France, Mém. [5] 14. 330—33. März/April 1947.)

WESLY. G 910

László Mester, *Nachweis und Bestimmung des Tetrazens. Tetrazen* (Guanyl-nitrosaminoguanyltetrazen) kann durch folgende Farbrk. nachgewiesen werden. Es gibt, mit überschüssigem *Phloroglucin* in wss. HCl-Lsg. (1:1) $\frac{1}{2}$ Min. gekocht, eine intensive bräunlich-rote Färbung, welche, mit konz. NaOH schwach alkal. gemacht, in wechsell. rot umschlägt. Ein anderer Weg benützt die NH_3 -Entw. bei Einw. konz. Laugen. Bei Red. mit *Devarda*-Legierung in alkal. Lsg. bilden sich aus Tetrazen 3 Moll. NH_3 . Zur Best. dient das Gerät von PARNAS u. WAGNER. Man red. 0,1 g mit 2—3 g *Devarda*-Legierung u. 20 cm³ einer 33%ig. NaOH. Hierauf wird die Lsg. 30 Min. bei 100° gekocht; Vorlage 20 cm³ n/10 H_2SO_4 . Der Säureüberschuß wird mit n/10 NaOH mit Methylrot als Indicator titriert. Die Fehlergrenze liegt bei $\pm 1\%$. (Magyar Chem. Folyóirat [Ung. Z. Chem.] 51/53. 32/34. 1945/47. Budapest, Jagdpatronenfabrik, Forsch.-Labor.)

STAHL. G 910

M. Macheboeuf und Judith Blass, *Einige Details über die Anwendung der mikrochromatographischen Methode von Aminosäuren nach Consden, Gordon und Martin*. Es werden in einer ausführlichen Arbeit über die mikrochromatograph. Best.-Meth. von Aminosäuren nach CONSDEN u. Mitarbeitern (C. 1946. II. 2385) die einzelnen Stufen der Meth. genau erläutert u. die Identifizierung der Flecke nach den Farbrk. vorgenommen. (Ann. Inst. Pasteur 73. 1053—65. Nov. 1947. Paris, Inst. Pasteur.)

KIMMERLE. G 950

Albert S. Keston, Sidney Udenfriend und Milton Levy, *Anwendung der Papierchromatographie bei der Analysemmethode mit isotonhaltigen Derivaten*. Zur Best. von Aminosäuren in Gemischen stellten Vff. die p-¹³¹J-Phenylsulfonyl-(Pipsyl)-Deriv. (I) dar u. chromatographieren diese aus ammoniakal. alkoh. Lsg. an WHATMAN-Papier Nr. 1. Nach Entwickeln mit n-Pentanol-NH₃ wird der ¹³¹J-Geh. der einzelnen Streifen bestimmt. *Glutaminsäure*, *Serin*, *Glycin* u. *Alanin* lassen sich so gut in Gemischen bestimmen, Vff. wandten das Verf. auf *Seidenhydrolysate* an. Statt der vollkommenen Auflösung der ¹³¹J-Banden kann auch eine bekannte Menge des gleichen Pipsylderiv. mit ³⁵S zugesetzt werden u. der ursprünglich vorhandene Geh. an Aminosäure aus dem Verhältnis ¹³¹J/³⁵S in den Eluaten sowie aus der zugesetzten Menge berechnet werden. (J. Amer. chem. Soc. 69. 3151—52. Dez. 1947. New York, Univ.) KRESZE. G 950

Gerhard Schramm und Josef Primosigh, *Die Adsorptionsanalyse der Aminosäuren*. 3. Mitt. *Versuche zur Trennung der basischen Aminosäuren*. (2. vgl. C. 1945. II. 1389.) Vff. untersuchten die quantitativen Trennungsmöglichkeiten der *Hexonbasen*. Kationotropes Al₂O₃ u. Wofatit C waren ungeeignet, da keine fraktionierte Elution möglich war. Dagegen zeigten die Bleicherden XXF u. noch besser Floridin XS bei p_H 8 mit Boratpuffer, daß *Arginin* u. *Lysin* festgehalten wurden, während *Histidin* im Eluat erschien. Die weitere Trennung von *Arginin* u. *Lysin* erwies sich in 20%ig. Formaldehydlsg. bei p_H 8 mit Floridin XS als Adsorbens am erfolgreichsten, jedoch ergaben sich keine quantitativen Werte, da neben dem Lysin auch etwa 20% des *Arginins* eluiert wurden. (Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. 282. 271—84. Dez. 1947. KW-Inst. f. Biochem., Abt. f. Virusforschg.)

E. BECKER. G 950

Paavo Roine und Nilo Rautanen, *Bestimmung von α -Alanin durch Ninhydrin-oxidation*. α -Alanin (I) wird durch *Ninhydrin* (II) zu *Acetaldehyd* (III) oxydiert, der mit Nitroprussidnatrium u. Piperazin eine spezif. blaue Farbrk. gibt, die photometr. ausgewertet wird. Die Farbe erreicht nach 2—3 Min. max. Intensität, die 1—2 Min. bestehen bleibt. Die aus Valin, Leucin, Isoleucin u. a. Aminosäuren gebildeten flüchtigen Aldehyde geben die Rk. nicht. Lsgg. mit 0,5—20 mg I werden, nach Ansäuern mit H_2SO_4 mit aldehydfreiem Ae. zur Entfernung störender Substanzen extrahiert, neutralisiert, mit KH_2PO_4 u. NaCl versetzt u. unter Kochen mit 1%ig. II-Lsg. oxydiert, wobei gebildeter III in 1%ig. Na-Bisulfittlg. (IV) destilliert. Überschüssige IV wird durch 0,1nJ₂-Lsg. zerstört, J₂ durch 0,01nNa₂S₂O₃-Lsg. entfernt, dann III durch NaHCO₃ in Freiheit gesetzt, gebildetes IV wieder mit 0,01nJ₂ titriert u. schließlich III bestimmt. (Acta chem. scand. 1. 854—56. 1947. Helsinki, Biochem. Inst., Labor. of the Found. for Chem. Res.)

K. MATER. G 950

E. Aubel und J. Asselineau, *Untersuchungen über die Verwendung von Natriumhypochlorit bei der Bestimmung von Alanin und Valin*. (Vgl. C. 1947. 1223; C. 1948. E. 1520.) Die Einw. von NaOCl auf Aminosäuren, die unter Desaminierung u. Decarboxylierung zu den um 1 C ärmeren Aldehyden führt, wird benutzt, um Alanin, Valin u. Leucin einzeln oder im Gemisch bzw. in Hydrolysaten zu bestimmen. Der Einfl. störender Diaminodicarbonsäuren kann durch deren quantitative Adsorption an Tonerde oder an Anionenaustauschern ausgeschaltet werden. Die Trennung von Isobutyraldehyd

u. Isovalerylaldehyd, gelingt durch Abdest. des ersteren im CCl_4 -Strom auf einer Kolonne, wobei er in Bisulfittlsg. aufgefangen u. als 2.4-Dinitrophenylhydrazon identifiziert werden kann. Die quantitative Best. erfolgt in 2 Stufen: a) Chlorierung bei 0° von 10—20 mg Aminosäuren mit eisgekühlter, schwach überschüssiger NaOCl -Lsg., deren Reste nachträglich mit Harnstoff vernichtet werden, b) durch Eintropfen der kalten Chlorierungs-Lsg. in sd. Phosphatpuffergemisch, Abtreiben der Aldehyde u. Auffangen in jodometr. titrierter Bisulfittlösung. Benutzt man statt dieser gekühlten CCl_4 u. führt die oben geschilderte Trennung mit einer 2. Einwaage durch, so läßt sich durch Differenzbest. mittels der Bisulfitttitration neben dem direkt titrierten Isobutylaldehyd auch der Isovaleraldehyd bestimmen. Der dem Isoleucin entsprechende *l*-Methylbutylaldehyd verhält sich wie Isovaleraldehyd, so daß stets die Summe von Leucin + Isoleucin bestimmt wird. Vorhandener Acetaldehyd, aus anwesendem Alanin stammend, muß gesondert colorimetr. bestimmt werden, worauf seine Menge bei der Bisulfitttitration ungerechnet u. in Abzug gebracht wird. — Es wird eine Anzahl Beleganalysen aus Gemischen der reinen Aminosäuren u. an Proteinhydrolysaten gegeben. Die Übereinstimmung zwischen berechneten u. gefundenen Werten ist angesichts der sehr geringen Substanzmengen gut: Bei Einwaagen zwischen 0 u. 15 mg für Alanin: Fehler —2 bis +5%, Valin: —9 bis +4%, Leucin: —14 bis +6,7%. An Proteinen werden die aus der Literatur bekannten Werte gefunden. — 12 Literaturzitate. (Bull. Soc. chim. France, Mém. [5] 14. 689—93. Juli/Aug. 1947.)
DANNENBAUM. G 950

Jean Roche und Marcel Mourgue, *Über die Spezifität der Sakaguchi-Reaktion und ihre quantitative Anwendung*. Auf Grund der Tatsache, daß bei der quantitativen Best. von Arginin in Eiweiß mit der SAKAGUCHI-Rk. (Rosafärbg. durch α -Naphthol u. Hypobromit) 30% u. mehr zu niedrige Werte gefunden werden, wurden systemat. Unterss. darüber angestellt, welchen Einfl. die verschied. Radikale in monosubstituierten Guanidinderiv. u. die Stellung der Guanidgruppe auf den Ausfall der Rk. ausüben. Es zeigte sich, daß die Ggw. von OH-, S- u. NH_2 -Gruppen allg. die Intensität dieser Farbrk. herabsetzt. Dabei ist die Stellung des Radikals von Bedeutung, so gibt z. B. β -Oxy- α -guanidinopropionsäure nur 5% Farbwert, der Theorie (bezogen auf Arginin), während β -Guanidino- α -oxypropionsäure 100% liefert. Verss. mit einer synth. Guanidin-Casein-Verb. ergaben nach der Hydrolyse bedeutendes Ansteigen der Farbrk. gegenüber vorher, was wiederum auf eine Hinderung der Rk. durch benachbarte Gruppen im Eiweißmol. hindeutet. Inwieweit hieraus Schlüsse auf die besagten Verhältnisse beim Arginin gezogen werden können, wird noch geprüft. (Bull. Soc. Chim. biol. 29. 896—99. Okt./Dez. 1947. Marseille, Fac. de Méd. et de Pharm., Labor. de Chim. biol.)

HANSON. G 950

A. Je. Braunstein, W. L. Nemschinskaja und G. Ja. Wilenkina, *Manometrische Bestimmung geringer Mengen von Asparaginsäure*. Zwecks Best. von Asparaginsäure (I) wurde eine genaue spezif. Mikrometh. entwickelt, die auf Überführung von I in Fumarsäure durch Behandlung mit Methylsulfat u. Alkali basiert (vgl. DAKIN, C. 1943. II. 2045). Die Umwandlung erfolgt rasch u. quantitativ in sehr verd. wss. Lsgg. von I. Die Fumarsäure wird mit Zn u. Phosphorsäure red. u. die resultierende Bernsteinsäure im WARBURG-App. mit Hilfe von Bernsteinsäuredehydrogenase bestimmt. I kann in Mengen von 0,2—0,5 mg aufwärts in reinen Lsgg., deproteinisierten Gewebeextrakten u. Proteinhydrolysaten mit Ausbeuten von $98 \pm 5\%$ ermittelt werden. In reinen Lsgg. kann I durch Methylierung u. Titration der entwickelten Fumarsäure mit Permanganat ermittelt werden. Die Meth. versagt in Ggw. von Asparagin, von dem wechselnde Mengen (25—40%) bei Methylierung in Fumarsäure umgewandelt werden. Proteinproben von 50—100 mg genügen für die manometr. Best. von I in Proteinhydrolysaten. Die manometr. Meth. wurde auf die Best. des Geh. von I in Casein angewandt, wobei sich bei Umrechnung auf maximal gereinigtes Casein (15,73% N) ein Geh. an I von 6,69% ergab. Dieser Wert ist in guter Übereinstimmung mit den genauesten gravimetr. Bestimmungen. (Биохимия [Biochimia] 11. 501—16. 1946. Biochim. biophysica Acta [Amsterdam] 1. 281—91. Juni 1947. Moskau, Inst. f. biol. u. med. Chem. d. Akad. d. Med. Wiss. d. UdSSR.)
SCHEFFLE. G 950

Julius Schultz und Harry M. Vars, *Über die Graff-Modifikation des Vickery-White-Verfahrens zur Bestimmung von Cystin*. Da das in der von GRAFF u. Mitarbeitern (C. 1938. I. 1411) modifizierte Cystin (I)-Bestimmungsmeth. von VICKERY u. WHITE (J. biol. Chemistry 99. [1932/33.] 701) als I-Fällungsreagens verwendete Cu_2O auch zur Fällung von Purinen (II) dient, wurde die Cu_2O -Fällung in II, I, Nucleoproteinhydrolysaten u. Kombinationen derselben enthaltenden Lsgg. untersucht. Die Ggw. von I beeinflusste

die II-Best. nicht. Wenn I nach der Red. in Ggw. von II gefällt wurde, war der N-Geh. des Nd. gleich der Summe von II-N + I-N. Bei Lebereiweißhydrolysaten war der Nicht-I-N der Cu_2O -Fällung gleich dem II-N. Solange keine Möglichkeit bekannt ist, II in Ggw. von I zu zerstören, kann nur der S-Geh. der durch Cu_2O aus red. Eiweißhydrolysaten gefällten Ndd. als Maß für das darin enthaltene I dienen. (J. biol. Chemistry 167. 715—19. 1947. Philadelphia, Pa., Univ., Schools of Med., Harrison Dep. of Surgical Res.)

K. MAIER. G 950

K. A. J. Wretlind, *Freie Aminosäuren in dialysiertem Caseinhydrolysat*. Ein dialysiertes *Caseinhydrolysat* (Aminosol; aus Casein mit Trypsin u. Erepsin) besteht zu 76% (perorales Präp.) bzw. 67% (intravenöses Präp.) aus folgenden freien Aminosäuren: Alanin, Arginin, Asparagin-, Glutaminsäure, Histidin, Isoleucin, Leucin, Lysin, Methionin, Phenylalanin, Prolin, Serin, Threonin, Tryptophan, Tyrosin u. Valin. Identifizierung der Aminosäuren teils durch chem. Methoden, teils durch Papierchromatographie nach CONSDEN u. Mitarbeitern (Biochem. J. 38. [1944.] 224), modifiziert nach EDMAN (Ark. Kem., Mineralog. Geol., Ser. A 22A. [1945.] Nr. 3). (Acta physiol. scand. 13. 45—54. 1947. Stockholm, Caroline Inst., Dep. of Pharmacol.) GOEBEL. G 950

E. J. Boorman, C. G. Daubney und A. E. Martin, *Die Unterscheidung von synthetischem und natürlichem Phenol*. Zur analyt. Best. der Herkunft von Phenol dienen die charakterist. Verunreinigungen, die IR-spektroskop. best. werden. Bei der Dest. bei 1—1,5 mm u. Badtemp. von 58—60° gibt Phenol aus Benzolsulfonsäure (I) 0,3—10 g/kg Rückstand, der hauptsächlich aus *o*- u. *p*-Oxydiphenyl besteht. Phenol aus Chlorbenzol (II), sowie Teerphenol (III) geben nur geringen Rückstand. Bei der W.-Dampf-Dest. der alkal. Lsg. findet sich bei II *Diphenyläther*, bei III *Naphthalin* im Dest., das mit CCl_4 extrahiert u. IR-spektroskop. untersucht wird. (Analyst 72. 246—47. Juni 1947. London, Government Labor.)

R. MEIER. G 1060

T. B. B. Crawford, *Die quantitative Mikrotrennung von phenylarsiniger Säure, Phenylarsinsäure, arseniger Säure und Arsensäure in einfacher Lösung und im Horn*. Die Lsg. der As-haltigen Verb. (40—50 cm^3) im Scheidetrichter mit $18\text{N}\text{H}_2\text{SO}_4$ ansäuern, 5mal mit peroxydfreiem Ae. (je 60 cm^3) zur Entfernung der *phenylarsinigen Säure* (I) ausschütteln, aus vereinigten Ae.-Extrakten nach Zusatz von W. (30 cm^3) Ae. verjagen u. im Rückstand Gesamt-As bestimmen. Der As-Geh. entspricht dem I-Geh. der Originallösung. Nach I-Abtrennung Originalallg. zwecks Extraktion der *arsenigen Säure* (III) 2mal mit 0,4%ig. (Vol.-%) *Athandithiol*-(1.2) (II)-Lsg. in CCl_4 ausschütteln (je 20 cm^3), dann 3mal mit CCl_4 (je 20 cm^3), aus den vereinigten Auszügen nach Zusatz von W. (30 cm^3) CCl_4 verjagen u. im wss. Rückstand As bestimmen. Der As-Geh. entspricht dem III-Geh. der Lösung. Bevor die Red. der As(V)-Verbb. erfolgt, 1%ig. J_2 -Lsg. (1 cm^3) in absol. A. zusetzen, dann 2mal mit CCl_4 (je 20 cm^3) zur Entfernung von überschüssigem J_2 ausschütteln. Zur Red. 13%ig. farblose wss. KJ-Lsg. (1 cm^3) zusetzen, nach 45 Min. 5%ig. frische Na-Metabisulfatlsg., nach weiteren 15 Min. die Extraktionen mit Ae. u. mit II-Reagens- CCl_4 erneut durchführen, wobei die beiden As-Werte dem *Phenylarsinsäure* (IV)- u. *Arsensäure* (V)-Geh. der Ausgangslsg. entsprechen. Im Bereich von 5—70 γ As für jede Verb. beträgt der durchschnittliche Fehler $\leq 3 \gamma$ As. Der wss. Rückstand nach Abtrennung der As-Verbb. enthält nur noch Spuren As. Für die Unters. von Urindialysaten ist eine Abänderung der Meth. erforderlich, da die Verbb. mit As(V) IV u. V in der angesäuerten Lsg. mit Urinbestandteilen Ae.-lösl. Komplexe bilden. (Biochem. J. 41. 129—35. 1947. Edinburgh, Univ., Dep. of Biochem. and Pharmacol.)

K. MAIER. G 1380

F. G. Angell, *Einige auf Furan und seine Derivate anwendbare analytische Methoden*. Zur Best. von *Furan* (I) u. I-Derivv. wurden bereits bekannte Methoden (Oximierungsmeth. u. absorptiometr. Meth. für *Furfurol* (II), Bromierung mittels Pyridinsulfatdibromid nach ROSEN MUND u. KUENHAM, Bromierung mit naszierendem Brom) einer krit. Prüfung unterzogen. II kann durch wss. Oximierung bei Raumtemp. bestimmt werden; bei der Oximierung in der Wärme erleidet α -*Furfurylalkohol* (III) Ringöffnung unter Bldg. carbonylhaltiger Verbindungen. Geringe Mengen I können durch die rote Farbrk. mit Anilinacetat bestimmt werden. Zur Best. von I-Derivv. auf Grund der Doppelbindung ist Pyridinsulfatdibromid am besten geeignet; I, Sylan u. III können durch dieses Reagens bestimmt werden; II, *Furan- α -Carbonsäure* (IV) u. *Furan- α -carbonsäurenitril* werden dabei nur wenig bromiert. Angesäuertes KBr-KBrO_3 -Reagens findet beschränkte Anwendung als Bromierungsreagens für IV; bei II werden damit nur annähernd quantitative Ergebnisse erhalten. — *Best. von II durch Oximierung*: 0,5—0,7 g Probe läßt man mit 15 ml 5%ig. neutralisierter $\text{NH}_4\text{OH} \cdot \text{HCl}$ -Lsg. u. 15 ml CH_3OH 30 Min. bei Raumtemp. stehen u. titriert die frei gewordene HCl mit 0,5N NaOH gegen Methylgelb. Blindversuch. — *Colorimetr. Best. von II*: Die 0,2 bis 1,0 mg I enthaltende Probeslg. von $20 \pm 0,5^\circ$, die gegen Phenolphthalin neutralisiert

ist, wird mit 10 ml 10%ig. $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ -Lsg. versetzt, mit W. zu 70 ml verd., mit 25 ml einer 10%ig. Lsg. von Anilin in Eisessig versetzt u. zu 100 ml ergänzt. Nach $1\frac{1}{4}$ Std. Stehen im Dunkeln wird die Extinktion unter Verwendung eines 5461 Å-Filters bestimmt. Blindversuch. Die Farbe ist spezif. für I; sie wird von Aceton, III u. dessen Tetrahydroverb. nicht beeinflusst. — *Best. von I, III u. Sylvan.*: 20—35 mg Probe werden mit 50 ml Pyridinsulfatdibromidreagens (40 ml Eisessig + 16,3 ml Pyridin + 10,9 ml H_2SO_4 [D. 1,84] u. 3,2 ml Br_2 werden mit Eisessig zu 2 Litern verd.) in einem verschlossenen Gefäß 1 Std. im Dunkeln stehengelassen. Nach Zugabe von 15 ml 10%ig. KJ-Lsg. wird mit 0,1N $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Lsg. das frei gewordene J gegen Stärke titriert. Blindversuch. — Die *Best. von IV* durch nasierendes Brom erfolgt in methanol. Lsg. durch 5%ig. KBr-KBrO_3 -Lsg. + 5%ig. HCl bei Raumtemp. in 15 Minuten. (Analyst 72. 178—84. Mai 1947. Durham, Imperial Chem. Ind., Ltd., Billingham Div.) K. F. MÜLLER. G 3061

J. D. Hauschildt, T. L. Isaacs und W. B. Wallace, *Über die Bestimmung des Tryptophans*. Vff. vergleichen drei Methoden der Tryptophan(I)-Best. an sechs sehr reinen Proteinen. Die Methoden sind folgende: 1. Nach ECKERT (mit N-[1-Naphtyl]-äthylen-diamin; C. 1946. II. 1899). 2. Nach SHAW u. McFARLANE (mit Glyoxylsäure + H_2SO_4 ; C. 1939. I. 4233). 3. Die mikrobiol. nach McMAHAN u. SHELL (C. 1945. I. 460). Ergebnisse: ad 1.) Das sehr einfache Verf. liefert gut reproduzierbare, jedoch etwas niedrige I-Werte. ad 2.) Die Meth. liefert mit anderen Autoren gut übereinstimmende Werte. In manchen Proteinen ist I-Best. ohne vorausgehende Hydrolyse möglich. ad 3.) Ist die spezifischste I-Best.; verbraucht jedoch mehr Zeit als die chem. Verfahren. Ein weiterer Vorteil liegt in der Möglichkeit, kleinste Mengen zu analysieren. — Die Werte beziehen sich, in der oben angegebenen Reihenfolge der Methoden, auf die trockenen u. asche-freien Proteine in %: Casein (Vitamin-frei), 1.) $1,10 \pm 0,01$; 2.) $1,38 \pm 0,02$; 3.) $1,45 \pm 0,04$. Casein (krist.): 1.) $1,31 \pm 0,01$; 2.) $1,51 \pm 0,03$; 3.) $1,56 \pm 0,02$. Menschliches Serum-Albumin: 1.) $0,30 \pm 0,02$; 2.) —; 3.) $0,36 \pm 0,02$. Menschliches Serum- γ -Globulin: 1.) $2,27 \pm 0,01$; 2.) $2,86 \pm 0,02$; 3.) $2,95 \pm 0,04$. (J. biol. Chemistry 167. 331 bis 337. 1947. Berkeley, Calif., Res. Div., Cutter Labor.) NEHRING. G 3081

Ernst Vischer und Erwin Chargaff, *Trennung und Charakterisierung von Purinen in sehr kleinen Mengen von Nucleinsäurehydrolysaten*. Die Trennung der in Nucleinsäurehydrolysaten enthaltenen Purine (I) wurde durch eindimensionale Papierverteilungschromatographie erzielt u. die einzelnen I durch ihre UV-Absorptionsspektren identifiziert. Als Lösungsm. diente Chinolin-Collidin (3:1), gesätt. mit W.; die Lokalisierung erfolgte durch Besprühen mit 0,25 mol. $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ in 0,5N HNO_3 , waschen mit 0,5N HNO_3 u. W. u. Behandeln mit wss. Ammoniumsulfidlg., wobei schwarze Flecken von HgS die Lage von Guanin (II), Adenin (III) u. Xanthin (R_f 0,26, 0,39, 0,61) anzeigten. Bis zu 5 γ I waren noch nachweisbar. Zur Spktroskop. Unters. wurden unbehandelte Abschnitte des Adsorptionsstreifens mit Dampf zur Chinolinentfernung behandelt u. I mit nHCl extrahiert. Die II- u. III-Absorptionsmaxima lagen bei 249—250 u. 262,5—263 μ . (J. biol. Chemistry 168. 781—82. 1947. New York, Columbia Univ., Coll. of Physicians and Surgeons, Dep. of Biochem.) K. MAIER. G 3272

R. Vendrely, *Über die quantitative Bestimmung von Purinstickstoff in Größenordnungen von 10—40 γ . Anwendung auf Nucleinsäuren, Nucleoproteide, Gewebe, Mikroorganismen*. Vf. beschreibt ausführlich eine schon früher angewendete Meth. zur Best. kleinster Purinstickstoffmengen, die auf der geringen Löslichkeit der Cu-Verb. des Purins beruht. Sie mußte zu diesem Zweck verschiedentlich verändert werden, ist aber sehr genau u. zuverlässig. Die Substanz (Nucleinsäuren, Teile von Organen) wird zuerst durch nHCl hydrolysiert u. die so frei gewordenen Purine durch zweimalige Fällung in die Cu-Verb. übergeführt. Der N der so abgetrennten Purinbasen wird nach Ansäuern nach der Mikro-KJELDAHL-Meth. bestimmt. An einigen Beispielen prüft Vf. seine Bestimmungsmeth. u. gibt für verschied. Purinbasen Korrekturfaktoren an. (Biochim. biophysica Acta [Amsterdam] 1. 95—100. Jan. 1947. Bruxelles, Belgique, Univ. libre, Labor. de Morphol. exp. et de Physiol. cellulaire.) JÄGER. G 3272

G. F. Davidson, *Die Bestimmung von Methylenblau*. Vf. stellt durch Red. mit Chromosulfat die Leukobase her u. titriert diese mit Bichromat potentiometrisch. Eine volumetr. Fällung des Methylenblaus mit $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ gab dieselben Werte. Da das Absorptionsspektrum des Methylenblaus zwei Maxima enthält, gilt das BERSCHES Gesetz nicht exakt. Genügend genaue Ergebnisse erhält man mit Orangefilter. Das Methylenblau wird zweckmäßig bei 105° mindestens 4 Std. getrocknet. (J. Textile Inst. 38. T 408—418. Dez. 1947.) MOLL. G 3292

H. Barnes, *Die Bestimmung von Mikromengen einiger Phenarsazinderivate*. Die Phenarsazinverb. werden von konz. HNO_3 nitriert u. geben mit NaOH-Citronensäure in wss. Aceton eine tiefrote Farbe. Die Konz. wird photometr. bestimmt. Es lassen

sich noch ungefähr 5% Phenarsazinchlorid bestimmen. (Analyst 72. 241—44. Juni 1947. Millport, Scotland, Marine Station.)

R. MEIER. G 3292

Jakob Blom und Carl Olof Rosted, *Zur Bestimmung von reduzierenden Zuckern durch Titration mit der Zuckerlösung*. Vff. beschreiben eine Schnellmeth. zur Best. von reduzierenden Zuckern durch Titration mit der Zuckerlösung. Zur Rk. wird eine Mischung verwendet, welche die niedrigste hydrolyt. oder oxydative Spaltung der glucosid. Bindungen bei Oligo- u. Polysacchariden bewirkt. Das Rk.-Gemisch enthält Cu^{2+} , Tartrat u. $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ in einer Carbonatpufferlsg.; das p_{H} ist ungefähr 10,4. Cu^+ gebildet aus der Rk. von Cu^{2+} u. dem Zucker, wird unter diesen Bedingungen als beinahe weißes Na-Kupferferrocyanid gefällt, welches aber nicht die Beobachtung der Entfärbung des als Indicator benutzten Methylenblaus beeinträchtigt. (Acta chem. scand. 1. 382—87. 1947.)

SCHAMBACH. G 3400

Jakob Blom und Carl Olof Rosted, *Über die Bestimmung von reduzierenden Zuckern*. (Vgl. C. 1949. E. 808 u. vorst. Ref.) Vff. berichten über die gebräuchlichsten Methoden zur Best. red. Zucker u. entwickeln ein neues Verf., das bes. für Serienunters. geeignet ist. Die Best. von Aldosen mittels Jod nach $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 + \text{J}_2 + 3\text{OH}^- \rightarrow \text{C}_6\text{H}_{11}\text{O}_7^- + 2\text{J}^- + 2\text{H}_2\text{O}$ führt zu reproduzierbaren Ergebnissen, wenn man eine Pufferlsg. von p_{H} 10,2 verwendet (Gemisch von Na_2CO_3 u. NaHCO_3 [42,4 u. 8,4 g/Liter]). Zur Durchführung vermischt man die Zucker-Lsg. (0,35 mmol.) mit Jod-Lsg., Puffer-Lsg. u. W. u. setzt sie unter Schütteln dem direkten Sonnenlicht aus. Nach 30 Min. erfolgt Zugabe von H_2SO_4 , der Jodüberschuß wird mit $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ (Stärke als Indicator) zurücktitriert (1 ml 0,1nJod = 9,005 mg Monosaccharid). Diese Meth. ist nur auf reine Zuckerlsgg. (Glucose (I), Maltose (II), Galactose, Lactose, Dextrine) anwendbar, da Jod auch mit vielen anderen organ. Substanzen reagiert. Die Rk. hängt vom p_{H} der Lsg. ab u. verläuft unter Bldg. von HJO, die die CHO-Gruppen der Zucker nach $\text{R}\cdot\text{CHO} + \text{HJO} + 2\text{OH}^- \rightarrow \text{R}\cdot\text{COO}^- + \text{J}^- + 2\text{H}_2\text{O}$ oxydiert. Der OH^- -Verbrauch erklärt die p_{H} -Abhängigkeit. Die Best. von Zuckern mittels Ferricyanid (III), das zu Ferrocyanid red. wird, führt oft zu schwanken den Werten. Zur Durchführung versetzt man die Zuckerlsg. mit 0,1 mol. $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ u. 0,5 mol./Liter Na_2CO_3 - NaHCO_3 -Gemisch, erhitzt auf sd. W.-Bad u. fügt nach dem Abkühlen 0,5 mol. KJ, 0,25 mol. $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ u. H_2SO_4 hinzu u. titriert das durch nicht umgesetztes III abgeschiedene Jod mit Thiosulfat zurück. Die Rk. ist vom p_{H} u. der Erhitzungsdauer abhängig. Bei I u. II erhält man mit der Erhitzungsdauer u. der [H]-Konz. steigende Red.-Werte, eine Konstanz derselben ist nur schwer zu erreichen. Auch mit Cu-Tartrat werden im allg. gut reproduzierbare Ergebnisse erhalten. Die Best. wird in Na_2CO_3 - NaHCO_3 -Puffergemisch (1:1) bei p_{H} 9,9 u. 45 Min. Erhitzen mit einem Überschuß an FEHLING-Lsg. durchgeführt. Mit frisch bereiteten Lsgg. treten jedoch nicht erklärbare Abweichungen (bis zu 2%) auf, die vielleicht auf den hohen Geh. an organ. Stoffen in dem Reagens zurückzuführen sind. Das neue Verf. beruht auf Red. von komplexem K-Cu-Carbonat (IV). Die Zucker-Lsg. wird auf sd. W.-Bad mit einem IV-Überschuß ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$: 0,167 mol./Liter, K_2CO_3 : 0,167; [bzw. KHCO_3 - K_2CO_3 je 1,67]) erhitzt, wobei eine Ausfällung von Cu_2O erfolgt. Der Cu^{2+} -Überschuß wird jodometr. ermittelt. Das Reagens besitzt einen konstanten p_{H} -Wert (9,9) u. ein hohes Pufferungsvermögen. Erhitzungszeit: 45 Min., Fehler der Best.: $\pm 0,8\%$. Der Vgl. vorst. Methoden untereinander zeigt, daß die mit Cu-Verbb. arbeitenden Verf. die besseren sind, da das Syst. $\text{Cu}^+ \rightleftharpoons \text{Cu}^{2+}$ ein bes. niedriges Redoxpotential ($+0,01\text{V}$) ($[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-} \rightleftharpoons [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$: $+0,49\text{V}$; $\text{J}_2 \rightleftharpoons 2\text{J}^-$: $+0,57\text{V}$) besitzt. Auch Bestimmungen, die bei niedrigsten p_{H} -Werten durchführbar sind, geben genauere Resultate, da Glucosidbindungen leicht hydrolysierbar sind. — Versuche: Glucose, $[\alpha]_{\text{D}}^{20}$ 53,0°; Saccharose, $[\alpha]_{\text{D}}^{20}$ 66,42°; Maltosehydrat, $[\alpha]_{\text{D}}^{20}$ 129,8°; Lactosehydrat, $[\alpha]_{\text{D}}^{20}$ 52,59°; Galactose, $[\alpha]_{\text{D}}^{20}$ 80,3°. (Acta chem. scand. 1. 32—53. 1947. Copenhagen, Tuborg Breweries, Labor.)

FAHRNLAENDER. G 3400

J. De Clerck, A. Descamps und E. Vandermeersch, *Colorimetrische Methode zur Bestimmung von Tannin*. Das Verf. beruht auf der Braunviolett-Färbung des Tannins durch FeCl_3 bei p_{H} 10. Ausführung: 10 cm^3 der zu analysierenden Lsg. werden tropfenweise mit 15%ig. Na_2CO_3 -Lsg. versetzt, bis 1 Tropfen der alkal. Lsg. mit 1 Tropfen Thymolphthalein (0,1%ig. in 60%ig. A.) eine tiefblaue Färbung zeigt (Kompensationslsg., I). Weitere 10 cm^3 Analysenslg. werden mit derselben Menge 15%ig. Na_2CO_3 -Lsg. wie Lsg. I u. mit 0,5 cm^3 1%ig. FeCl_3 -Lsg. ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) versetzt (Lsg. II). Zum Vgl. dient eine Lsg. von Tannin (100 mg/Liter), die mit 2—3 Tropfen der Na_2CO_3 -Lsg. auf p_{H} 10 gebracht u. mit 0,5 cm^3 der FeCl_3 -Lsg. versetzt wird (Lsg. III). Die Best. erfolgt im HELIGE-Komparator, wo Lsgg. I u. III auf der einen, Lsg. II u. dest. W. auf der anderen Seite des Komparators zu stehen kommen. Farbgleichheit wird erreicht durch Zugabe von dest. W. zu Lsg. III, die fast immer stärker gefärbt ist. Berechnung erfolgt unter Berücksichtigung der Verdünnung u. Reagentienzugabe. Fehler des Verf. 3%,

Erfassungsgrenze 5—10 mg/Liter. (Bull. Assoc. anciens Étudiants Brasserie Univ. Louvain 43. 68—76. Aug. 1947.) GRAU. G 3950

T. Vályi-Nagy, Beiträge zur colorimetrischen Bestimmung der Pentosen, Nucleoside und Nucleotide. Arabinose (I), Xylose (II) u. Ribose (III) wurden mit der von BARRENSCHEEN modifizierten BIALSchen Rk. geprüft. Bei einer Rk.-Zeit von 10 Min. u. einer Temp. von 100° reagiert I am langsamsten, dann folgen II u. III. Die Farbunterschiede sind durch Strukturunterschiede der 3 Pentosen bedingt. Die Extinktionskurven von I—III werden prakt. gleich, wenn die Rk.-Zeit 30 Min. u. die Temp. 104° betragen. Von den Nucleosiden ergibt das geprüfte Adenosin eine Extinktionskurve, die der von III entspricht. Bei den Nucleotiden wird die furfurolbildende Ringschließung von der in Esterbindung anwesenden Phosphorsäure u. deren Lage im Mol. beeinflusst. Diese Beeinflussung findet im Fall der Hefeadenylsäure im Sinne einer Hemmung, im Fall der Muskeladenylsäure u. Adenosinriphosphorsäure im Sinne einer katalyt. Förderung statt. Wegen der verhältnismäßig schweren Löslichkeit des Komplexes Orcin-Cu-Furfuröl ist die Meth. nur für Pentosekonz. von 5—50 γ /ml bzw. für die entsprechenden Konz. von Nucleosiden oder Nucleotiden geeignet. Mit Hilfe der modifizierten BIALSchen Rk. ist es möglich, Glucuronsäure u. die den Organismus verlassenden biolog. oder toxikolog. wichtigen Glucuronate (Pregnandiol-, Menthol-) zu bestimmen. Ausführung der Rk.: 1) Modifizierte BIALSche Lsg.: 0,2 g Orcin wird mit 10 ml einer $\frac{1}{2500}$ mol. Lsg. von $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ in konz. HCl versetzt u. mit konz. HCl auf 100 ml aufgefüllt. Haltbarkeit: 6 Stunden. 2) Gleiche Voll. Reagens u. zu bestimmender Lsg. (mit einem 10—50 γ Pentose/ml entsprechendem Geh.) werden in einem verschlossenen Rohr 30 Min. auf 104° erwärmt; nach dem Abkühlen wird die Extinktion mit dem LEIFO-Photometer unter Verwendung des Filters Nr. 620 bestimmt. (Z. Vitamin-, Hormon- u. Fermentforsch. [Wien] 1. 279—88. 20/12. 1947. Wien, Univ., Inst. für med. Chemie.) K. F. MÜLLER. G 3950

L. Massart und J. Hoste, Die photometrische Bestimmung der Purin- und Pyrimidin-Nucleosiden mit Hilfe der Orcinreaktion. Die Meth. von BARRENSCHEEN u. PEHAM, eine Modifikation der Rk. von BIAL, zur Best. der Nucleoside wird beschrieben. Sie ist durch große Empfindlichkeit ausgezeichnet, wodurch eine quantitative Best. dieser Verb. auf colorimetr. oder photometr. Wege ermöglicht wird. Vff. stellen sich die spezielle Aufgabe, die Pyrimidin-Nucleoside in Ggw. der Purin-Nucleoside quantitativ zu bestimmen u. beschreiben genau die Analysenmeth., wodurch es evtl. möglich ist, diese Verb. in Extrakten aus Organen quantitativ festzustellen. (Biochim. biophysica Acta [Amsterdam] 1. 83—86. Jan. 1947. Gand, Belgique, Univ., École Vét., Labor. de Chim. physiol. et Labor. de la Fond. Van der Stricht.) JÄGER. G 3950

D. P. Grettie, Analytische Bestimmung von basischen Gruppen in Aminosäuren und Proteinen. Vff. gibt folgende Meth. zur Best. von Aminosäuren (ausgenommen Arginin u. Histidin) oder von Proteinen an, die einige Vorzüge vor der Meth. von SORENSSEN, bes. in Hinblick auf Prolin u. Oxyprolin, besitzt. Die Probe (0,2 g Aminosäure oder 2 g Protein) werden bei Zimmertemp. in 100 ml einer 0,05N $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ -Lsg., die mit $\text{Ca}(\text{OH})_2$ gesätt. ist, gelöst, u. ein Überschuß von 0,5 g festem $\text{Ca}(\text{OH})_2$ zugefügt. Die Mischung wird 2 Std. lebhaft geschüttelt, filtriert u., um die Absorption von CO_2 zu vermeiden, vor Luftzutritt geschützt. Ein aliquoter Teil wird mit 0,05NHCl titriert. In gleicher Weise wird eine aminosäure- oder proteinfreie Probelsg. hergestellt u. titriert. Die Differenz zwischen beiden liefert die Anzahl der bas. Gruppen in der 1. Probe. Die Ergebnisse werden in % bas. N ausgedrückt. Die Resultate mit reiner Aminosäure sind auf 1,5% genau. — Die Best. der Säuregruppen geschieht am besten mit Pikrinsäure. (Science [New York] 106. 277. 19/9. 1947. Chicago, Swift u. Co., Res. Labors.) PETTERS. G 4070

Felix Hauowitz und Sevket Tekman, Farbreaktionen von nativem und denaturiertem Eiweiß. Bekanntlich ist die Farbkr. (I) mit Na-Nitroprussiat von nativem Eiweiß (II) schwächer als die von denaturiertem Eiweiß (III). Vff. untersuchten, ob auch andere I auf Proteine nach Denaturierung verstärkt sind. Bei allen geprüften Proteinen (Ovalbumin, Serumalbumin, Serumglobulin u. Lactoglobulin) war die I mit Diazobenzolsulfonsäure u. mit FOLIN's Phenolreagens bei II schwächer als bei III, was auf die ster. Hinderung der reaktionsfähigen Gruppen durch die gefalteten Peptidketten von II zurückgeführt wird. Die Biuret-I, die Arginin-I (SAGAKUCHI) u. die Tryptophan-I (VOISINER) zeigten keine Unterschiede, da hierbei immer eine Alkalidenaturierung eintritt. (Biochim. biophysica Acta [Amsterdam] 1. 484—86. Dezember 1947. Istanbul, Univ.) v. PECHMANN. G 4070

R. Conden, A. H. Gordon und A. J. P. Martin, Die Identifikation von niederen Peptiden in komplexen Mischungen. (Vgl. C. 1946. II. 2346. 2385.) Nach Ionophorese von Proteinteilhydrolysaten in Silicagel wurden die Peptide (I) von Acetationen durch

Dampfdest. bei red. Druck nach Zugabe von etwas H_2SO_4 befreit u. die Lsg. mit Hilfe einer Entsalzungsapp., die beschrieben wird, entsalzt. (Elektrolyseprinzip; Anode: Graphit in $0,1nH_2SO_4$ durch eine Membran von der I-Lsg. getrennt. Kathode: Hg, das durch eine W.-Pumpe erneuert u. ausgewaschen wird.) — Durch Anwendung der papierchromatograph. Meth. wurden die einzelnen I voneinander getrennt. In einem Parallelvers. wurde die Lage der I auf dem Papier durch Rk. mit Ninhydrin festgestellt u. im Hauptvers. diese Stellen dann herausgeschnitten u. eluiert. Die Eluate wurden als Tropfen auf einem „Polythen“-Streifen mit $6n HCl$ hydrolysiert u. die *Aminosäuren* (II) chromatograph. bestimmt. Durch Behandlung mit NO_2 - u. $NOCl$ -Gasen vor der Säurehydrolyse gelang es, die endständige II des I mit der freien NH_2 -Gruppe zu desaminieren u. so zu bestimmen. Diese II fehlt dann auf dem Vergleichschromatogramm. — Einige techn. Angaben zur angewandten Analysenmeth. u. die R_F -Werte einer Reihe von *Di-* u. *Tripeptiden* bei Verwendung verschied. Lösungsmm. werden mitgeteilt. (Biochem. J. 41. 590—96. 1947. Leeds, Torridon, Headingley, Wool Res. Assoc.)
v. PECHMANN. G 4070

A. Polson, V. M. Mosley und Ralph W. G. Wyckoff, *Die quantitative Chromatographie eines Seidenhydrolysats*. Es werden zunächst die Grundlagen eines Verf. beschrieben, mit dem es gelingt, die Aminosäureanteile von Proteinhydrolysaten auf chromatograph. Wege quantitativ zu ermitteln. Es wird mit Filtrierpapier nach CONSDEN, GORDON u. MARTIN (C. 1946. II. 2385) gearbeitet. Dies Verf. beruht darauf, daß ein auf einen Filtrierpapierstreifen gebracht kleiner Hydrolysatteil durch ein mit W. gesätt. Lösungsm. ausgelaugt wird, während das Papier in einer Atmosphäre aufgehängt ist, die sowohl mit dem Dampf von W. als auch mit den Dämpfen des Lösungsm. gesätt. ist. Unter derartigen Bedingungen sind die Geschwindigkeiten der Molekülbewegungen so groß, daß bereits nach wenigen Tagen eine Auftrennung der Komponenten in Banden oder mehr oder weniger isolierten Stellen auf dem Papier erfolgt ist. Da die Wanderungsgeschwindigkeit auf einem inerten Material wie Papier hauptsächlich durch die Verteilungskoeff. der Substanzen zwischen den Lösungsmitteln bestimmt wird, erlaubt die Kenntnis dieser Koeff. die Erkennung der Aminosäuren auf dem Chromatogramm. Für quantitative Best. ist es erforderlich, einige Vergleichsanalysen mit bekannten Aminosäuregemischen anzusetzen u. Art u. Ausmaß auf gleichem Wege erhaltener Chromatogramme damit zu vergleichen. Quantitative Analysen können erfolgen, indem Papierteilchen ausgeschnitten, extrahiert u. mit MikroKJELDAHL-Verf. analysiert werden. Es kann auch colorimetr. Aminosäurebest. mit Ninhydrin erfolgen, nach dem Extrahieren oder aber auch durch direkte Farbentw. auf dem Chromatogramm bei Vgl. mit bekanntem Gemisch. Gute Ergebnisse sollen ferner erhalten werden können, wenn das Hydrolysat in einer Reihe von Verdünnungen auf das Filtrierpapier aufgetropft wird, bei gleichzeitiger Verwendung von bekannten Zuss. an Vergleichsgemischen, die ebenfalls in Verdünnungen aufgetropft werden. In diesem Fall erfolgt die Entw. der Ninhydrinrk. direkt auf dem Papierstreifen, u. der unbekannte Anteil einer Aminosäure kann ermittelt werden durch Vgl. u. Ausfindigmachung von Stellen gleicher Farbintensität („spot-dilution“-Technik genannt). Für ein Hydrolysat aus Seide sind die Prozentwerte im Vgl. mit bekannten Gemischen u. älteren Literaturangaben angegeben. (Science [New York] 105. 603—04. 6/6. 1947. Onderstepoort Veterinary Res. Labor., South Africa; Bethesda, Md., Nat. Inst. of Health.)
HEYNS. G 4070

c) Bestandteile von Pflanzen und Tieren.

William S. Benninghoff, *Die Anwendung von Trinatriumphosphat bei Herbariummaterial und Mikrofossilien im Torf*. Blätter u. ein Zweig von getrocknetem *Viburnum acerifolium* L. erhielten in 25 cm^3 nach 2 Std. bei 60° das Aussehen von Frische, nahezu natürliche Elastizität u. Turgor des frischen Materials, so daß sich auch Freihandschnitte herstellen ließen. Die grüne Farbe der Blätter verändert sich etwas ins Bräunliche, bes. bei längerer Behandlung. Auch die Mikrofossilien des Torfs lassen sich gut in einer $0,25\text{—}0,5\%$ ig. Lsg. in 15 cm^3 -Zentrifugengläsern herauslösen. Pollen, Sporen, Hyphen u. Trichome werden nahezu in den gleichen Zustand gebracht wie zu Lebzeiten. Diatomeen, Chitin der Insekten, Crustaceen, Plankton eignen sich gut für diese Behandlung. (Science [New York] 106. 325—26. 3/10. 1947.)
KANITZ. 5661

A. M. Mattson, C. O. Jensen und R. A. Dutcher, *Triphenyltetrazoliumchlorid als Farbstoff für lebende Gewebe*. Verwendetes Unters.-Material (u. a. Fruchtgewebe, Hefen, Bullensperma) zeigte optimale Anfärbung (Formazan) bei $pH\ 6,9$. (Science [New York] 106. 294—95. 26/9. 1947. Pennsylvania State Coll., Dep. Agric. and Biol. Chem.)
RITTER. 5661

J. Tinel, *Technik der Silberimprägnierung von Nervenfasern in Paraffinschnitten*. Je nach der Art der Organe werden die Schnitte in mehr oder weniger saurer Formol-Lsg. fixiert u. in gleichfalls im p_H je nach der zu untersuchenden Gewebeart selektiv mittels HNO_3 abgestimmter $AgNO_3$ -Lsg. imprägniert u. mit nochmaliger kurzer Formol-u. ammoniakal. $AgNO_3$ -Behandlung „entwickelt“, wobei zur Erzielung eines weicheren, gleichmäßigeren u. nuancierteren Bildes ein leichter Pyridinzusatz zur ammoniakal. Silberkomplexsalzlg. empfehlenswert ist. (C. R. Séances Soc. Biol. Filiales 141. 698—700. Juli 1947.)

GERDA SCHULZE. 5661

K. Höfler und **A. Stiegler**, *Kresylechtviolett als Vitalfarbstoff*. Die Fähigkeit zu metachromat. Färbung läßt *Kresylechtviolett* (I) auch bei der Vitalfärbung pflanzlicher Zellen als aufschlußreiches Reagens erscheinen. Es konnten hier 3 verschiedenartige, physikal.-chem. einigermaßen verständliche Wirkungsweisen aufgedeckt werden (bei geeigneten p_H -Bedingungen): 1. cyclamenfarbige, rosa Adsorptionsfärbung (ungesätt. Rot mit Blaustich), 2. tiefere violettblaue Färbung toter Plasmateile (chem. Festlegung an lipide Plasmaphasen), 3. reinblaue Färbung der Zellsäfte in lebenden Protoplasten. Interessante Mannigfaltigkeiten zeigen mit I gefärbte Pflanzenhaare. Zahlreiche Einzelheiten im Original. (Mikroskopie [Wien] 2. 250—58. 1947.)

J. KEIL. 5662

Samuel P. Asper jr., **Otto Schales** und **Selma S. Schales**, *Die Bedeutung der p_H -Kontrolle bei der Schales- und Schales-Methode der Chloridbestimmung*. Bei der *Chlorid* (I)-Best. in biol. Fl. nach SCHALES u. SCHALES mit niedrigerem I-Geh. u. hoher Alkalität wurde die Meth. abgeändert: Wenn bei Zugabe des Diphenylcarbazonindicators sich eine rosa Färbung entwickelt oder der erste Tropfen $Hg(NO_3)_2$ -Lsg. eine lavendelfarbene Tönung erzeugt, wird tropfenweise ($0,02\text{ cm}^3$) verd. (ca. 1n) HNO_3 bis zum Verschwinden der Farbe zugesetzt, wobei ein p_H -Wert von ca. 6 erreicht u. die Titration bis zu einem ausreichend scharfen Endpunkt durchführbar ist. Ein HNO_3 -Überschuß muß vermieden werden. (J. biol. Chemistry 168. 779—80. 1947. Boston, City Hosp., 2nd and 4th Med. Services, Thorndike Mem. Labor., and Harvard Med. School, Dep. of Med.; New Orleans, Alton Ochsner Med. Found., Chem. Res. Labor.)

K. MAIER. 5664

A. J. Woiwod, *Die Eisenbestimmung in biologischem Material*. Probe wird trocken verascht, das Fe mit $(NH_4)_2S$ -Lsg. niedergeschlagen u. das FeS in Ggw. von α - α' -Dipyridyl in Säure gelöst. Die rote Farbe der Lsg. wird im Absorptiometer gemessen. Das FeS wird nicht von der Aschenlg. getrennt u. alle Rkk. werden im Tiegel selbst ausgeführt. Vor der Veraschung empfiehlt sich Abrauchen mit H_2SO_4 . Die Meth. ist bes. geeignet für Material von hohem P:Fe-Verhältnis (z. B. Proteinhydrolysate u. Kuhmilch) u. anwendbar im Gebiet von $0,5$ — $10\ \gamma\ Fe/cm^3$. (Biochem. J. 41. 39—41. 1947. Beckenham, Kent, Wellcome Physiol. Res. Labors.)

MARSSON. 5664

Elizabeth M. Gates und **Gordon H. Ellis**, *Eine mikrocolorimetrische Methode zur Bestimmung von Mangan in biologischem Material mittels 4,4'-Tetramethyldiaminotriphenylmethan*. Beschreibung einer colorimetr. Meth. zur Mn-Best. durch Messung der Gelbfärbung, die nach Perjodatoxydation von Mn zu Permanganat durch dessen Rk. mit 4,4'-Tetramethyldiaminotriphenylmethan (I) entsteht. Die Ergebnisse stimmen mit den nach der Perjodat-Meth. (vgl. PEECH, C. 1942. II. 333) erhaltenen überein. Zugewetztes Mn wird zu 90 — 112% wiedergefunden. Die Meth. eignet sich zur Best. von $0,02$ — $0,5\ \gamma\ Mn/10\text{ cm}^3$ Lsg. u. liefert reproduzierbare Werte. Die Proben werden, evtl. nach vorangegangenen Trocknen bei 600° 18 Std. verascht, die Asche in redestill. HNO_3 (1:1) gelöst u. erneut verascht (u. U. Wiederholung). Asche in möglichst wenig HNO_3 — H_3PO_4 -Mischung (II) ($600\text{ cm}^3\ nHNO_3$ [redestilliert] + $75\text{ cm}^3\ 85\%$ ig. H_2PO_4) zu 1 Liter mit redest. W. lösen) warm lösen, einen $0,05$ — $0,5\ \gamma\ Mn$ enthaltenden Teil der Lsg. auf 10 cm^3 mit II bringen, $50\text{ mg}\ NaJO_4$ zugeben, $1,5$ Std. im sd. W.-Bad erhitzen, je 3 cm^3 in 2 Küvetten geben, 10 Min. auf $80 \pm 1,0^\circ$ erwärmen, zu einer Füllung 3 Tropfen I-Lsg. ($0,1\%$ ig. in 5 Gewichts-%ig. H_2PO_4) zusetzen, 5 Sek. schütteln u. anschließend den minimalen Galvanometerausschlag (maximale Absorption im Verlauf der nächsten Min. im Spektrophotometer (CORNING-Filter Nr. 5113, 3387, 3962) ermitteln. Standard-Mn-Lsg. ($0,144\text{ g}\ KMnO_4$ in ca. 100 cm^3 redest. W. mit SO_2 reduzieren, SO_2 durch Kochen entfernen u. auf 1 Liter verdünnen; $1\text{ cm}^3 = 0,05\text{ mg}\ Mn$) u. Blindproben werden gleichzeitig mitgeführt. CrO_3 , NH_4 -Vanadat, Cerammoniumsulfat u. Cersulfat geben ebenfalls eine Gelbfärbung. Cl^- -Ion stört u. muß durch Abdampfen mit HNO_3 (1:1) entfernt werden. (J. biol. Chemistry 168. 537—44. 1947. Ithaca, N. Y., U. S. Dep. of Agric., Agric. Res. Administration, U. S. Plant, Soil and Nutrition Labor.)

K. MAIER. 5664

Jean Politis, *Neues Verfahren zur mikrochemischen Lokalisation von Chlorogensäure und Tanninen in Pflanzen*. Zur Identifizierung der Chlorogensäure in Pflanzen wird

die Tatsache benutzt, daß sich eine alkal. Lsg. bei Ggw. von Luft-O₂ in NH₃-Dämpfen grün färbt. In Präpp., die gleichzeitig Chlorophyll enthalten, wodurch die genannte Grünfärbung oft verdeckt wird, gibt man anschließend einige Tropfen H₂SO₄ zu, worauf sich das grüne Pigment der Chlorogensäure rotviolett färbt. Die Rk. kann auch so ausgeführt werden, daß man kleingeschnittene Pflanzenteile 10—20 Std. mit einer NH₃-Lsg. 1:5 stehen läßt; bei Ggw. von Chlorogensäure färbt sich diese grün, sind nur Flavonderiv. vorhanden, so wird sie gelb, u. durch Tannine braungefärbt. (C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 225. 954—56. 17/11. 1947.) KALIX. 5666

Luigi Marimpietri und Ada Gisondi, Über die Bestimmung von Ascorbinsäure, Dehydroascorbinsäure, reduziertem und oxydiertem Glutathion in Pflanzen in Gegenwart von Nitraten. In Ggw. von Nitraten kann weder das gesamte Glutathion (I) noch Dehydroascorbinsäure (II), sondern nur red. I u. Ascorbinsäure bestimmt werden (Cd-Lactat-Meth. nach BINET u. WELLER bzw. Meth. von OTT), auch wenn zur Reinhaltung der Lsgg. 5%ig. Metaphosphorsäure anstatt der störenden Trichloressigsäure verwendet wird. Man kann daher auch die Summen nicht bestimmen u. die Differenzwerte nicht in üblicher Weise berechnen, wenn (mittels Diphenylamin + H₂SO₄) NO₃⁻ nachgewiesen wird. (Ric. sci. Ricostruzione 17. 2046—47. Dez. 1947. Roma, Staz. Chim.-Agr. speriment.) R. K. MÜLLER. 5666

d) Medizinische und toxikologische Analyse.

Henri-Pierre Faure, Fluoreszenzmikroskopie in gewöhnlichem Licht. Um die für die UV-Fluoreszenzmikroskopie erforderliche Spezialapp. zu ersparen, empfiehlt Vf., das Präp. mit einem „Fluorochrom“ zu behandeln u. dadurch in gewöhnlichem Licht Effekte zu erzielen, die den bei UV-Beleuchtung auftretenden Fluoreszenzerscheinungen ähnlich sind. Eine 0,025%ig. wss. Lsg. von *Trypajlavin* eignet sich z. B. zur Unters. von Speichel, patholog. Exsudaten, Harnsedimenten u. Stuhlgang. Das Präp. wird mit A. fixiert, bei 37° getrocknet, 5 Min. in der Farbstofflsg. gebadet, schnell gewaschen, getrocknet u. im Dunkelfeld betrachtet. Eine 1%ig. alkoh. Lsg. von *Mercuriochrom* läßt sich bes. zur Blutunters. verwenden. Die Meth. eignet sich zur bakteriolog. Tuberkulose-Diagnose im Speichel. (C. R. Séances Soc. Biol. Filiales 141. 1219—20. Dez. 1947.) FORCHE. 5725

Donald D. van Slyke und Alma Hiller, Die Anwendung der jodometrischen Chloridtitration von Sendroy auf eiweißhaltige Flüssigkeiten. Die jodometr. Chloridbestimmungsmeth. von SENDROY (C. 1938. I. 2762), die auf der Titration des durch die Rk. AgJO₃ + Cl⁻ ⇌ JO₃⁻ + AgCl gebildeten JO₃⁻ beruht, wird zur Anwendung auf die Cl⁻-Best. in eiweißhaltigen Fil. (Plasma, Urin, Milch, Magensaft) durch Zusatz eines sauren Eiweißfällungsmittels vereinfacht. Durch Zugabe von H₃PO₄-Pikrinsäure oder Phosphorwolframsäure findet gleichzeitig mit der AgJO₃-Rk. auch die Eiweißausfällung statt, so daß die gesamte Best., einschließlich der Entfernung des Nd. u. der Titration des Filtrats, nur ca. 6 Min. dauert. Zur Herst. des Plasmas für die Chloridbest. ist es vorteilhaft, Heparin oder K-Oxalat (1—2 mg/cm³ Blut) als koagulationsverhindernde Mittel zuzusetzen. NH₄-Oxalat u. Na-Citrat sind hierfür weniger geeignet, da jedes pro cm³ Blut zugesetzte mg die Plasmachloridkonz. um ca. 1% verringert, während der Einfl. von K-Oxalat nur ca. 1/5 davon beträgt. Ausführungsbeispiel für 1 cm³ Plasma: 1 cm³ Plasma wird in einem 50 cm³-Zentrifugenröhrchen mit 25 cm³ einer Lsg. von 6 g Na₂WO₄ · 2H₂O in 1 Liter 0,15 mol. H₃PO₄ versetzt, 0,3 g AgJO₃ zugegeben u. nach 40 Sek. langem heftigen Schütteln 1 Min. zentrifugiert. 10 cm³ der überstehenden Lsg. oder des Filtrats werden mit 1 g KJ versetzt u. das entstandene J wird sofort mit 0,02303nNa₂S₂O₃-Lsg. auf eine schwachgelbe Färbung titriert. Nach Zugabe von 2 Tropfen Stärkelsg. titriert man zu Ende. Weitere Ausführungsbeispiele zur Best. in 0,2 u. 0,04 cm³ Plasma, in FOLIN-WU- u. SOMOGYI-Filtraten, Urin, Magensaft u. Milch. — Die Löslichkeiten von AgJO₃ in W. u. in 0,15 mol. H₃PO₄ wurden in einem Temperaturbereich von 19—36° bestimmt. (J. biol. Chemistry 167. 107—24. 1947.) K. F. MÜLLER. 5725

Basil Soyenkoff, Eine Mikromethode zur Phosphatbestimmung. Die angegebene Meth. beruht auf der Farbänderung einer *Chinaldinrot (2-p-Dimethylaminostyrylchinolinäthojodid)* (I)-Lsg. durch Bldg. eines unlösl. Farbstoff-Phosphomolybdatkomplexes, der suspendiert bleibt. Sie ist 2mal so empfindlich wie die Stannochloridmeth. von BODANSKY u. 15mal empfindlicher als die von FISKE-SUBBAROW u. zur Best. von anorgan. Phosphat in verkalkten Geweben (Dentin, Knochen) u. Serumfiltraten innerhalb eines Konzentrationsbereichs von 0,02—0,2 mg P/Liter Fl.-Reagenzmischung geeignet. Blutserum wird mit 9 Voll. 0,55nCCl₃COOH enteiweißt u. das Filtrat 10fach verdünnt. Als Phosphatstandard für kalzifizierte Gewebe dienen Verdünnungen (0,3 u. 0,5 mg P/Liter) einer Stammlsg. von 0,4390 g KH₂PO₄ + 10 cm³ 10nH₂SO₄ im Liter

(100 mg P/Liter), für Serum Verdünnungen (0,2 u. 0,4 mg P/Liter) der Stammslg. + 90 cm³ 0,55nCCl₂COOH + 0,5 g wasserfreies Na₂CO₃ im Liter. 2 Voll. Lsg. (oder Standard) u. 2 Voll. Farbstofflg. (50 mg I + 25 mg bestes Gummi arabicum als Lösungsvermittler in 500 cm³ W. heiß gelöst) werden gemischt, dann wird 1 Vol. Molybdat-Sulfat (8,85 g Ammoniummolybdat [81,4% MoO₃] + 250 cm³ 10nH₂SO₄ auf 1 Liter verdünnen) unter ständigem Rühren innerhalb ca. 40 Sek. zugegeben u. nach 10 Min. Stehen die Absorption spektrophotometr. (Durchlässigkeitsmaximum des Filters 540 m μ) ermittelt. Die Farbintensität ist stark p_H-abhängig, Proteine u. Peptone verzögern u. schwächen die Entw. der Färbung. Die Haltbarkeit der I.-Lsg. kann durch Ersatz von Gummi arabicum durch eine 1%ig. wss. Tween 20-Lsg. (Polyoxyalkylenderiv. von Sorbitanmonolaurat) erhöht werden. (J. biol. Chemistry 168. 447—57. 1947. New York, Univ., Coll. of Dentistry, Dep. of Chem.)

K. MAIER. 5725

Richard R. Overman und A. K. Davis, *Die Anwendung der Flammenphotometrie bei Natrium- und Kaliumbestimmungen in biologischen Flüssigkeiten*. Beschreibung rasch ausführbarer Verff. zur flammenphotometr. Best. von Na u. K in Blut, Plasma, Erythrocyten u. Urin, sowie der bei der Ausführung u. Eichung erforderlichen Maßnahmen. Die Genauigkeit entspricht etwa der der umständlicheren chem. Methoden. Die bei 60 Personen gefundenen Durchschnitts- u. Grenzwerte werden angegeben. (J. biol. Chemistry 168. 641—49. 1947. Memphis, Tenn., Univ., Coll. of Med., Dep. of Physiol.)

K. MAIER. 5725

Franklin W. Church, *Gemischte Farbreaktion zur Cadmiumbestimmung in Luft und biologischem Material mit Hilfe von Dithizon*. Nach Diskussion der meistgebräuchlichen Meth. von CHOLAK u. HUBBARD (C. 1946. II. 1900) wird unter Verwendung von Dithizonat u. Dithizon in Chlf. eine spektrophotometr. Mikro-Cd-Best. beschrieben, deren Genauigkeit weitestgehend von der Einhaltung verschied. Vers.-Bedingungen, die ausführlich beschrieben werden, abhängig ist; bes. ist die Einhaltung des p_H wichtig, während der Übergang des Dithizons in die wss. Phase durch Zusatz von Citronensäure verhindert werden kann. — In Ggw. geringer oder n. Mengen anderer Metalle werden im allg. gute Werte erhalten, erst bei höheren Mengen an Beimengungen werden zu hohe Werte für Cd erhalten. Die zahlreichen Unters. zeigen die Brauchbarkeit der Meth. an. (J. ind. Hyg. Toxicol. 29. 34—40. Jan. 1947. Colorado, Univ., School of Med. and Hosp., Div. of Ind. Hyg.)

H. P. FIEDLER. 5725

Joseph Tabone, Colette Magis und Jacqueline Troestler, *Chemische Untersuchungen über die biologischen Arylamine*. 6. Mitt. *Anwendung der Marshall-Reaktion auf Tryptophan und bestimmte seiner Derivate*. Es wird die Anwendung der MARSHALL-Rk. auf Tryptophan (I), Indol (II) u. Orthoaminoacetophenon (III) erläutert. Diese Stoffe geben mit NaNO₂ u. N- α -Naphthyläthylpropyldiamin eine Rotfärbung, die sich mit bestimmten Lösungsm. ausschütteln u. photometr. bestimmen läßt. Der von I gebildete Farbstoff läßt sich mit Amylalkohol isolieren u. verbleibt darin beim Schütteln mit verd. H₂SO₄. Die Intensität der Färbung beträgt nur 1% derjenigen, die von p-Aminobenzoesäure (IV) unter gleichen Bedingungen gegeben wird. Nach vorausgegangenem Erhitzen unterbleibt die Farbreaktion. II, das aus I durch Alkali-Einw. hervorgeht, gibt die Rk. mit gleicher Intensität wie IV, maximal nach 20—30 Minuten. Zum Unterschied von I u. IV aber läßt sich der gebildete Farbstoff mit Ae. u. daraus mit verd. H₂SO₄ ausschütteln. Mehrstd. Erwärmen auf 45° verhindert die Reaktion. Die Rk. des III gestattet gleichzeitig den Nachw. von Kynurenin (V), das durch halbst. Erhitzen mit NaOH quantitativ in III übergeht. Eine bestimmte Menge III gibt eine 10fach so intensive Färbung wie die gleiche aus V hervorgegangene Menge III; der gebildete Azofarbstoff verhält sich in bezug auf Löslichkeit bei IV wie bei I, bei III wie bei II. III ist bis zu einer Verdünnung von 10⁻⁸ nachweisbar. Im Ätherauszug des alkal. Hydrolysats von I erlaubt die MARSHALL-Rk. den Nachw. von II (aus saurer u. alk. Lsg. mit W.-Dampf flüchtig) u. vermutlich von III (aus alkal. Lsg. mit W.-Dampf flüchtig). (Bull. Soc. Chim. biol. 29. 1054—60. Okt./Dez. 1947. Paris, Inst. Pasteur.)

HANSON. 5725

Joseph Tabone, Colette Magis und Jacqueline Troestler, *Chemische Untersuchungen über die biologischen Arylamine*. 7. Mitt. *Anwendung der Marshall-Reaktion auf die Hydrolysate verschiedener biologischer Materialien*. (6. vgl. vorst. Ref.) Die Hydrolysate von Muskelbrei, Serumglobulin u. Harn geben positive MARSHALL-Rk. (vgl. vorst. Ref.). Um welche Substanzen es sich im einzelnen handelt, ergibt sich aus der Löslichkeit des entstehenden Azofarbstoffes: die durch Abbauprod. des Tryptophans (I) (Indol u. wahrscheinlich Orthoaminoacetophenon) hervorgerufene Färbung läßt sich aus alkal. Lsg. mit Ae. ausschütteln. Unzerstörtes I u. o- u. p-Aminobenzoesäure (II) geben einen Farbstoff, der aus alkal. Lsg. nicht in Ae., sondern in Amylalkohol über-

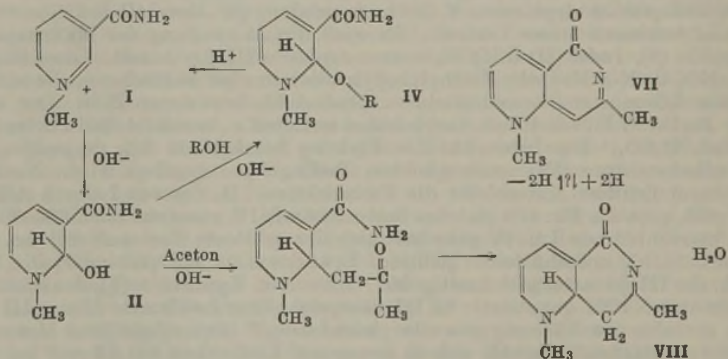
geht u. daraus durch Schütteln mit verd. H_2SO_4 nicht zu entfernen ist. In die Säure kann jedoch ein von unbekannter Substanz herrührender Farbstoff übergehen. Die Ggw. mehrerer diazotierbarer Stoffe in biolog. Material erschwert deren exakte Best. u. ist die Ursache so abweichender Werte, z. B. des Geh. an II im Muskel (vom Rind), den Vff. mit weniger als 0,02 γ/g Muskel ermitteln. (Bull. Soc. Chim. biol. 29. 1061—68. Okt./Dez. 1947.)

HANSON. 5725

Samuel Natelson, Julius K. Lugovoy und Joseph B. Pincus, Mikrobestimmung von Citronensäure in biologischen Flüssigkeiten. Für die Best. der Citronensäure (I) bei Kohlenhydratstoffwechsel-Unters. wird eine schnell ausführbare Mikrometh. entwickelt, die auf der colorimetr. verfolgbar. Rk. des bei der Bromierung von I gebildeten Pentabromacetons mit Na-Sulfid-Lsg. beruht. (Die Rk. wird analyt. bereits verwendet.) Das durch Bromieren mit gesätt. Bromwasser (dann nacheinander Zusatz von KBr, $KMnO_4$ u. H_2O_2 , vgl. Arbeitsvorschrift im Original) erhaltene Pentabromaceton wird im Reagenzrohr mit Glasstöpsel mit durch H_2SO_4 u. $KMnO_4$ gereinigtem Pae. extrahiert (Schüttelmaschine, Zentrifuge). Danach wird der gekühlten Pae.-Lsg. bei einer Temp. unter 15° Na-Sulfid-Lsg. zugesetzt (Schütteln) u. 15—35 Min. danach die Farbe am COLEMAN-Spektrophotometer bei 450 $m\mu$ u. 650 $m\mu$ abgelesen. Die Eichkurve wird mit 10—60 γ I enthaltenden Lsgg. angefertigt, vgl. Original. Zur Stabilisierung der Farbe ist nur erforderlich, die Temp. durch Kühlen der Lsgg. im Eisschrank unter 15° zu halten. — Im Original Absorptions-Spektr. der durch Einw. von 4%ig. Na-Sulfid-Lsg. auf Pentabromaceton hervorgerufenen Farbe, Maximum bei 450 $m\mu$. Beispiele für I-Best. im Blut, Serum, Plasma u. Harn; 2—60 γ I können mit einer Genauigkeit von 5% bestimmt werden. Die Best. der Verteilung von I im Blut, Plasma u. Serum ergibt, daß prakt. alle I im Plasma oder Serum ist. Eine Beziehung zwischen der I-Konz. in Blut u. Harn wurde nicht beobachtet. (J. biol. Chemistry 170. 597—606. Sept. 1947. Brooklyn, N. Y., Jewish Hosp., Pediatric Res. Labor.)

v. DECHEND. 5725

Jesse W. Huff, Das fluoreszierende Kondensationsprodukt von N^1 -Methylnicotinamid und Aceton. 1. Mitt. *Synthese und Eigenschaften.* Das nach Zuführung von Nicotinsäure u. Nicotinamid im Urin ausgeschiedene N^1 -Methylpyridinium-3-carbonsäureamid-Ion (I) (N^1 -Methylnicotinamid) kondensiert sich in seiner α -Carbinol-Form (II), die durch Alkali einw. entsteht, mit Alkoholen (III), Aldehyden (V) u. Ketonen (VI) zu stark fluoreszierenden Verbindungen. Die mit III gebildeten werden beim Ansäuern



zersetzt u. stellen wahrscheinlich Carbinoläther vom Typ IV dar. Die aus I u. gewissen V u. VI entstehenden Verbb. sind stabil u. in krist. Form zu erhalten. Aus Aceton u. I bildet sich bei Behandlung mit wss. Aceton-KOH u. Kochen mit HCl eine gelbe, fluoreszierende Substanz, die wahrscheinlich 1,7-Dimethyl-5-oxo-1,5-dihydro-1,6-naphthyridin-hydrochlorid (VII) darstellt u. vielleicht mit Verb. VIII in einem Oxydations-Red.-Gleichgewicht steht. Die VII-Mutterlaugen enthalten ferner ein bräunliches, dunkelfluoreszierendes Öl. Die VII-Bldg. dient als Grundlage neuer fluorometr. Methoden zur quantitativen Best. von I in Urin u. von Pyridinnucleotiden in Erythrocyten.

Versuche: 2,5 g N^1 -Methylnicotinamid (I)-Chlorid in 130 cm^3 W.-Aceton (1:1) mit 8 cm^3 7nKOH mischen, nach 12 Std. (Raumtemp.) 15 cm^3 konz. HCl zugeben, 20 Min. erhitzen (sd. W.-Bad), im Vakuum fast zur Trockene einengen, Rückstand mit absol. A. bei 50° (1 Std.) u. -20° (24 Std.) behandeln, abfiltrieren, gelbe kristalline M. mit ca. 15 cm^3 W. versetzen, mit 12nKOH bis pH 11 titrieren, Rückstand der

alkal. Lsg. mit ca. 40 cm³ absol. A. aufnehmen, nach 24 Std. (—20°) KCl abtrennen, Filtrat auf 100 cm³ mit absol. A. verdünnen, mit HCl auf pH 3 einstellen; nach Einengen u. Kühlen fällt 1.7-Dimethyl-5-oxo-1.5-dihydro-1.6-naphthyridin-hydrochlorid (VII) (980 mg) aus, C₁₀H₁₀N₂O·HCl, gelbe Prismen aus A., F. 304—305° (Zers.), leicht lösl. in W., verd. A. u. sd. A., wenig lösl. in kaltem A., unlösl. in Ae., Chlf., Bzl. u. Aceton, in saurer wass. oder alkoh. Lsg. starke blaue Fluoreszenz im UV-Licht, die bei alkal. Rk. nach grün umschlägt; λ_{\max} 2530—2540 u. 3480—3520 Å (W.); VII bildet mit basenfallenden Reagentien (Pikrinsäure, AuCl₃, HgCl₂) unlösl. Ndd.; Red. von VII mit Na₂S₂O₄ oder Zn-HCl liefert ein nichtfluoreszierendes Derivat. (J. biol. Chemistry 167. 151—56. 1947. Durham, N. C., Duke Univ., School of Med., Dep. of Biochem.)

K. MAIER. 5725

Jesse W. Huff und William A. Perlzweig, *Das fluoreszierende Kondensationsprodukt von N¹-Methylnicotinamid und Aceton*. 2. Mitt. *Eine empfindliche Methode zur Bestimmung von N¹-Methylnicotinamid in Urin*. (1. vgl. vorst. Ref.) Auf einen N¹-Methylnicotinamid (I)-Geh. von 0,5—1,2 γ /cm³ u. einen Essigsäure-Geh. von 2% eingestellter Urin (5—10fache Verdünnung erforderlich!) wird mit Aktivkohle (0,1 g/20 cm³ Fl.) behandelt, filtriert, 1 cm³ Filtrat mit 0,5 cm³ Aceton gemischt, 6nNaOH (0,2 cm³) zugefügt u. nach 5 Min. 6nHCl (0,3 cm³) (jeweils sofort mischen!). Die Proben werden 2 Min. in sd. W. getaucht, nach dem Abkühlen mit 1 cm³ 20%ig. KH₂PO₄-Lsg. versetzt u. mit W. auf 10 cm³ verdünnt. Die Fluoreszenz erreicht sofort ein Maximum, das mindestens 3 Tage erhalten bleibt. Neben der Testprobe werden stets ein Blindwert (verd. Urin u. eine Standardprobe (verd. Urin + I-Standardlg.) mitgeführt. Schwermetallionen, wie Mn²⁺, Fe³⁺, Cu²⁺ u. Cr²⁺ beeinflussen die Bldg. des fluoreszierenden Kondensationsprod. merklich. *Harnstoff, Kreatinin, Coffein, Harnsäure, Aspirin, Salicylsäure, NH₃, Nicotin, Trigonellin, sowie Nicotinsäure*, ihre Deriv. u. Stoffwechselprod., z. B. *Nicotinamid, Nicotinarsäure, Coramin*, stören, mit Ausnahme von *Coenzym I u. II*, nicht. Nach großen Dosen *Pyridoxin* kommen im Urin störende Konz. von *4-Pyridoxinsäure* vor. Die I-Ausscheidung n. erwachsener Personen beträgt 3—17 mg täglich. (J. biol. Chemistry 167. 157—67. 1947.)

K. MAIER. 5725

Nora Levitas, Jean Robinson, Fred Rosen, Jesse W. Huff und William A. Perlzweig, *Das fluoreszierende Kondensationsprodukt von N¹-Methylnicotinamid und Aceton*. 3. Mitt. *Eine fluorometrische Schnellmethode zur Bestimmung der Gesamtpyridinnucleotide der Erythrocyten*. (2. vgl. vorst. Ref.) Zu 2 cm³ 25%ig. Trichloressigsäure u. 6 cm³ W. (Zentrifugenglas) werden unter Schütteln tropfenweise 2 cm³ Oxalatgesamtblut gegeben. Nach Zentrifugieren u. Filtrieren erfolgt in 0,5 cm³ Blutfiltrat die Best. von N¹-Methylnicotinamid (I) wie in vorst. Mitt. ausgeführt. Die Fluoreszenzintensität der Verb. aus Blutfiltraten verhält sich hinsichtlich Temp. u. pH wie die von reinem I. Der *Nicotinsäure* (II)-Geh. des Blutes beschränkt sich nahezu ausschließlich auf die Erythrocyten, wo II als *Nicotinamidanteil* der Pyridinnucleotide (III), *Coenzym I* (IV) u. II vorliegt. Aus dem Hämatocritwert u. dem I-Geh. läßt sich der III-Geh. berechnen. Der Gesamt-III-Geh., ausgedrückt als IV, schwankte bei 16 n. Personen für Gesamtblut zwischen 28 u. 44 γ /cm³ (Mittel 36 \pm 5), für Erythrocyten zwischen 62 u. 89 (77 \pm 8), während die mikrobiol. Meth. mit *Hämophilus parainfluenzae* für Erythrocyten 67—90 (76 \pm 7,5) ergab. (J. biol. Chemistry 167. 169—74. 1947.)

K. MAIER. 5725

W. C. Alford, *Verbesserte Methode zur Bestimmung der flüchtigen halogenierten Kohlenwasserstoffe in Blut und anderen biologischen Materialien*. Das zu untersuchende Blut oder zerkleinerte Gewebe wird mit 15 ml Mineralöl gründlichst gemischt u. mit W. u. Mineralöl (insgesamt je 25—30 ml) in einen mit Kühler ausgestatteten Kolben übergespült; der Kühler steht mit einer bereits erhitzten Pt-Röhre in Verb., die in ein an einer Saugpumpe angeschlossenes Auffanggefäß mündet (vgl. Abb.). Der Kolben mit der Probe steht in einem auf 100—130° erhitztem Ölbad u. steht mit einer mit W. gefüllten Waschflasche in Verbindung. Die einsetzende, durch das Saugen bedingte W.-Dampfdest. treibt in 1 Std. das flüchtige Halid aus, das in der mit Pt-Schwamm gefüllten Pt-Röhre in anorgan. Halid übergeführt wird. Das Halid wird in 15 ml Absorptionsfl. (10 g wasserfreies Na₂CO₃ + 2 g As₂O₃ in 1000 ml W.) aufgefangen. Überspülen der Lsg. in einen 125 ml-Kolben, 10 ml HNO₃-Eisenalaunlg. (500 ml konz. HNO₃ + 500 ml wss. 10%ig. FeNH₄(SO₄)₂·12H₂O-Lsg.), 5 ml 0,05nAgNO₃-Lsg. u. 2—3 ml Nitrobenzol zugeben u. Überschuß an Ag mit Thiocyanat (4 g NH₄CNS in 1000 W.) zurücktitrieren. Lsg. ohne Halid als Blindprobe behandeln. Die Konz. an halogeniertem KW-stoff in mg/100 ml Blut oder 100 g Gewebe errechnet sich aus: (B—T)·N·Mol.-Gew. des KW-stoffes/H·100/Vol. oder Gew. der Probe, wobei B = Probe, T = Blindvers. in ml, N n.-Faktor der Thiocyanatlg. u. H die Zahl der Halogenatome in dem zu bestimmenden KW-stoff bedeuten. Der Fehler der Meth. beträgt

<1%. Das Verf. wird auf verschied. KW-stoffe mit Erfolg angewendet. (J. ind. Hyg. Toxicol. 29. 396—99. Nov. 1947. Bethesda, Md., U. S. Public Health Serv., Nat. Inst. of Health, Labor. of Physic. Biol.) H. P. FIEDLER. 5727

R. Wolff und Emile de Lavergne, *Über die Mikrobestimmung der Glucose mittels photoelektrischer Colorimetrie*. In Abänderung der Meth. von FOLIN u. MALMSTRÖM (J. biol. Chemistry 83. [1929.] 115) kann man in einem Blutvol. von 0,01 bis 0,04 cm³ mit Hilfe eines photoelektr. Colorimeters genaue Glucosewerte bei Diabetikern ermitteln. Die Fehlerquelle liegt bei $\pm 3\%$. (C. R. Séances Soc. Biol. Filiales 141. 926—28. Sept. 1947. Nancy, Fac. de méd., Labor. de Chim. biol.) BAERTICH. 5727

Otto H. Müller und John Staige Davis jr., *Polarographische Untersuchungen der Eiweiße und ihrer Abbauprodukte*. 2. Mitt. Normalwerte des Proteinindex. (1. vgl. C. 1946. II. 2395.) Der Proteinindex eines Individuums erweist sich über lange Zeiträume als auffallend konstant u. liegt für n. Männer u. Frauen in engen Grenzen. Ebenso unabhängig wie vom Geschlecht wird er vom Lebensalter, Menstruation, Ovulation oder n. Schwangerschaft u. von Filtrat- u. Verdauungswerten gefunden. (Arch. Biochemistry 15. 39—54. 1947. New York, Dep. of Anatomy.) K. HEINZE. 5727

Manfred Kiese, *Empfindliche photometrische Verfahren zur Bestimmung von Hämoglobin und Hämoglobin*. Hämoglobin (I) wird in CO-I übergeführt u. durch Extinktion im Licht einer Hg-Lampe bei 546 u. 577 bis 579 m μ mittels des HAVEMANNschen Photocolorimeters bestimmt. 0,01 bis 0,02 cm³ Blut sind ausreichend. Hämoglobin (II) läßt sich in analoger Weise in Mengen unter 0,1 cm³ Blut nach Oxydation mit Kaliumferricyanid zu I bestimmen. Wenn I in übern. Konz. vorhanden ist, muß es gesondert bestimmt u. in Rechnung gestellt werden. Bei der Best. des II dient die Zunahme der Extinktion bei 546 u. 577 bis 579 m μ , die bei der Umwandlung in I eintritt, als Grundlage. Durch Überführung des Oxy-II in CO-II ist mittels der Extinktion bei 577 bis 579 m μ Best. möglich, bes. wenn das Blut schon von vornherein CO enthält. Benutzung von Mikroküvetten gestattet Best. in 0,005 cm³ Blut. Zur Best. des Gesamt-II in Ggw. von I wird zunächst mit Ferricyanid oxydiert, dann CO eingeleitet u. schließlich der Überschuß des Ferricyanids mit Dithionit entfernt. Noch größere Empfindlichkeit wird durch Überführung in ein Hämochromogen (Pyridin-, Ammoniak- oder Hydrazinhämochromogen) durch Messung zwischen 560 u. 570 m μ im Glühlampenlicht mit Filter VG 9 u. OG 1 erreicht. (Naunyn-Schmiedebergs Arch. exp. Pathol. Pharmacol. 204. 190—202. 1947. Berlin, Univ., Pharmacol. Inst.)

JUNKMANN. 5727

Wolfgang Heubner, Manfred Kiese, Margarete Stuhlmann und Waltraud Schwartzkopff-Jung, *Der Hämoglobingehalt normalen Blutes*. (Vgl. vorst. Ref.) Nach eingehender Kritik der bisherigen Verff. des Nachw. von Hämoglobin (I) neben Hämoglobin (II), die alle für den Nachw. der im n. Blut erwarteten Mengen nicht ausreichen, werden 4 neue Verff. beschrieben, die auch unter diesen Verhältnissen verwertbare Resultate liefern. Nach Umwandlung des I in CO-I kann entweder die Extinktionszunahme bei 546 u. zwischen 577 u. 579 m μ , oder die Extinktionsabnahme im roten Spektralbereich der Best. zu Grunde gelegt werden (vgl. l. c.). Die durch Bldg. des I-Azids im roten Gebiet erhöhte oder die durch Bldg. des I-Cyanats verminderte Extinktion in Rot können ebenfalls zur Best. herangezogen werden, sind aber etwas weniger empfindlich als die CO-Methoden. Bei den Bestimmungen stört die Anwesenheit der Stomatata in den hämolysierten Lösungen. Sie müssen daher durch Zentrifugieren beseitigt werden. Die 4 Methoden gaben übereinstimmende Werte. Am empfindlichsten war die CO-Meth. in Grün. Der I-Geh. des n. Blutes wurde in Durchschnittswerten mit den verschied. Methoden ermittelt: Mensch 0,10, Hund 0,13, Katze 0,13, Ratte 0,10, Meerschweinchen 0,03 u. Kaninchen 0,02 g I je 100 cm³ Blut. Die Werte für Kaninchen u. Meerschweinchen liegen an der Empfindlichkeitsgrenze des Verfahrens. Bei den übrigen Tieren entspricht der I-Geh. etwa 1% des Gesamt-II. (Naunyn-Schmiedebergs Arch. exp. Pathol. Pharmacol. 204. 313—22. 1947.)

JUNKMANN. 5727

G. Bichsel, *Hämoglobinstandardlösung zur Eichung von Hämometern nach „Sahli“ und „Zeiß-Ikon“*. Der mittlere Fehler bei der Best. von Hämoglobin (I) im Blut, der bei den Hämometern nach „Sahli“ u. „Zeiß-Ikon“ 3—10% beträgt, wird durch die Veränderlichkeit der Standardlsgg. noch größer. Es wurden daher Verss. zur Herst. einer konstanten zur Eichung verwendbaren I-Lsg. aus Vollblut gemacht, das durch ein Kältehochvakuumverf. in eine Trockenkonserve übergeführt wurde. Der I-Geh. wurde durch Best. der Lichtabsorption im Stufenphotometer unter Benutzung der Red.-Meth. zu 9,63 g/100 cm³ ermittelt. Die für die einzelnen Methoden notwendige Menge Trockenblut wurde in braune, auf 1,0 oder 2,0 cm³ geeichte Jenaer Ampullen unter Vakuum eingeschmolzen u. gab nach der Auffüllung mit 0,04%ig. NH₄OH eine völlig klare Standardlösung. Die erreichte Genauigkeit dürfte für die Praxis genügen;

sie ist durch Verwendung von Hg-Licht bei der Absorptionsmessung noch zu erhöhen. (Schweiz. med. Wschr. 77. 1312—13. 13/12. 1947. Bern, Univ., Hygien.-Bakteriol. Inst.)

SCHULENBURG. 5727

E. J. King, *Die Cyan-Hämatin-Methode zur Bestimmung von Hämoglobin*. Die beim Lösen krist. Hämins (I) in NaCN entstehende Färbung ist spektroskop. nahezu mit der bei Behandlung von Hämoglobin (II) mit HCl, dann mit NaCN entstehenden identisch. Die Färbung wird mit Grünfilter (CHANCE, ILFORD) gemessen. 4 Moll. I geben die gleiche Intensität wie 1 Mol II; 1 mg I-Fe entspricht 1 mg II-Fe. 0,5 cm³ Blut werden mit 75 cm³ 0,1nHCl behandelt, nach 5—10 Min. 20 cm³ 5%ig. NaCN-Lsg. zugegeben u. mit W. auf 100 cm³ aufgefüllt. Bei der Mikrobest. werden 0,05 cm³ Blut zu 4,95 cm³ 0,1nHCl gegeben u. nach 5—10 Min. 5 cm³ 2%ig. NaCN zugesetzt. *Standard*: 28,8 mg reines I (8,57% Fe) in 1 Liter 1%ig. NaCN gibt die gleiche Färbung wie 14,8 g II, das mit HCl u. anschließend mit überschüssigem NaCN behandelt worden ist u. in der Endverdünnung von 1:200 vorliegt. I-Proben von anderem als dem theoret. Fe-Geh. werden in entsprechend höherer Menge verwendet. (Biochem. J. 41. XXXIII. 1947. London, Brit. Postgraduate Med. School.)

K. MAIER. 5727

Frieda L. Meyer, William E. Abbott, Mary Allison und Catherine McKay, *Ein Vergleich von Plasmaprotein-Konzentrationen, Hämoglobin- und Hämatocritwerten, bestimmt durch chemische Methoden und berechnet aus dem spezifischen Gewicht. Blut (I) u. Plasma von Hunden wurde vor u. 4 Tage nach experimenteller Verbrennung auf Protein-N u. Hämoglobingeh., sowie auf D. nach der Meth. des fallenden Tropfens u. CuSO₄-Meth. bestimmt. Diese beiden Methoden gaben ident. Werte u. zeigten Übereinstimmung mit den Proteinbestimmungen nach KJELDAHL. Bei I entsprachen die Werte auch den Hämoglobin- u. Hämatocrit-Werten. Sie können für klin. Unterss. angewandt werden. (Arch. Biochemistry 12. 359—66. 1947. Detroit, Wayne Univ., Coll. of Med., Dep. of Surg.)*

V. PECHMANN. 5727

T. P. Marinis, E. E. Muirhead, Frances Jones und J. M. Hill, *Natrium- und Kaliumbestimmungen in Gesundheit und Krankheit*. Zur Serum-Na- u. -K-Best. bewährte sich den Vff. das Flammenphotometer der PERKIN-ELMER-CORP. 107 n. Erwachsene (Blutspender) zeigten Serum-Na-Gehh. von 135,5—153,2 (im Mittel 144,0) u. Serum-K-Gehh. von 3,6—6,2 (im Mittel 4,52) Milliäquivalent/Liter. Zu n. Seren gegebenes Na⁺ u. K⁺ wurden mit dem App. innerhalb der n. Fehlergrenzen wiedergefunden. Verschied. Konz. der Vgl.-Lsgg. bewirken keine die klin. Anwendung störenden Abweichungen. Eine Serumverdünnung 1:100 erwies sich als die günstigste. Doppelbestimmungen zeigten völlig befriedigende Übereinstimmung. Einige klin. Anwendungen werden besprochen. (J. Lab. clin. Med. 32. 1208—16. Okt. 1947. Dallas, Tex., Baylor Hosp.)

DEGNER. 5728

Mildred G. Engel und Frank L. Engel, *Die colorimetrische Mikrobestimmung von Harnstoffstickstoff mittels der Xanthidrolmethode*. Die Fällung von Harnstoff (I) als Dixanthylharnstoff (II) mittels 5%ig. methylalkohol. Xanthidrolsg., Abtrennung von II, Messung der gelben, auf Zusatz von 50%ig. H₂SO₄ zu II entstehenden Färbung bei 420 m μ im photoelektr. Colorimeter erlaubt die Best. von I-N in 0,1—1,0 cm³ Blutserum u. anderen Körperfl. (2—30 γ I-N), unter Verwendung von Wolframatfiltraten, mit ca. 1% Genauigkeit. 0,43—13,80 γ zugesetzter I-N wurden durchschnittlich zu 97,5% wiedergefunden. Thioharnstoff u. Allantoin stören, indem sie 50 bzw. 7% Farbstoffbildg./ γ N im Vgl. zu II-N geben. (J. biol. Chemistry 167. 535—41. 1947. New Haven, Yale Univ., School of Med., Dep. of Physiol. Chem.; Atlanta, Grady Hosp., Med. Serv., and Emory Univ., School of Med., Dep. of Med.)

K. MAIER. 5728

Herbert Silverman und Isadore Gubernick, *Colorimetrische Bestimmung von Harnsäure mit alkalischem Ferricyanid*. 1,0 cm³ Serum oder Plasma + 10 mg Uricase-Pulver (I) (A), 1,0 cm³ Serum oder Plasma (B) u. 1 cm³ W. + 10 mg I (C) werden nach 2std. Bebrütung von A u. C bei 37,5^o jeweils mit 8,0 cm³ n/12 H₂SO₄ u. 1,0 cm³ 10%ig. Na-Wolframatlg. zwecks Herst. eines FOLIN-WU-Filtrats gemischt, zentrifugiert, je 5,0 cm³ aus A, B u. C, sowie 5,0 cm³ W. nach Kühlung in Eis-NaCl-Mischung mit 3,0 cm³ kalter alkal. Ferricyanidlg. (gleiche Mengen 0,4%ig. K₃Fe(CN)₆-Lsg. u. 1,6%ig. Na₂CO₃-Lsg.) gemischt, 60 Min. im Kältebad belassen (Red. von K₃Fe(CN)₆ durch Harnsäure (II), jedoch nicht durch vorhandene Glucose), dann je 2,5 cm³ Ferriion-Reagenz (III) zugesetzt u. nach 20 Min. Stehen bei 25^o die Blaufärbungen photometr. (540 m μ -Filter) bestimmt. Die Farbkr. folgt dem BEERSchen Gesetz. Der Serum-II-Wert ist die Differenz der Werte der Gesamtrd. u. Nicht-II-Red., die der Eichkurve entnommen werden. Die Werte der Nicht-II-Red. sind zu ca. 80% < 1,0 mg%. III: 5 g wasserfreies Fe₂(SO₄)₃ in 75 cm³ 85%ig. H₃PO₄ u. 100 cm³ dest. W. heiß lösen, mit 1 Liter Gummi-Lsg. verdünnen, 1%ig. KMnO₄-Lsg. bis zur Rosafärbung zugeben;

I: frische Rindernieren zerkleinern, mit W. waschen u. dekantieren, das Material mit gleichen Mengen Bzl. homogenisieren, 2 Voll. kaltes Aceton zugeben, filtrieren, wiederholt mit Aceton waschen bis ein getrocknetes, entfettetes Pulver hinterbleibt. (J. biol. Chemistry **167**. 363—68. 1947. Jamaica, New York, Queens General Hosp., Pathol. Labor., Dep. of Chem.) K. MATER. 5728

E. H. Bensley, Sallie Mitchell und Phyllis Wood, *Bestimmung von Harnsäure in Serum und Gesamtblut durch eine elektrophotometrische Modifikation der Folin'schen Methode*. Es wird eine elektrophotometr. Modifikation der FOLIN'schen Makrometh. zur Best. von Harnsäure (I) im Blut angegeben, wobei die durch die veränderliche Färbung der Blindproben bedingten Fehler ausgeschaltet werden. Zugesezte I wurde aus Serum besser wiedergefunden als aus Gesamtblut. Bei 100 n. Personen wurde der I-Geh. in Blut u. Serum ermittelt, wobei Gesamtblut wesentlich kleinere Werte ergab. Normaler I-Geh. in Serum: 2,9—6,9 mg-%. Frauen zeigten in Blut u. Serum einen deutlich niedrigeren I-Spiegel wie Männer. (J. Lab. clin. Med. **32**. 1382—86. Nov. 1947. Montreal, Gen. Hosp., Dep. of Metabolism and Toxicol.) K. MATER. 5728

H. Velu und D. Chabanas, *Irrtümer bei der Bestimmung des Blutpenicillins*. (Vgl. C. 1948. E. 1695.) Die quantitative Penicillin(I)-Best. im Blut ist außerordentlichen Schwankungen unterworfen, je nachdem wie die fördernde oder hemmende Wrkg. des Serums auf die Testkeime wirkt oder wie das Serum mit seinem immer verschied. I-Spiegel auf das I selbst wirkt. Diese Fehler traten prinzipiell bei allen Methoden auf. Vff. betonen deshalb, daß bei der Verdünnungsmeth. der Bestimmungsansatz die gleiche Serummenge wie der Standardansatz enthält oder daß bei der Messung durch Trübung in allen Gläschen der Serumgeh. gleich ist. (Ann. Inst. Pasteur **73**. 1173—77. Dez. 1947.) KLINGMÜLLER. 5728

A. Gigon, J. Gubser und M. Noverraz, *Einige Bemerkungen zu den Eiweißkörpern des Blutes und ihrer Bestimmung*. Vff. fallen in verschied. Blutseren mit Ammonsulfat (I)-Lsgg. von 40, 45, 50, 55, 60, 65 u. 70% das Eiweiß u. stellen durch photometr. Trübungsmessungen einen Kurvenknickpunkt bei etwa 50% I (statt 60% I) fest, so daß die Ergebnisse von ROCHE u. Mitarbeitern (C. R. Séances Soc. Biol. Filiales Associées **121**. [1936.] Nr. 1. 1019) nicht bestätigt wurden. Über die Zusammenhänge zwischen über- u. unter- n. Serum-Eiweißgehh., bzw. inversen Eiweißquotienten u. den verschied. Krankheitsdiagnosen ist Näheres aus dem Orig. u. der Literaturzusammenstellung zu entnehmen. Die quantitativen Eiweißbestimmungen nach verschied. Methoden ergeben nicht scharf übereinstimmende Werte. N- bzw. Rest-N-Best. sind oft am geeignetsten, wie auch Kathaphoresis- u. Ultrazentrifugen-Verff., da letztere das Eiweißmol. am wenigsten schädigen. (Schweiz. med. Wschr. **77**. 46—48. 11/1. 1947. Basel, Univ., Policl. méd.) MEINER. 5728

P. Bälint und H. B. Kabdebó, *Gleichzeitige Bestimmung von Natrium, Reststickstoff (NPN) und Protein in 0,2 cm³ Blutserum*. Meth. für die Unters. von 0,2 cm³ Rattenblutserum. Zu dem Blutserum wird in einem Mikrozentrifugenrohr 1 cm³ 20%ig. Trichloressigsäure zugegeben. Man läßt 15 Min. stehen u. zentrifugiert. Von der überstehenden Fl. werden je 0,25 cm³ in je ein Probierröhrchen gebracht, der Rest der Fl. weggetupft u. das Protein in 0,5 cm³ W. u. 0,2 cm³ 20%ig. NaOH gelöst. Das Protein wird durch Kochen völlig gelöst u. in einen 50 cm³ KJELDAHL-Kolben gebracht. Die 0,25 cm³ in dem einen Röhrchen werden mit A. verdünnt u. mit 1 cm³ alkoh. Uranyl-Zn-Acetat versetzt; nach Stehen über Nacht wird zentrifugiert, dekantiert, mit Na-Zn-Uranylacetat versetzt, in Essigsäure gelöst, mit K-Ferrocyanid versetzt u. im PULFRICH'schen Photometer mit Filter S 50 colorimetr. ausgemessen. Der Rest-Stickstoff (NPN) wird gleichfalls colorimetr. bestimmt, indem man mit H₂SO₄, H₂O₂ u. dann NaOH versetzt. In ähnlicher Weise wird auch das Protein bestimmt. (Experientia [Basel] **3**. 502—03. 15/12. 1947. Pécs, Erzsébet Univ., Med. Klinik.) FRIEDEMANN. 5728

M.-F. Jayle und P. Gillard, *Salzfällung eines definierten Proteins aus einer heterogenen Mischung*. Die logarithm. aufgetragene Salzfällung des Haptoglobins (I) aus Serum verläuft gradlinig, was auf Homogenität des Proteins hindeutet. Die Anwesenheit anderer Proteine beeinflusst den logarithm. Verlauf der Ausflockung nicht. Die Neigung der Geraden ist keine Konstante, sondern abhängig von der Konz., von I im Serum u. der Art der Eintragung des Salzes (einfaches Zugeben oder Diffusion). Im Gegensatz dazu ist die Fällungszone des I für ein gegebenes Salz u. eine best. Behandlungsweise eine für das Protein charakterist. Konstante; bei menschlichem I lag sie in 9 von 10 Fällen zwischen 0,4 und 0,5. Für ein gegebenes Serum wird die Neigung der Fällungsgeraden weder vom p_H noch von der Temp. oder Verdünnung beeinflusst. (Bull. Soc. Chim. biol. **29**. 149—57. Jan./März 1947.) NEHRING. 5728

H. Heußer und J. Schneider, *Einfache Gesamteiweißbestimmung in Serum und Plasma mit der Kupfersulfatmethode nach Phillips und van Slyke*. Unter Angabe genauer

Arbeits- u. Berechnungsvorschriften für die von PHILLIPS, VAN SLYKE, DALE, EMERSON, HAMILTON u. ARCHIBALD (Bull. med. News Letter 1. 9) beschriebene CuSO_4 -Meth. zur D.- bzw. Gesamteiweißbest. in Blut, Plasma u. Serum wird über eigene Erfahrungen berichtet. Wenn auch die CuSO_4 -Werte von denen der KJELDAHL-Best. in Einzelfällen um mehr als 1 g% abweichen, was die neue Meth. für exakte Bestimmungen ungeeignet macht, so liegt deren Wert doch in der raschen u. einfachen Ausführung bei einer den prakt. Bedürfnissen im allg. genügenden Genauigkeit. (Schweiz. med. Wschr. 77. 1327—30. 20/12. 1947. Basel, Bürgerspital.) D. PETERS. 5728

John Harkness und R. B. Whittington, *Über die Bestimmung von Serum- und Plasmaeweiß aus Messungen des spezifischen Gewichts*. Die Best. von Serum- u. Plasmaeweiß aus Messungen des spezif. Gewichts (I) geht von der Annahme aus, daß dieses stets eine einfache lineare Funktion des Gesamteiweiß(II)-Geh. ist. Obgleich im allg. gute Ergebnisse erhalten werden, können im Einzelfall große Fehler auftreten. Z. B. ist die Beeinflussung von I durch die Nichteweißkomponente erheblich. Es wurden gleichzeitig 452 Bestimmungen von II (nach KJELDAHL) u. I (nach BARBOUR u. HAMILTON, J. biol. Chemistry 69. [1926.] 625) durchgeführt. Der maximale Fehler betrug 1,76 g Eiweiß/100 cm³. (Analytica chim. Acta [Amsterdam] 1. 249—53. Sept. 1947. Sunderland, Royal Infirmary, Biochem. Dept.) K. MATER. 5728

G. A. Lindeboom, *Ein Vergleich der Albumin-Globulin-Trennungsmethoden nach Howe und nach Kingsley*. Vf. vergleicht an 115 menschlichen Sera die Albumin-Globulin-Trennung nach HOWE, bei der das Globulin mit 21,5%ig. Na_2SO_4 -Lsg. ausgefällt u. nach 3std. Stehen abfiltriert wird mit der nach KINGSLEY, bei der durch Ae.-Zusatz zur Na_2SO_4 -Fällung u. anschließendem Zentrifugieren eine schnellere Abtrennung der Globuline erreicht wird. Die Übereinstimmung beider Methoden ist gut, wenn die Vorschriften genau beachtet werden, bes. wenn die Zeit des Schüttelns mit Ae. genau innegehalten wird. (Acta brevia neerl. Physiol., Pharmacol., Microbiol. E.A. 15. 11—17. 1947. Amsterdam, Univ., Dep. of Obstetrics and Gynaecol.) NEHRING. 5728

Walter Seitz, *Diagnostische Serum-Labilitätsreaktionen mit Kongoblau*. Verbesserung der Meth. des Vf. (C. 1948. II. 862) zur Fällung von Serumverdünnungen bei saurer Rk. durch Kongorot(I)-Lösungen. Die Verbesserung wird erzielt durch eine Vorbehandlung von I derart, daß eine I-Lsg. 1:20000 in einer n/800 HCl aufgeköcht wird. Dadurch entsteht schon bei bedeutend schwächer saurer Lsg. als nach der ursprünglichen Vorschrift aus der lila Lsg. eine intensiv blaue Lösung. Das Gleichgew. ist durch das Erhitzen für den pH-Bereich um den isoelekt. Punkt des Serumalbumins herum, bei dem auch I seinen Umschlag hat, zur Seite des Kongoblaues verschoben. Die so hergestellte I-Lsg. behält ihren blauen Farbcharakter beim Verdünnen mit dest. W. auf das Vielfache, also bei Abschwächung der Säuregrade bei. Bei annähernder Neutralisierung erfolgt sofortiger Umschlag nach intensiv rot. Bei stärkerer Ansäuerung (ab etwa n/150 HCl) fällt der Farbstoff innerhalb einiger Tage aus. Auch Neutralsalz wirkt fällungsbeschleunigend. Es wurden Serumverdünnungsreihen bis zur Endverdünnung 1:1000000 hergestellt u. zu jeder Verdünnung ein gleiches Vol. I-Lsg. gegeben. Das Vol. war konstant 3 cm³. Dann erhält man prinzipiell 2 Fällungsbänder, die von 3 Schutzzonen umgeben sind. Dabei schützen hohe Serumkonz. unter Rotfärbung, während etwas niedrigere Fällung bewirken u. noch niedrigere keine Veränderungen hervorrufen. Bei noch weiter gehenden Serumverdünnungen (1:500000 bis 1:1000000) treten erneut Fällungen auf. Da Lage u. Ausdehnung dieser Fällungsbänder bei verschied. Krankheitsbildern verschied. sind, gestattet die Meth. gewisse diagnost. Hinweise, bes. bei Leberschäden, Amyloidnephrosen, Hypoproteinämien u. Tuberkulose. (Z. ges. inn. med. Grenzgebiete 2. 577—82. Okt. 1947. Berlin, Charité, 1. Med. Klinik.) FUERMANN. 5728

J.-L. Delsal, *Colorimetrische Mikrobestimmung von freiem und verestertem Cholesterin und Phospholipoiden in der Cerebrospinalflüssigkeit*. Die Unters. der verschied. Lipoidstoffe in der Cerebrospinalfl. erfordert meistens eine große Menge Analysenmaterial. Vf. beschreibt ein Verf., bei dem sämtliche Bestimmungen mit 10 cm³ durchgeführt werden können. Nach diesem Verf. werden 10 cm³ Cerebrospinalfl. im Vakuum auf 2 cm³ eingedampft u. nach Abtrennung der Proteide in dem völlig entwässerten Lipoidextrakt zunächst das freie Cholesterin, dann das veresterte Cholesterin u. zuletzt der lipid. Phosphor ermittelt. Alle 3 Bestimmungsmethoden werden photometr. mit dem Photometer nach MEUNIER unter Verwendung von Vergleichslsgg. bekannten Inhalts durchgeführt (genaue Arbeitsweise vgl. Original). Empfindlichkeit der Meth. 2,5 Teilstiche des Photometers = 1 µg Cholesterin bzw. 34 Teilstiche = 1 µg Phosphor. Die abgetrennten Proteide (s. oben) dienen zur Ermittlung des Gesamtproteidgehaltes. (C. R. Séances Soc. Biol. Filiales 141. 266—69. März 1947. Paris, Inst. Pasteur, Serv. de chim. biol.) POHLOUDEK-FABINI. 5730

R. L. Andrew und L. G. Neubauer, *Bemerkung zum Alkoholgehalt in Blut und Harn*. Vff. beobachteten in Blutproben nach 24std. Aufbewahrung eine Abnahme des A.-Geh., die im Harn nicht in gleichem Maß auftrat. Harn behielt konst. A.-Geh. bei 1—2monatiger Kühlstrahlklagerung. (Analyst 72. 21. Jan. 1947. Wellington, New Zealand, Dep. of Sci. and Ind. Res.) KRUSEN. 5732

Henry D. Hoberman, *Die Bestimmung von Guanidoessigsäure und Arginin in menschlichem Urin und Serum*. U(+)-Arginin (I) u. Guanidoessigsäure (II) werden in Serum nebeneinander bestimmt: I aus der Differenz der Intensität der SAKAGUCHI-Rk. des Serumdialysats vor u. nach Behandlung mit *Leberarginase* (III), II durch die Intensität der Rk. des Dialysats von III-behandeltem Serum. Die Farb- u. Rk. erfolgt nach DUBNOFF-BORSOOK (J. biol. Chemistry 138. [1941.] 381) u. SIMS (C. 1946. II. 2393). Auf Grund der Unters. des Urins von 7 n. erwachsenen Männern scheint n. männlicher Urin < 15 mg U(+)-I/Liter zu enthalten. Die I-Konz. des Serums von fastenden n. erwachsenen männlichen Personen betrug 2,0—2,4 mg%, die II-Konz. 0,24—0,28 mg%. (J. biol. Chemistry 167. 721—27. 1947. New Haven, Yale Univ., School of Med., Dep. of Internal Med.) K. MAIER. 5732

Birger Ekman, *Methoden zur quantitativen Bestimmung von Aminobenzoesäure, Aminokresol und m-Toluidin im Harn*. Methoden zur quantitativen Best. der im Harn von Ratten nach Verabreichung von 2,3-Azotoluol ausgeschiedenen m-Aminobenzoesäure (I) u. Aminokresol (II) bzw. der nach m-Toluidinverabreichung ermittelten I, II u. m-Toluidin (III). Die Methoden zum I- u. III-Nachw. beruhen auf der MARSHALL-Rk. (zwischen diazotierten prim. Aminen u. Äthyl- α -naphthylamin) bei verschied. pH u. NaCl-Konz., während die Meth. zum II-Nachw. auf der Feststellung basiert, daß Benzolverbb., die eine Amino- u. Hydroxylgruppe enthalten, eine Farb-Rk. mit MARSHALLS Reagens in alkal. Lsg. auch ohne vorherige Diazotierung geben. (Acta physiol. scand. 14. 51—62. 30/9. 1947. Lund, Univ., Medicochem. Inst.) GERDA SCHULZE. 5732

A. Neuberger, *Alcaptonurie-Untersuchungen*. 1. Mitt. *Homogentisinsäurebestimmung*. Die Überprüfung der von BRIGGS (J. biol. Chemistry 51. [1922.] 451) empfohlenen Vorschrift zur *Homogentisinsäure* (I)-Best. ergibt, daß dieser Meth. verschied. Fehler anhaften u. deshalb nur mit Vorsicht angewendet werden darf. Die ebenfalls zur I-Best. anwendbare jodometr. Meth. von METZ (Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. 193. [1930.] 46) ermöglicht zwar eine Erfassung der I in W. oder Harn bis zu 99%, sie hat aber den Nachteil, daß auch andere Stoffe erfaßt werden können, weshalb Vf. ein neues Verf. entwickelt, bei dem I durch die Red. von Ag-Ionen bei pH 4,4 bestimmt wird. Das Verf. ist für I spezif. u. andere red. Stoffe stören nicht. Zu 250 ml W. 6 ml einer 0,5%ig. AuCl₃-Lsg., 5 ml 0,25 nK₂CO₃-Lsg. u. 1 ml einer äther. P-Lsg. (gesätt. Lsg. von weißem P 5mal verdünnen) geben, Lsg. 30 Min. stehenlassen u. dann 15 Min. am Rückfluß kochen. Die Au-Sol-Lsg. enthält ca. 70 μ g Au/ml; sie wird zur I-Best. 10 mal verdünnt. — Zu 1 ml 0,2nEssigsäure, 0,5 ml 0,2 nNa-Acetatlg., 2 ml 5%ig. Gummi arabicum-Lsg., 1 ml 1%ig. AgNO₃ u. 0,5 ml verd. Au-Lsg. nach erfolgter Mischung 1 ml Testlsg. (< 200 μ g I enthaltend) zugeben u. mit W. auf 10 ml auffüllen u. mischen. Die entstehende goldbraune Färbung wird im Absorptionsmeter mit Neutralfilter nach 2 Std. abgelesen. Im Bereich 20—200 μ g folgt die Färbung dem BEERSchen Gesetz. Da Cl-Ionen die I-Best. stören, muß Harn zuvor wie folgt behandelt werden: 2,5 ml angesäuerten Harn 4mal mit je 20 ml mit W. gesätt. Ae. extrahieren, Ae.-Schicht mit Na₂SO₄ trocknen, filtrieren, auf 15 ml einengen, 2mal mit je 15 ml u. 1mal mit 10 ml W. extrahieren, W.-Extrakte 3—5 Min. bei 60° auf dem W.-Bad belassen, Lsg. auf 50 ml auffüllen u. I wie oben bestimmen. — I wird im Harn zu 90 \pm 3% wiedergefunden. Andere Hydrochinone bilden nach 24 Std. unter den angegebenen Vers.-Bedingungen keine merkliche Färbung. (Biochem. J. 41. 431—38. 1947. London, Nat. Inst. for Med. Res.) H. P. FIEDLER. 5732

D. Vincent und R. Lagreu, *Über die Argininbestimmung mit der Sakaguchi-Reaktion*. 2. Mitt. *Anwendung auf die Argininbestimmung im Harn und im Serum*. (1. vgl. Bull. Soc. Chim. biol. 28. [1946.] 43.) Vff. arbeiten nach den Angaben von DUMAZERT u. POGGI mit geringen Abweichungen, z. B. anderer Konz. an Hypobromit, Zusatz von nur 5 ml statt 10 ml A.-Glycerin-Gemisch zur Stabilisierung der Rosafärbung, schließlich Zugabe einer bekannten Menge Arginin (I) zur Analysenlsg. u. Ermittlung des I-Geh. aus der Differenz. — Man gibt in 2 Reagensgläser je 1 ml 10fach verd. Harn; zum 1. setzt man dann 0,2 ml 1%ig. I-Lsg. (= 20 γ I) zu, zum 2. 1 ml W., während man in ein 3. Glas 2 ml W. gibt. In jedes Glas werden dann 0,25 40%ig. NaOH u. 0,1 ml verd. α -Naphthollsg. gegeben (zum Gebrauch wird 1 Teil 1%ig. Naphthollsg. in A. mit 4 Teilen W. gemischt). Nach viertelstd. Stehen in Eis werden 0,5 ml einer Lsg. von 0,9 ml Brom in 100 ml 10%ig. NaOH, nach genau 30 Sek. 5 ml Glycerin-A.-Gemisch zugesetzt (70 Teile Glycerin, 80 Teile 95%ig. A., 10 Tropfen 40%ig. Harnstofflsg.). Die Messung erfolgt im

Elektrophotometer nach MEUNIER (Grünfilter 52). Der Geh. an γ I/ml berechnet sich nach der Formel $N - n \left(\frac{2,0}{N' - N} \right) \times 10 = \gamma/1$ ml. Dabei bedeutet: N = Trommelteile für die Harnprobe, N' = Trommelteile für Harn + 20 γ I, n = Trommelteile für die Reagentien allein. Fehlergrenze $\pm 10\%$. Die Anwendung der Meth. auf das mit 20%ig. Trichloressigsäurelsg. (II) enteiweißte Serum ist prinzipiell die gleiche wie beim Harn, nur ist infolge des Geh. an II größerer NaOH-Zusatz u. stärkere Verdünnung der Hypobromitlsg. erforderlich. In 1 Zentrifugenglas gibt man 1 ml Serum, 1 ml W. u. 2 ml II. In ein 2. Glas kommen 1 ml Serum, 0,2 ml 0,1%ig. I-Lsg. (= 20 γ I), 0,8 ml W. u. 2 ml II. Nach dem Zentrifugieren gibt man in 2 Reagensgläser je 1 ml des Überstehenden (= 0,5 ml Serum), in ein 3. Glas 1 ml II u. 1 ml W. (Glas 1 = Serum, Glas 2 = Serum + 10 γ I, Glas 3 = Reagentien). Zu jedem Glas gibt man dann 0,5 ml 40%ig. NaOH u. 0,1 ml verd. Naphthollsg. (s. o.). Nach 10 Min. Stehen in Eis werden 0,5 ml Hypobromitlsg. (wie oben, jedoch 5fach verd.) u. nach genau 30 Sek. 5 ml A.-Glycerin-Gemisch zugesetzt. Die Messung u. Berechnung des I-Geh. erfolgt dann sinngemäß, wie beim Harn angegeben. (Bull. Soc. Chim. biol. 29. 900—903. Okt./Dez. 1947. Toulouse, Fac. de Méd. et de Pharmacie, Labor. de Matière médicale et Inst. de Sérologie.) HANSON. 5732

J. A. Barclay und R. A. Kenney, *Eine Methode zur Bestimmung von Kreatinin*. Da die FOLINSCHES Meth. (Pikrat-Rk. in alkal. Lsg.) nicht spezif. für Kreatinin (I) ist, wird der qualitative Test mit NSSLER'S Reagens für eine quantitative Best. geringer Mengen von I (nicht mehr als 3 g auf 100 cm³ Lsg.) ausgearbeitet. Wenn I durch diese Meth. in biolog. Fl. (Blut, Urin) bestimmt wird, ergibt sich hierbei ein Maß für die Filtrationsgeschwindigkeit aus dem Aufhellen der I-Lösungen. (Biochem. J. 41. 586 bis 589. 1947. Birmingham, Med. School, Hosp. Centre, Dep. of Physiol.)

JÄGER. 5732

F. W. Chattaway, *Die Bestimmung von Histidin im Urin und seine Ausscheidung bei normalen und schwangeren Frauen*. Bei n. Schwangerschaft ist die Histidin (I)-Ausscheidung im Urin erhöht. Vf. verfolgt die I-Ausscheidung im Urin im Verlauf der gesamten Schwangerschaftsdauer bei 2 Schwangeren u. vergleicht sie mit der I-Ausscheidung nichtgravidier Frauen. Der 24-Std.-Urin von 38 n. Frauen wurde in wöchentlichen Abständen während eines vollen Menstruationscyclus untersucht. Es konnte keine Beeinflussung der I-Ausscheidung durch gonadotrope Hormone gefunden werden. Bei den Schwangeren zeigte ein Fall einen Gipfel der I-Ausscheidung im 5. Monat der Schwangerschaft, jedoch hat auch die Zus. der Nahrung, bes. ihr Eiweiß- u. Eisengeh. einen gewissen Einfl. auf die Höhe des I-Spiegels. Methodik: Reagentien. a) H₂SO₄ 10%ig. (Vol.-%ig.); b) n u. 0,1nKMnO₄; c) Bromreagens: 1 cm³ Br zu 100 cm³ Eisessig geben, mit dest. W. auf 200 cm³ auffüllen. Reagens im Dunkeln aufbewahren, alle 3 Tage erneuern; d) 0,5%ig. Phenollsg.; e) frische I-Hydrochloridstandardlsg. (1 mg/1 cm³). Der 24-Std.-Urin wird einmal wöchentlich gesammelt. In 4 Reagensgläser mit 10 cm³-Einteilung werden verschied. Mengen e) gegeben u. jedes Röhrchen mit demselben entsprechenden Vol. Urin verdünnt. Die Urinmenge wird so gewählt, daß die Gesamt-I-Menge zwischen 0,8 u. 1,6 mg liegt (vorherige Best. durch Schätzung). 0,5 cm³ a) zugeben, auf etwa 5 cm³ mit dest. W. verdünnen. Tropfenweise in jedes Reagensglas b) hineingeben, bis eine 30 Sek. lange beständige Rotfärbung vorhanden ist. Bei konz. Urin nKMnO₄ schnell zusetzen, bis die Rosafärbung etwa 20 Sek. bestehen bleibt, dann tropfenweise mit 0,1nKMnO₄ weiter versetzen; bei schwächer konz. Urinen wird nur 0,1nKMnO₄ benötigt. 0,5 cm³ c) zugeben, 5 Min. stehenlassen. Für die meisten Urine genügt diese Menge; das Reagensglas mit der größten I-Konz. jedoch muß mittels Jodstärkepapiert auf überschüssiges Br geprüft werden; wenn kein überschüssiges Br vorhanden ist, wird allen Proben nochmals 0,5 cm³ c) zugesetzt. Nach 5 Min. wird das überschüssige Br durch Zugabe von 0,5 cm³ d) entfernt. Es wird auf 10 cm³ aufgefüllt u. im Dunkeln 5 Min. im siedenden W.-Bad erhitzt, abgekühlt u. wieder auf 10 cm³ aufgefüllt. Die durch das I erzeugte Farbe wird entweder an Hand einer Standardkurve photometr. oder mit einer Vergleichslsg. colorimetr. ermittelt. (Biochem. J. 41. 226—29. 1947. Leeds, School of Med., Dep. of Biochem.) FUHRMANN. 5732

Abraham Saltzman, *Die fluorimetrische Bestimmung von Stilbamidin in Urin und Blut*. Zur Entfernung störender Substanzen in biol. Fl. wird Stilbamidin (I) aus der zu untersuchenden Lsg. durch Adsorption an Decalso abgetrennt u. nach Waschen mit viel heißem W. mit 0,2nHCl-A. (50%ig.)-Mischung eluiert. Das Eluat wird nochmals mit konz. HCl angesäuert, mit W. verd. u. nach 15 Min. Stehen im Dunkeln die bei Belichtung mit UV-Licht entstehende blaue Fluorescenz nach 1 Min. photometr. bestimmt. Die zu untersuchenden Lsgg. müssen während der Best. im Dunkeln oder gedämpften künstlichen Licht gehalten werden. Eine Enteiweißung von Plasma ist nicht

erforderlich. Bis zu $1 \gamma \text{ I/cm}^3$ werden erfaßt. Zugewetztes I wurde zu 87% wiedergefunden. (J. biol. Chemistry 168. 699—703. 1947. New York, Mount Sinai Hosp., Second Med. Serv.)
K. MAIER. 5732

John G. Reinhold und Catherine B. Fowler, *Eine Untersuchung des Mechanismus der Methylenblaureaktion auf Gallenfarbstoff in Urin: Darstellung einer Verbindung aus Methylenblau und Bilirubin*. Bilirubin (I) reagiert mit Methylenblau (II) in wss. alkal. Lsgg. unter Bldg. einer grünen Verb. (III), die 2 Äquivalente II je Äquivalent I enthält. III ist gut lösl. in CH_3OH , Pyridin u. Carbitol, weniger in Aceton, A., Propyl-, Butyl- u. Amylalkohol, u. nur sehr wenig in H_2O . Das Absorptionsspektr. von III in CH_3OH ähnelt sehr einer Mischung von II u. I im Verhältnis 2:1 Äquiv. ($\lambda_{\text{max.}} = 653 \text{ u. } 440 \text{ m}\mu$). Die bei Zusatz von II zu I-haltigem Urin auftretende Grünfärbung, die als Nachw. für Gallenfarbstoff dient, beruht größtenteils auf einer Mischfarbe aus I u. II u. nur zu einem kleinen Teil auf Bldg. von III. (J. biol. Chemistry 167. 401—06. 1947. Philadelphia, Univ., Nutritional Serv., u. General Hosp., Biochem. Labor.)
K. MAIER. 5732

Ernest Kun, *Mikrobestimmung von Mangan in biologischem Material mittels Katalyse*. Zur Mn-Best. in sehr kleinen Gewebeprobe wird die katalyt. Wrkg. des Mn^{++} auf die Oxydation des Diäthylanilins durch KJO_4 in wss. Lsg. zu einem gelben Farbstoff nutzbar gemacht. Die Geschwindigkeit der Farb-Entw. ist eine Funktion des anwesenden Mn^{++} ; mißt man die nach einer bestimmten Zeit (200 Sek.) erreichte opt. Dichte des Farbstoffs mittels BECKMANN-Spektrophotometers, so kann man aus einer Eichkurve auf halblogarithm. Papier die Mn^{++} -Menge ablesen. Genaue Arbeitsvorschrift im Orig.; es wird mit gesätt. Lsgg. von Diäthylanilin u. KJO_4 u. mit einem Phosphat-Citrat-Borat-Puffer ($\text{pH } 7,0$) gearbeitet, die Photometer-Ablesung erfolgt genau 200 Sek. nach Zusatz der KJO_4 -Lsg. zum Gemisch. Mehrere Beispiele für Mn^{++} -Bestimmungen in 0,5 g-Proben menschlicher Gewebe u. von Hefe im Vgl. zu einer colorimetr. Makrometh. (Mn^{++} als KMnO_4 bestimmt). Es wurden Mn^{++} -Mengen von 0,0004 bis 0,04 γ je ml Probe mit einer Genauigkeit von $\pm 15\%$ bestimmt. (J. biol. Chemistry 170. 509—14. Sept. 1947. Chicago, Univ., Abtl. für Pharmakologie.)
v. DECHEND. 5750

Zacharias Dische, *Eine neue spezifische Farbreaktion auf Hexuronsäuren*. (Vgl. Proc. Soc. exp. Biol. Med. 55. [1944.] 217.) Die Schwierigkeiten u. Fehlerquellen bisher angewandter Best.-Methoden für Hexuronsäuren (I) werden erörtert. Vf. beschreibt eine neue, für I hochspezif. u. empfindliche Farbkr. u. ihre Anwendung zur Mikrobest. in biol. Materialien. Zu 1 ml Lsg. mit 5—100 γ I werden unter Kühlung 6 ml H_2SO_4 zugesetzt. Die Mischung wird 20 Min. am sd. W.-Bad erwärmt. Nach Abkühlen werden unter Schütteln 0,2 ml einer 0,1%ig. Lsg. von reinem Carbazol zugegeben. Es tritt rasch eine Rotfärbung auf, die nach 2 Std. am stärksten ist u. 1 Std. konstant bleibt. Sie ist gegen W. sehr empfindlich. Bei 5 γ I/ml tritt eine eben merkliche Färbung auf. Bei einer Konz. von 0,01%, bei der I eine tiefviolettrote Färbung gibt, tritt bei echten Zuckern keine Rk. auf. Vergleichende Unterss. ergaben, daß I-Komplexe u. Polyuroneide eine Rk. ergeben, die in ihrer Stärke dem Geh. an I entspricht. Heparin gibt eine Rk., die 60% stärker ist, als der entsprechenden Menge Glucuronsäure entspricht. Ascorbinsäure u. einige andere Verb. reagieren nicht, die echten Zucker geben von der Rk. von I sehr verschied. Reaktionen. Die Verwendung der Rk. zum Nachweis u. zur Mikrobest. von I in Geweben u. Körperfl. wurde eingehend untersucht. (J. biol. Chemistry 167. 189—98. 1947. New York, Columbia Univ., Coll. of Physicians and Surgeons, Dep. of Biochem.)
SCHWAIBOLD. 5750

F. E. Shideman und A. R. Kelly, *Die Anwendung der Silicomolybdänsäuremethode zur Morphinbestimmung auf das photoelektrische Colorimeter*. 1937 wurde von SNELL u. SNELL (Colorimetric methods of analysis II, New York) eine Meth. zur quantitativen Best. von Morphin (I) in Geweben u. biolog. Fl. ausgearbeitet, die auf der Tatsache beruht, daß I Silicomolybdänsäure (II) in alkal. Lsg. zu einem zur colorimetr. Analyse geeigneten blauen Prod. reduziert. Die Meth. arbeitet auf 2% genau bei 2—7 mg I. Vf. haben diese Meth. modifiziert u. zu einem Halbmikroverf. unter Verwendung des photoelektr. EVELYN-Colorimeters angewendet. Erreicht wurde eine genaue Proportionalität bis zu 0,7 mg I; mit nur einer leichten Abweichung vom linearen Verlauf über diesem Wert. Zur Aufstellung der Eichkurve wurden verschied. Mengen Morphinsulfat (0,1—1 mg) zu 5 cm^3 dest. W. in 25 cm^3 -Kolben gegeben u. je 4 cm^3 II-Reagens hergestellt nach SNELL u. SNELL, gefolgt von 0,5 cm^3 einer 5%ig. Lsg. von Trichloressigsäure (III) u. danach von 10 cm^3 10%ig. NH_4OH . Nach dem Auffüllen auf 25 cm^3 mit dest. W. u. kräftigem Schütteln wird 25 Min. bei Zimmertemp. stehen gelassen. Die Lsg. wird sodann [10 cm Öffnung; Filter 660 (635—720 $\text{m}\mu$)] mit einer I-freien, auf gleiche Weise vorbehandelten Lsg. verglichen. — Das Absorptionsmaximum

liegt im sichtbaren Gebiet zwischen 6700 u. 7000 Å. — Es wurden Bestimmungen an I enthaltenden Gewebestücken durchgeführt, unter Verwendung von $>0,5 \text{ cm}^3$ einer 5%ig. III-Lsg. (pro 25 cm^3 Gesamtvol.), um die enzymat. Wrkg. anzuhalten. Die wiederaufgefangenen Mengen I lagen zwischen 93 u. 110%. $0,5 \text{ cm}^3$ des III-Reagens scheinen die optimale Menge zu sein. Der p_H -Wert der Endlsg. betrug 9,94—9,98. Dieser Wert wurde auch durch Herst. von Lsgg. von 5%ig. Essigsäure, von $0,1 \text{ n HCl}$, von 5%ig. Mono- u. von 5%ig. Dichloressigsäure erreicht. Das Vermögen dieser Säuren, die Empfindlichkeit u. den Bereich vorliegender Meth. zu steigern, nimmte in der Reihenfolge III, Di-, Monochloressigsäure, HCl, Essigsäure ab. Die Spezifität von III beruht daher auf der Anzahl der Cl-Atome u. nicht auf dem p_H oder dem Acetatrest selbst. (Science [New York] 106. 298—99. 26/9. 1947. Michigan, Univ., Dep. of Pharmacol.)

PETERS. 5750

Jean Robinson, Nora Levitas, Fred Rosen und William A. Perlzweig, *Das fluoreszierende Kondensationsprodukt von N¹-Methylnicotinamid und Aceton*. 4. Mitt. Eine Schnellmethode zur Bestimmung der Pyridinnucleotide in tierischem Gewebe. Der Coenzym-Gehalt von Rattengewebe. (3. vgl. C. 1947. E. 1929.) Bei dem Vers., die Alkali-Aceton-Kondensationsmeth. zur Best. von Pyridinnucleotiden im Blut (l. c.) auf die Best. von Pyridinnucleotiden im Gewebe anzuwenden, zeigte sich, daß diese Werte zu niedrig werden. Die Meth. wurde dahin abgeändert, daß an Stelle von Trichloressigsäure Nicotinamid, ein spezieller Hemmstoff für Nucleotidasen, verwandt wurde. Um weiter einem Zerfall von Pyridinnucleotiden entgegenzuwirken, müssen unmittelbar nach Tötung der Versuchstiere die zu untersuchenden Organe in eine Lsg. von Nicotinamid + $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$ gelegt werden. $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$ eignet sich als Oxydationsmittel besser als Ferricyanid, da es weder die fluorimetr. noch die mikrobiolog. Best. stört. Als Versuchstiere dienten männliche u. weibliche Ratten des Osborn-Mendel Stammes im Gewicht von 100—250 g. Arbeitsweise: Die Tiere werden durch Dekapitation getötet. Ein ganzer Leberlappen, eine ganze Leber mit Kapsel oder ein großer Teil eines Skelettmuskels (0,5—2 g) werden schnell herausgeschnitten, in einem 5—10 ml Becherglas untergetaucht, das 4—7 ml einer 2%ig. Nicotinamid-Lsg. + 15—20 mg $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$ enthält. Für wenigstens 4 Std. bei Zimmertemp. tritt kein Verlust an Coenzym ein. Der Inhalt des Becherglases wird nach Zusatz von 10—15 ml 2%ig. Nicotinamid-Lsg. — ohne $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$ — in 30—120 Sek. zu einem homogenen Brei vermahlen u. nach Auffüllung auf 50—100 ml filtriert. Filtrat ist, kühl aufbewahrt, 48 Std. haltbar. Gemessen wurde mit einem COLEMAN-Fluorimeter Modell 12 A, Meßbereich 0,125—1 γ DPN. Bestimmt wurden die Pyridinnucleotide wie in (l. c.) beschrieben. Der Coenzym-Geh. von Leber, Niere u. Muskel wurde ermittelt. Die Ergebnisse der fluorimetr. Meth. stimmen gut überein mit den auf mikrobiolog. Wege gewonnenen Werten. Bei Unters. einer 10fach größeren Anzahl von Tieren wurden niedrigere Mittelwerte gefunden. Der Grund dafür mag in der unterschiedlichen Ernährung der Versuchstiere liegen. Er wurde nicht näher untersucht. Ein Vgl. der mikrobiolog. gefundenen Nicotinsäure-Werte mit den fluorimetr. gefundenen Nucleotid-Werten zeigt, daß die gesamte Nicotinsäure in Form der Nucleotide vorliegt. (J. biol. Chemistry 170. 653—59. Okt. 1947. Durham, N. C., Duke Univ., School of Med., Biochem. Abt.)

BRAUKMANN. 5750

Wolfgang Laves und Justin Betz, *Cytochrom c-Pentdyopent*. Das durch Oxydation von Cytochrom c mit H_2O_2 gewonnene Propentdyopent gibt die Pentdyopentreaktion; das Absorptionsmaximum liegt wie bei der Rk. mit Häm in u. Hämochromogen bei 525 μ , während Verwendung von Ascorbinsäure als Reduktionsmittel das Maximum zum langwelligen Bereich hin verschiebt. (Ärztl. Forsch. 1. 192—93. 25/7. 1947. München, Univ., Inst. für gerichtl. Med.)

SCHWEIGER. 5762

Kjell Agner und Karl Erik Belfrage, *Eine spezifische Mikromethode zur colorimetrischen Bestimmung von Methanol im Blut*. Es wird die Best.-Meth. von EGERWE (C. 1938. I. 668) benutzt, bei der Formaldehyd (I) mit Chromotropsäure (II; 1.8-Dihydronaphthalin-3.6-disulfonsäure) colorimetr. bestimmt werden kann. Methanol (III) wird zu diesem Zweck vorher zu I oxydiert. Man hämolysiert 0,2 ml Capillarblut in einem Zentrifugenröhrchen, das 0,2 ml Heparin-Lsg. enthält, gibt dann 0,2 ml 25%ig. Trichloressigsäure dazu u. zentrifugiert. 0,1 ml des Filtrates in ein Reagensgläschen pipettieren, mit 0,1 ml KMnO_4 -Lsg. oxydieren (20 Min.), den Überschuß an KMnO_4 mit SO_2 reduzieren. Dann 4 ml einer Mischung von II u. H_2SO_4 (Stamm-Lsg.: 20 mg I in 4 ml 72%ig. H_2SO_4) zugeben u. auf dem kochenden W.-Bad 30 Min. erhitzen. Kühlen u. Extinktion mit dem ZEISS-PULFRICH-Photometer messen. Bei der Unters. der III-Eliminierung im Blut konnte festgestellt werden, daß bei einer III-Konz. von über 1/100 in der Min. 0,0017/100 eliminiert werden. Bei kleineren Konz. an III als 1/100 war dieser Betrag 0,0006/100/Minute. I konnte im Blut von III-Ver-

giftungsfällen nicht nachgewiesen werden. Bei gleichzeitiger Anwesenheit von A. wurde die Eliminierung von III verhindert. (Acta physiol. scand. 13. 87—94. 15/2. 1947. Stockholm, Serafiner Hosp., Chem. Labor.) KIMMERLE. 5764

H. Angewandte Chemie.

I. Allgemeine chemische Technologie.

J. R. Arthur und J. W. Linnett, *Der Wärmeaustausch zwischen einem Gasstrom und festem Granulat*. 1. Mitt. Durch ein senkrechtstehendes, außen durch einen Mantel mit fließendem W. auf konst. Temp. gehaltenes, mit granulierter Kohle gefülltes Rohr, das dicht unterhalb der Granulatoberfläche durch eine horizontale Heizspirale erwärmt wird, wird Luft geblasen u. die Temperaturverteilung in der Granulatschicht mit einer Anzahl Thermolemente gemessen. Die log-Darst. des Temperaturabfalls oberhalb u. unterhalb der beheizten Zone wird durch 2 Geraden wiedergegeben, deren Steigung von der Windgeschwindigkeit abhängig u. unabhängig von der zugeführten Wärmemenge ist. Bei der mathemat. Behandlung des Problems wird von konzentr. Ringen als Raumelemente gleicher Temp. ausgegangen. Die für den stationären Zustand hiernach errechneten Werte stehen in guter Übereinstimmung mit den experimentell gefundenen. Danach verläuft der Wärmeaustausch zwischen der Kohle u. dem Gas proportional ihrer Temp.-Differenz. Aus der um etwa eine Zehnerpotenz größeren Austauschgeschwindigkeit gegenüber der Wärmeleitfähigkeit der Kohle kann geschlossen werden, daß die Gastemp. in den einzelnen Abschnitten des Granulats nur unwesentlich von der der Kohle abweicht. (J. chem. Soc. [London] 1947. 416—24. März. Oxford, Univ., Anorgan.-chem. Labor.) LEHWALD. 5814

C. E. Ford, *Wärmeüberträger aus Graphit*. Die chem. Widerstandsfähigkeit u. die geringe Wärmeausdehnung machen Graphit sehr geeignet für Wärmeübertragungsrohre u. andere Apparaturen in der chem. Industrie. Ein Nachteil des Graphits ist seine Porosität (15—25%), die der Verwendung für wasserdichte Rohre u. dgl. im Wege steht. Man imprägniert daher die Graphitgeräte mit einer aushärtbaren Masse auf Phenol- oder Furfurolbasis. Die Harze werden nach dem Tränken ausgebacken. Graphitkessel-, -leitungen u. -kondensatorrohre eignen sich für viele Zwecke, so für die Fabrikation von Essigsäure, $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, Salzlsgg., CS_2 , CCl_4 , NaOH, HCl, gechlorte KW-stoffe, Öl, galvan. Lsgg., saure Spinnbäder, H_2SO_4 usw. Graphitleitungen vertragen hohe Drucke u. Temp. bis 240° F., unter Umständen sogar bis 338° F. (Chem. Engng. 54. Nr. 1. 92—96. Januar 1947. Cleveland, O., National Carbon Co.) FRIEDEMANN. 5814

Ludwig Ternájkó und Heinrich Preisseecker, „Metabenzol-Regel“ zur Herstellung einer gewünschten Mischung in einer gewünschten Menge. Die bekannte Mischungsregel wird erweitert u. ermöglicht dann die Herst. einer best. Menge einer Lsg. von gewünschter Konzentration. Dabei wird die Mischungsregel zu einem Sechsring (Bzl.-Ring) ergänzt. Die Berechnung wird an einem Beispiel erläutert. (Österr. Chemiker-Ztg. 48. 47. Jan./Febr. 1947.) WESLY. 5822

D. Ramondt, *Die Anwendung von Ionenaustauschern*. Die bekannten Grundlagen der Wirkungsweise von Ionenaustauschern werden ausführlich erörtert. Ein bewährter Kationenaustauscher ist *Dusarit* (I), der durch Behandlung von Steinkohle mit SO_3 gewonnen wird. Leitet man Melasse über sauer wiederbelebten I, so werden alle in der Melasse enthaltenen Salze in die entsprechenden Säuren umgewandelt, wodurch der isoelekt. Punkt vieler in der Melasse enthaltenen Kolloide überschritten u. ein Teil der Kolloide ausgeflockt u. von dem körnigen I abfiltriert wird. Nach Versetzen des sauren Filterablaufes mit Kalkmilch lassen sich aus 100 kg Melasse 25—30 kg Zucker von 90° Polarisation gewinnen. Die Hintereinanderschaltung eines Kationen- u. Anionenaustauschers (aus Kunstharzen bestehend) ermöglicht die Entsalzung von Wässern. Diese Entsalzung wird auch angewandt, um die anorgan. u. organ. Nichtzuckerbestandteile des Zuckersaftes zu beseitigen, wodurch die Melassemenge vermindert wird. Es gelingt auf diese Weise, 90% der Asche u. 70% der organ. Nichtzuckerstoffe zu entfernen. Durch Verzicht auf die Trocknung der durch Kondensation von Phenolen mit Aldehyden (Kationenaustauscher) oder von Aminen mit Aldehyden (Anionenaustauscher) gewonnenen Gele behalten die Poren ihre ursprüngliche Größe; diese Poren können nicht nur kleine Atomkomplexe, sondern auch großmol. Verbb., wie Farbstoffe, aufnehmen. Diese unter dem Namen *Asmit* auf den Markt gebrachten Harze sind der Aktivkohle in ihrer Adsorptionsfähigkeit überlegen. Die Wiederbelebung erfolgt mit Säure für die Kationen-, mit Alkali für die Anionenaustauscher.

(Mitt. chem. Forsch.-Inst. Ind. Österreichs 1. 77—80. Okt. 1947. Amsterdam, Industriële Maatschappij Activit N. V.) WESLY. 5826

Marcel Patry und Robert Duguet, *Über die Absorption von Kohlenoxyd durch ammoniakalische Kupfercarbonatlösungen.* (Vgl. C. 1948. II. 810.) Zur Feststellung des Mechanismus der Absorption von CO beim Durchleiten durch eine ammoniakal. Kupfercarbonatlg. leiteten Vff. Gemische von CO u. N₂ wechselnder Zus. in eine Lsg., deren Zus. der in der Industrie zu diesem Zweck üblichen ähnlich war. Zur Best. der Bindungsgeschwindigkeit des CO wurden die Gasvoll. beim Eintritt u. Austritt aus der Fl. gemessen u. ferner die nach Zers. des gebildeten Komplexes durch KCN in Freiheit gesetzte Menge CO bestimmt. Die Menge an effektiv verbrauchtem CO stieg regelmäßig mit der Zeit bis zur Sättigung (nach ca. 75 Std.) an. Andererseits erhält man nach der KCN-Meth. nur die Menge des gebundenen, nicht die des absorbierten CO. Die nach dieser Meth. erhaltenen CO-Mengen sind stets niedriger als die durch Volumenmessungen erhaltenen Werte. Diese CO-Menge geht durch ein Maximum u. wird mit der Zeit immer geringer. Wenn die Volumenmessungen zeigen, daß die Lsg. gesätt. ist, ist mittels KCN nur eine geringe Menge CO nachweisbar. Läßt man die Lsg. genügend lange stehen, so erhält man gegen Null gehende Werte. Die Absorption des CO durch die ammoniakal. Kupfercarbonatlg. zeigt 3 verschied. Formen: eine physikal. Lsg., wenig stabiler, durch KCN zersetzbarer Komplex u. schließlich stabiler, durch KCN nicht mehr zersetzbarer Komplex. (C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 225. 1158—59. 10/12. 1947.) GOTTFRIED. 5848

Henry F. Hebley, *Bei der Rauchverminderung wenig beachtete Faktoren.* Im allg. wird die Best. der abgelagerten Staubmenge pro Flächeneinheit als Maß für die Luftverunreinigung gewählt u. an Hand der Analyse ihre Herkunft ermittelt. Vff. führt verschied. Faktoren an, die die Messungen stark beeinflussen können, wie Windrichtung, therm. u. dynam. Turbulenz der Atmosphäre, Feuchtigkeit, Nd., Temperaturumkehrung in der Atmosphäre, Wrkg. von Kondensationskeimen im Hinblick auf Nebel- u. Dunstbildg., Einfl. von Flugasche usw. Es werden Meßverf. erläutert, die die Konz. der Verunreinigung zu bestimmen ermöglichen. Die Aufgabe ist so schwierig u. vielfältig, daß ein sorgfältiges Programm notwendig sei, nach dem Wärmetechniker, Klimatologen, Chemiker, Ärzte, Statistiker u. Wirtschaftsfachleute arbeiten müßten, um die Verunreinigung der Atmosphäre auf ein Mindestmaß einzuschränken. (Mechan. Engng. 69. 281—87. April 1947. Pittsburgh, Pa., Pittsburgh Coal Co.)

H. SCHÖBERL. 5850

S. G. Terjesen und G. B. Cherry, *Die Entfernung von Mikroorganismen aus Luft durch Filtration.* Vff. führten Verss. zur Entfernung von Mikroorganismen aus Luft durch Filtration durch. Die verwendeten App., ihre Handhabung sowie die angewendete bakteriolog. Technik werden ausführlich beschrieben. Als Testorganismen wurden *Staph. albus* sowie *B. subtilis*-Sporen benutzt. Die Arbeitsweise der Vff. gestattet, Wirksamkeiten bis 99,9998% zu beurteilen. Schlackenwollschichten von 3 Zoll Dicke werden bei den Verss. der Vff. nicht von den Mikroorganismen überwunden, während gleiche Dimensionen von Glaswolle den Ansprüchen nicht genügen. (Trans. Instn. chem. Engr. 25. 89—96. 1947. Blackley, Manchester, Hexagon House, JCY Ltd., Dyestuffs Div.) GERHARD GÜNTHER. 5850

L. Silver, *Gaskühlung mit Kondensation durch Wasser.* Vortrag mit umfangreicher Diskussion. Beschreibung von Arbeitsweise u. Wirtschaftlichkeit von mit Kühlwasser arbeitenden Gaskühlern. Hierbei werden atmosphär. Kondensatoren (Außenberieselung der Kühlrohre), Röhrenkühler u. Waschtürme miteinander verglichen u. Berechnungen von Wärmeübergangskoeffizienten angestellt. Bes. erörtert wird das Problem der Naphthalinabscheidung. — 4 Abbildungen. (Trans. Instn. chem. Engr. 25. 30—42. 1947.) GERHARD GÜNTHER. 5858

Emil Slavíček *Über Gegenstromauslaugung.* 2. Mitt. (1. vgl. Chem. Listy Vědu Průmysl 38. [1944.] 206.) Es wird eine graph. Lsg. der Gegenstromauslaugung abgeleitet, mittels welcher man die erforderliche Anzahl von Auslaugungsgefäßen u. den Auslaugungsgrad bestimmen kann. Die Richtigkeit der Formel, nach der man diese Größen bestimmen kann, wird mathemat. bewiesen. Eine graph. Darst. dieser Formel gestattet schnelle Berechnung des Auswaschvorgangs. Es wird eine theoret. Lösung der techn. Zuckerdiffusion vorgeschlagen. Unter Berücksichtigung von Anforderungen der Praxis werden die Verhältnisse bei Inbetriebsetzung der Auslaugevorr. erörtert u. die Formeln abgeleitet, welche die Annäherung an die Gleichgewichtslage erfassen. Etwaige Adsorption des ausgelaugten Stoffs am Rohprod. wird durch ein Nomogramm berücksichtigt. — 2 Tabellen, 16 Diagramme. (Chem. Listy Vědu Průmysl 39. 6—13. 10/8. 1945. Zlín, Forschungsinst. der Bata A. G.) STEINER. 5862

Emil Slaviček, *Über Gegenstromauslaugung*. 3. Mitt. (2. vgl. vorst. Ref.) Gibt man in jedes Gefäß einer Auslaugeapp. reines Lösungsm. i-mal nacheinander in gleichen Mengen zu, so spart man bei dieser „Mehrfachauslaugung“ bei gleichem Auslaugungsgrad gegenüber dem üblichen Verf. an Lösungsmittel. Hierbei erzielt man mit der gleichen Menge Lösungsm. einen höheren Auslaugungsgrad. Die Auslaugungsdauer kann verlängert werden, gleich bleiben oder kürzer sein, je nachdem ob $i(l+a) = s$ bzw. $>s$ bzw. $<s$ ist ($a =$ Eigenvol. des Rohmaterials, ausgedrückt durch das Vol. des Zurückgehaltenen als Einheit; $s =$ Extrakt-Rückstand). Bei der Mehrfachauslaugung wird also entweder der Zeitverlust durch Ersparnis an Lösungsm. aufgewogen oder man spart an Zeit wie an Lösungsmittel. Graph. Darst., mathemat. Formeln u. ein prakt. Beispiel aus der Zuckerindustrie erläutern die Gedankengänge. (Chem. Listy Vědu Průmysl 41. 102—07. 10/5. 1947. Brünn, TH, Physikal. Inst.)

STEINER. 5862

R. Ráw, *Die Kontrolle der fraktionierten Destillation durch Messungen des Brechungsindex*. Am Beispiel eines tern. Gemisches von Anilin, Äthyl- u. Diäthylanilin wird gezeigt, daß eine fraktionierte Dest. in der Industrie durch laufende Messung der n_D -Werte mit zufriedenstellender Genauigkeit in einfacher Weise verfolgt werden kann. Bei einem n_D -Unterschied von 0,01 läßt sich die Zus. des Destillates mit einem auf $\pm 0,1^0$ genau arbeitenden ABBE-Refraktometer mit 1—2%ig. Genauigkeit bestimmen. n_D -Werte u. Volumenzus. stehen in linearer Beziehung zueinander. D^{15} , n_D^{15} , n_D^{20} u. Temperaturkoeff. des n_D ($\times 10^{-4}^0$) werden für folgende Verb. angeführt (in gleicher Reihenfolge): *Anilin*: 1,026, 1,5870, 1,5850, 4,0. — *o-Toluidin*: 1,005, 1,5738, 1,5716, 4,4. — *m-Toluidin*: 0,996, 1,5697, 1,5676, 4,2. — *Methylanilin*: 0,992, 1,5727, 1,5702, 5,0. — *Äthylanilin*: 0,964, 1,5560, 1,5535, 5,0. — *Äthyl-o-toluidin*: 0,954, 1,5483, 1,5456, 5,4. — *Dimethylanilin*: 0,961, 1,5604, 1,5579, 5,0. — *Diäthylanilin*: 0,937, 1,5437, 1,5413, 4,8. — *Diäthyl-o-toluidin*: 0,912, 1,5088, 1,5065, 4,6. — *Diäthyl-m-toluidin*: 0,930, 1,5383, 1,5362, 4,2. — *Benzyläthylanilin*: 1,034, 1,5970, 1,5950, 4,0. (J. Soc. chem. Ind. 66. 451—53. Dez. 1947. Huddersfield, Imp. Chem. Ind., Exp. Dep., Labors.)

LEHWALD. 5864

Herbert Wirth, *Instrumente und ihre Anwendung*. Nach dem Stande der nord-amerikan. Industrie von 1944 werden ausführlich die verschied. Arten von Selbstschreibern, automat. Steuerorganen zur Regelung von Betriebsvorgängen besprochen, wie sie zur Betriebsüberwachung aus ökonom. u. Sicherheitsgründen sowie zur Aufrechterhaltung einer gleichmäßigen Produktion dienen, also von Druck, Temp., Flüssigkeitsstand, von fl. u. gasförmigen Zusätzen, ferner zur Messung von Strömungen, Rotationsgeschwindigkeit, Gewicht, Feuchtigkeit, Viscosität, Dichte, Einwaagen, p_H Kohlensäuremenge, elektr. Potential, Spannung, Stromstärke, Widerstand, Dielektrizitätskonstanten usw. Einfachere u. kompliziertere Systeme, das Wesentliche über Hauptorgane wie Regelventile, Druckmembrane, Gegendruck, Thermolemente in ihrer Verwendung werden geschildert u. auf die theoret. Grundlagen von Einstellverzögerung, Wirkungsbereich usw. eingegangen. (Quím. ind. [Montevideo] 1. 27—37. 143—64. 243—59. Juni 1947.)

ZELLNER. 5886

John C. Kalbach, *Das Fließbett bei chemischen Reaktionen*. Beim sogenannten Fließbett (FB) wird ein Gasstrom durch eine Schicht einer gepulverten festen Substanz durchgeblasen, wobei diese in eine heftige Bewegung, ähnlich einer kochenden Fl. gerät. Hierdurch wird eine sehr gleichmäßige, leicht kontrollierbare Temp., eine sehr gute Wärmeleitung u. große Rk.-Geschwindigkeit erreicht. Anwendung findet das FB u. a. bei der Vergasung fester Brennstoffe. Die Geschwindigkeit, mit der das Gas durchgeleitet werden muß, entspricht der Teilchengröße; gewöhnlich beträgt die Gasgeschwindigkeit 0,5—2,0 Fuß/Sekunde. Man kann zwei Arten der Rk. zwischen festem Körper u. Gas unterscheiden: 1. die, bei der ein oder mehr Rk.-Prodd. fest bleiben, wie Red. von Oxyden, Abrösten von Erzen, Calcinieren von Kalkstein u. Entschwefeln von Gas mit Fe_2O_3 , 2. Rkk., bei denen die Prodd. gasförmig werden, wie bei leicht flüchtigen Metallen, Vergasung fester Brennstoffe u. Chlorierung mancher Erze. Im ersteren Fall bildet sich eine Haut von umgesetztem Material über dem festen Bett, was allmählich die Rk. hemmt, im zweiten Fall reichert sich das Bett mit nicht reagierenden Verunreinigungen an. Größe der Anlage, Menge des festen Körpers, Geschwindigkeit des Gases usw. müssen von Fall zu Fall berechnet werden. Die kontinuierliche Ausgestaltung des Verf. erfordert genaue Berechnung aller einschlägigen Faktoren. (Chem. Engng. 54. Nr. 1. 105—08. Jan. 1947. New York.)

FRIEDEMANN. 5896

Robert Jagitsch und Björn Mattson, *Zur Berechnung des chemischen Umsatzes in technischen Pulversystemen aus der exakt bestimmten Reaktionsgeschwindigkeit*. Es wird gezeigt, daß die Größe des Umsatzes in techn. Pulvern aus der exakt bestimmten

Geschwindigkeitskonstanten u. der Korngrößenverteilung der Pulver berechnet werden kann. Als Beispiel wird die Spinellbildung im Syst. Zinkoxyd-Aluminiumoxyd herangezogen, deren Kinetik vorher eingehend untersucht wurde (B. BENGTSON u. R. JAGTSSON, C. 1947. E. 849). An Hand dieser Theorie wird die Geschwindigkeitskonstante berechnet u. weiter aus der experimentell best. Korngrößenverteilung der Umsatz berechnet. Die Übereinstimmung der Rechnung u. des Vers. legt es nahe, auch bei techn. Unterr. die Verhältnisse nach dieser Meth. zu studieren. Eingehend werden die Temp.-Funktion der Ausbeute, das Temp.-Inkrement bei der Rk. u. die Bedeutungslosigkeit der TAMMANSCHEN Exponentialfunktion bei Pulverkk. besprochen. Die Rechnungen sind im einzelnen ausgeführt u. Tabellen veranschaulichen die Ergebnisse. (Chimia [Zürich] 1. 105—09. 15/5. 1947. Göteborg, Chalmers Tekniska Högskola, Inst. för teknisk kemi.) NOWOTNY. 5896

Enzo A. Martinuzzi, *Katalytische Oxydationen in der Gasphase*. Als Katalysator dient V_2O_5 . Die Herst. von 4 Katalysatoren aus NH_4 -Metavanadat auf Trägern wie Kieselgur, SiO_2 -Gel wird beschrieben; die Wrkg. der Kontakte an SO_2 -Luft u. A.-Luft wird geprüft. Ferner wird ein Kontakt aus Ag-Chromat auf Kieselsäuregel mit 7,5% Cr_2O_3 erwähnt. (Rev. Fac. Quím. ind. agric., Santa Fe, Argentina 15/16. 97—107. 1946/47.) ALTPETER. 5904

H. P. Rooksby, *Die Anwendung der Röntgenstrahlen in der Industrie*. Überblick über die Anwendungen der Röntgenstrahlen in der Industrie. Erwähnt werden: Durchstrahlung von Eisen u. anderen Schwermetallen u. von Schweißnähten, Prüfung von Verstärkerrohren, Heizplatten, Gemälden, Briefmarken usw., sowie techn. Einzelheiten, über die dazu notwendigen Röntgenanlagen, bes. solche für hohe Röhrenströme u. schließlich das Röntgenkino. — Anwendungsmöglichkeiten zur Erforschung des Feinbaus der Materie (Spektralanalyse, Strukturanalyse). Die für diese u. die daran anschließenden Methoden entwickelten Hilfseinrichtungen, wie Kristallmonochromator, Zählrohrgoniometer mit automat. Registrierung sowie eine Spezialkammer zur Messung elast. Spannungen sind eingehend beschrieben. (Mem. Soc. roy. belge Ing. Industriels, Ser. B 60. 21—41. 1947. Wembley, Angleterre, Labor. de recherches de la General Electric Co., Limited.) SCHAAL. 5906

II. Betriebsschutz. Feuerschutz.

Charles R. Williams, Merrill Eisenbud und Stanley E. Pihl, *Quecksilbervergiftungen bei der Fabrikation von Trockenzellen*. Bei der Fabrikation von RUBEN-MALLORY-Zellen sind Hg-Vergiftungen mit Ausnahme einiger akuter Fälle nicht vorgekommen. Offenbar ist HgO weniger gefährlich als Hg-Dampf. Ein Zusammenhang zwischen dem Hg-Geh. im Urin u. dem Gesundheitszustand des Individuums konnte nicht gefunden werden. Wesentlich schwerwiegender ist die Gefahr beim Amalgamieren des Zinkbandes, das mit Hg-Metall erfolgt, weil es unvermeidlich ist, daß dabei Hg auf Tische u. Fußboden gelangt. — Aufzählung der bewährten Gegenmaßnahmen. Bei deren Beachtung bleibt die Hg-Konz. überall $<0,1 \text{ mg/m}^3$. Im Lagerraum für die Zellen ist auf fehlerhafte Zellen zu achten. (J. ind. Hyg. Toxicol. 29. 378—81. Nov. 1947.) DROTSCHMANN. 5932

W. N. Krajuchina, *Berufliche Hauterkrankungen und ihre Prophylaxe in einer Erdölraffinerie*. Beschreibung der Hauterkrankungen bei der Belegschaft einer Erdölraffinerie u. der erfolgreichen Vorbeugungsmaßnahmen. An der Arbeitsstelle wurden in der Luft festgestellt (in mg/Liter): 0,001—0,005 Bzl., bis 0,02 KW-stoffe, 0,0045 bis 0,017 CO. Die Arbeitstemp. bei den Öfen erreichte in den Sommermonaten 42° . (Гигиена и Санитария [Hyg. u. Sanitätswes.] 12. Nr. 11. 53. Nov. 1947.) TROFIMOW. 5932

I. P. Ischkin und P. S. Burbo, *Verfahren zur Verhütung von Explosionen von Luftzerlegungsapparaturen*. Als gefährlichste Verunreinigung bei der Luftzerlegung tritt bisweilen C_2H_2 auf. Es läßt sich am einfachsten durch Adsorption an Silicagel von 1—3 mm Korngröße entfernen. In Vers. wird das Verf. erprobt u. festgestellt, daß das mit C_2H_2 gesätt. Silicagel auch in Ggw. der Fl. aus dem Verdampfer keine Explosionsgefahr bietet, u. daß die Durchführung des Verf. auch in techn. Maßstab möglich ist. (Кислород [Sauerstoff] 4. Nr. 5. 26—34. Sept./Okt. 1947.) R.K. MÜLLER. 5936

M. P. Ssergejew, *Druckleitungen und große Behältnisse für flüssiges Chlor*. Auf Grund langjähriger Erfahrungen empfiehlt Vf. die Anwendung von trockener Druckluft bei der Handhabung von fl. Cl an Stelle des Übergießens, bes. bei Versendung des Cl auf der Eisenbahn. (Гигиена и Санитария [Hyg. u. Sanitätswes.] 12. Nr. 10. 26—27. Okt. 1947.) ULMANN. 5936

Jerome Goldenson und Jess W. Thomas, *Bestimmung von Acetylentetrachlorid in Luft. Schutzleistung durch Gasmasken-Kanister gegen Acetylentetrachlorid*. Beschreibung eines tragbaren Gerätes, in welchem Acetylentetrachlorid nach Verbrennung in einer mit Platinfolie gefüllten Quarzröhre in alkal. Arsenitlsg. als Chlorid bestimmt werden kann. Ausbeute ca. 95% oder besser. Die Best. ist zwischen 0 u. 0,18 mg/Liter gut durchführbar. — Mit ihrer Hilfe wurde gezeigt, daß mit Aktivkohle gefüllte Kanister prakt. einen Dauerschutz geben. (J. ind. Hyg. Toxicol. 29. 14—22. Jan. 1947. Maryland, Edgewood Arsenal, Chem. Warfare Serv.) JUNG. 5936

Robert C. Reinhardt, *Der Umgang mit Vinylidenchlorid. Vinylidenchlorid (I)*, das bei -40 bis $+25^{\circ}$ aufbewahrt wird, nimmt Luftsauerstoff unter Peroxyd-Bldg. auf; die Peroxyde wirken als Polymerisationskontakte, wodurch Explosionen entstehen können. Zur Verhinderung der Peroxydbldg. werden phenol. Inhibitoren vorgeschlagen. In jedem Falle wird jedoch Lagerung unter Luftausschluß empfohlen. Die Endprod. der langsamen Zers. der Peroxyde sind Formaldehyd, Phosgen u. HCl. Der Flammpunkt von I liegt bei -10° , die Explosionsgrenze zwischen 7 u. 16% in Luft bei Raumtemperatur. (Chem. Engng. News 25. 2136. 28/7. 1947. Midland, Mich., Dow Chemical Co.) NOWOTNY. 5944

III. Elektrotechnik.

Georg Kroker, *Einsatz und Überwachung von Kunststofffolien im Elektromaschinenbau*. Überblick über die mechan. u. elektr. Eigg. von Folien aus Cellulosetriacetat u. ihre Anwendung im Elektromaschinenbau. Die für diesen Verwendungszweck gestellten Anforderungen u. geeignete Prüfverf. werden zusammengestellt. (Kunststoffe 37. 221—22. Okt./Dez. 1947.) SCHNELL. 5956

A. D. Sskolow und Je. P. Bakrina, *Über Wege zur Verbesserung der elektrischen Isolationseigenschaften hochfester Asboresit-Preßstoffe*. Durch Zusatz von 1—2% Kalk konnte die Durchschlagfestigkeit des im Heißpreßverf. hergestellten Asboresits K-6 (aus Phenolaldehyd u. Langfaserasbest) bis auf 1,3—1,6 kV/mm erhöht werden. Die Schlagfestigkeit wurde jedoch dadurch von 20—30 auf 12—20 kgcm/cm² gesenkt. Wurde die Asboresitmasse im Trockenwalzverf. hergestellt, so stieg die Durchschlagfestigkeit bis 5—11 kV/mm. Gleichzeitig wurden Härte u. Druckfestigkeit erhöht, Schlagfestigkeit u. therm. Festigkeit vermindert. (Вестник Электропромышленности [Nachr. Elektro-Ind.] 18. Nr. 9. 15—20. Sept. 1947.) ERDNISS. 5956

A.-R. Matthis, *Die Silicone in der Elektrotechnik*. Vf. gibt einen kurzen Überblick über die Verf. zur Herst. von Siliconen (I) u. beschreibt die chem. u. physikal. Eigg. der handelsüblichen fl. I, I-Lacke, -Harze, -Wachse u. Silastic (Silicon-Gummi). Auf Grund des hydrophoben Charakters, der Temp.-Beständigkeit u. der günstigen elektr. Eigg. (DK 2,7—2,8, Widerstand 10^{14} Ohm/cm) sind fl. I zur Herst. von Kondensatoren mit fl. Dielektrikum u. zur Hydrophobierung der Oberfläche von elektr. Leitern geeignet. I-Lacke werden zur Isolierung elektr. Leiter verwendet. (Ing. Chimiste [Bruxelles] 29. 74—83. Sept. 1947. A.C.E.C. Charleroi.) SCHNELL. 5956

R. Fichter, *Galvanische Elemente mit Verwendung von Magnesium*. Die Ausnutzung des Mg ist gewichtsmäßig fast dreimal günstiger als Zn, volumenmäßig aber 1,5mal ungünstiger. Andererseits kann aus Mg viermal mehr Energie herausgeholt werden als aus dem gleichen Gewicht Zn. Bei der Zusammenstellung eines neuen Mg-Elementes wurde die bewährte Depolarisationsmasse aus Braunstein, Graphit u. Ruß verwendet. Als Elektrolyt hat sich die folgende Zus. als zweckmäßig erwiesen: 20% Na₂S₂O₈, 6Na₂SO₄, 0,2 NaOH, 0,5 K₂Cr₂O₇. Na-Salze steigern die Spannung mehr als K-Salze. K₂Cr₂O₇ läßt die Spannung nur um 0,1 V absinken. NaOH ist günstig für die Korrosionsbeständigkeit des Mg. Rein Mg läßt sich schlecht bearbeiten, deshalb Verwendung von Legierungen. Brauchbar sind Legierungen mit 6 Al u. 2 Mn, die gleiche gute Spannungen liefern. Gespritzte Becher sind fast noch besser als Preßprofile oder gewalztes Blech. Amalgamieren oder Zusatz von Hg-Salzen erhöht zwar die Spannung, erhöht aber auch die Korrosionsanfälligkeit des Mg. Bes. günstig in dieser Hinsicht ist eine Vorbehandlung des Mg mit einer der bekannten Dichromat-HNO₃-Beizen: Erhöhung der Korrosionsbeständigkeit u. der Spannung. Die Becher werden zweckmäßig außen mit einem Kunstharzlack überzogen. Da bei der Entladung Gasentw. auftritt, muß an den Elementen eine Gasabzugsvorrichtung vorgesehen werden. Beim Verdicken des Elektrolyten darf die n. Verkleisterung in der Wärme nicht angewendet werden. Die Verss. ergaben, daß eine zweiteilige Mg-Batterie ungefähr dasselbe leistet wie eine dreiteilige Zn/C-Batterie. Da im vorliegenden Fall von dem üblichen Zellenaufbau ausgegangen worden ist, kommt es darauf hinaus, einen geeigneten Elektrolyten zu entwickeln u. eine geeignete Oberflächenbehandlung zu finden, um das Mg vor vorzeitiger

Zerstörung zu schützen. (Chimia [Zürich] 1. 141—46. 15/7. 1947. Neuhausen, Forschungsinst. der Aluminium-Ind. AG.) J. FISCHER. 5970

F. A. Kröger, *Anwendung lumineszierender Stoffe*. Lumineszierende Stoffe kommen bekanntlich dort zur Anwendung, wo man Strahlen, die für das menschliche Auge unsichtbar sind, sichtbar machen will. Diese unsichtbaren Strahlen können Elektronenbündel sein oder in Röntgenstrahlung, ultravioletter Strahlung oder auch infraroter Strahlung bestehen. Vf. gibt einen kurzen Überblick, welche lumineszierende Stoffe in jedem der einzelnen Fälle am geeignetsten sind. Besprochen werden lumineszierende Stoffe für Kathodenstrahlröhren (Oscillographen, Fernseh-Empfangsgeräte, Radarapparate), in der Röntgentechnik u. in Gasentladungslampen. Zum Schluß bespricht Vf. die Verwendung lumineszierender Stoffe zur Entdeckung ultraroter Strahlung. Es ist seit langem bekannt, daß einige dieser Stoffe, welche die Eig. besitzen, eine große Menge an Anregungsenergie aufzuspeichern zu können, durch infrarote Strahlung beeinflusst werden. Zwei Methoden des Nachweises sind zu unterscheiden. Bestrahlung eines angeregten Syst. mit Infrarot kann nämlich zwei entgegengesetzte Effekte zur Folge haben: 1) Auslösen des bestehenden Phosphoreszenzlichtes u. 2) übermäßig schnelles Ausstrahlen der aufgespeicherten Energie. Stoffe, bei denen der Löscheffekt benutzt wird, müssen eine ziemlich schwache, jedoch lange andauernde Phosphoreszenz aufweisen. Hierzu eignet sich am besten ZnS-Cu-Mn; fällt infrarote Strahlung auf den Stoff, so tritt ein Fluoreszenzblitz auf, wonach die Phosphoreszenz völlig ausgelöscht ist. Dagegen dürfen die Stoffe, bei denen der Aufleuchteffekt benutzt wird, gerade nur eine möglichst schwache spontane Phosphoreszenz entwickeln. Diese Stoffe sind Sr(S, Se)-(Sm, Eu) u. Sr(S, Se)-(Sm, Ce); auch ZnS-Cu-Pb zeigt günstige Eigenschaften. (Philips' techn. Rdsch. 9. 217—24. 1947.) GOTTFRIED. 5974

O. Weinreich, *Die Oxydkathode, experimentelle, theoretische und technische Entwicklung*. Vf. gibt einen eingehenden Überblick über die Entw. der Oxydkathode für Elektronenröhren u. Magnetrons bis 1945. Hieran fügt er Erörterungen über die bis dahin aufgestellten Theorien des Mechanismus der Emission in Abhängigkeit von Grundmaterial, Zus. der Oxydschicht, Behandlungs- u. Auftragsverfahren. In Tabellen werden die Ergebnisse von Verss. u. z. T. auch Rezepte für die Präparierung zusammengestellt, in Diagrammen das Verh. verschied. Kathoden bei Änderungen der Betriebsbedingungen dargestellt. Eingehend werden bes. die Erfahrungen mit Oxydkathoden für Magnetrons u. ähnliche Hochleistungsröhren diskutiert. (Rev. gén. Électr. 56. (31). 75—90. Febr. 1947.) KÜHNERT. 5974

Daniel Charles, *Herstellung von Photozellen*. Bei der Herst. von Photozellen wurden während des Auftragens der Cs-Schicht auf die Kathode laufend die Wärmeemission u. die photoelektr. Emission gemessen sowie die auftretenden Färbungen beobachtet u. die Ergebnisse in Diagrammen festgelegt, um hauptsächlich die optimalen Bedingungen für die Cs-Dest. zu ermitteln u. maximale Empfindlichkeit der Zelle zu erreichen. Unter den übrigen gegebenen Arbeitsbedingungen (Größe der Zelle usw.) wurde als Ergebnis bei der Herst. von 35 Zellen gefunden, daß die Dest. am besten 60 Min. bei 190° erfolgt, so daß 2 mg Cs übergehen. (C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 224. 1769—71. 16/6. 1947.) KALIX. 5976

IV. Wasser. Abwasser.

J. A. McLachlan, *Die Biochemie von Wasser und Abwasser*. 1. Mitt. Unter Darstellung der Zusammenhänge zwischen Wasserbeschaffung, Nutzung u. der natürlichen Selbstreinigung der Gewässer wird die Notwendigkeit einer systemat. Planung für den Ausbau der Abwasserreinigung als Voraussetzung für die Industrialisierung u. die Bodenkultur Südafrikas begründet. (South African ind. Chemist 1. 14—19. Sept. 31—35. Okt. 1947.) MANZ. 6010

J. Milbauer, *Ein Wort zur Beschaffenheit des Moldauwassers in Prag*. Seit 1875 haben die Werte für Abdampf- u. Glührückstand, Cl⁻, SO₄²⁻, Ca²⁺ u. Härte ständig zugenommen. Was die anorgan. Bestandteile betrifft, ist das W. der Moldau zwar schlechter als das W. der Donau bei Passau, aber besser als das W. der Seine bei Paris oder der Donau vor Wien. Moldauwasser ist kein gutes Trinkwasser, aber trotzdem trinkbar. (Chem. Listy Vědy Průmysl 41. 114—15. 10/5. 1947. Prag, TH, Inst. f. anorgan. chem. Techn.) STEINER. 6014

Alfred Torricelli, *Die sofortige Desinfektion von Trinkwässern durch Ozonisation*. Nach einem allg. Überblick über die verschied. Methoden zur Trinkwasserdesinfektion berichtet Vf. über eingehende Verss. zur Festlegung der optimalen Bedingungen für die Trinkwasserdesinfektion mittels Ozon u. stellt nach Aufstellung einer näher erläuterten zweckmäßigen Dokumentation über die baktericide Wrkg. von Desinfektionsmitteln einen Vgl. der baktericiden Wrkg. des Ozons mit der verschied. Chlorungsverf. auf,

aus dem auf eine Überlegenheit des Ozons in jeder Beziehung, bes. auch in bezug auf die sporentötende Wrkg., geschlossen wird. (Mitt. Gebiete Lebensmittelunters. Hyg. [Bern] 38. 176—207. 1947. Bern, Labor. du Serv. fédéral de l'Hygiène publ.)

NIEMITZ. 6024

S. Hoffmann, *Theorie und praktische Verwendung der oligodynamischen Metallwirkung in der allgemeinen Hygiene*. Unter Oligodynamie versteht man heute die Wrkg. geringer Mengen elektropositiv geladener Metallionen auf Kleinlebewesen tier. u. pflanzlicher Natur. Ag u. Cu werden hauptsächlich zu oligodynam. Verss. herangezogen, ihrer Legierung in bestimmtem Mengenverhältnis wird eine verstärkte bakterientötende Wrkg. zugeschrieben. Chem. reine Elemente zeigen keine Wrkg., daher ist Cu wegen seiner leichteren Oxydierbarkeit auch besser geeignet als Ag. Beschreibung orientierender Vorversuche. Die oligodynam. Wrkg. beruht auf der Adsorption des Metallions am Keim, über die chem. Wrkg. zwischen Metallion u. Bakteriensubstanz ist prakt. nichts bekannt. Die in der Literatur vertretenen Ansichten werden besprochen, ebenso die den Prozeß hemmenden bzw. fördernden Faktoren. Anwendung: Desinfektion von Trink- u. Badewässern mit dem Vorzug dauernder Geruchslosigkeit. — Schrifttum. (Schweiz. med. Wschr. 77. 1207—10. 15/11. 1947. Zürich, TH, Hygiene-Inst.)

DOSSMANN. 6024

Myrna F. Jones und Frederick J. Brady, *Einfluß der Wasserbehandlungsprozesse auf Schistosomiden-Cercarien*. Aus Verss. der Vff. über den Einfl. der Wasserbehandlungsprozesse auf verschied. Schistosomiden-Cercarien (SC) ergibt sich, daß diese durch Flockungsmittel nicht quantitativ entfernt werden, wohl aber durch Filterung über Kieselgur, jedoch bilden in diesem Fall die im Filter zurückbleibenden SC eine latente Gefahr, falls das Filter undicht wird. Behandlung mit $\text{Ca}(\text{OCl})_2$ -Pulver wirkt bei Anwesenheit von NH_4 -Ionen u. einem Gesamtchlorrestgeh. von 1 mg/Liter u. mehr (nach einer Min.) abtötend, falls die Einw. 30 Min. beträgt. Ähnliche Wrkgg. werden mit anderen Cl- oder auch J-haltigen Wasserdesinfektionsmitteln erzielt. Auch mit gewissen Schädlingsbekämpfungsmitteln wie Mikroklone, Aerosol OT, Naconol, Roccal, CuSO_4 u. einer DDT-Emulsion lassen sich die SC beseitigen, wobei jedoch die anzuwendenden Mengen im allg. wesentlich höher liegen als bei der Behandlung mit Cl- oder J-Verbindungen. (Nat. Inst. Health Bull. 1947. Nr. 189. 109—30.)

NIEMITZ. 6024

John Hurley, *Überlegungen zur Abwasserreinigung*. Anregungen zur Förderung des Verständnisses für Abwasserprobleme durch Vertiefung der Zusammenarbeit zwischen Technikern u. öffentlichen Körperschaften. (J. Proc. Inst. Sewage Purificat. 1947. 53—66.)

MANZ. 6036

C. C. Beedham, *Zukunftsprobleme in der Abwasserreinigung in Bradford*. Bericht über Vorarbeiten hinsichtlich des Ausgleichs der erhöhten Belastung der ESHOLT-Kläranlage durch Übernahme des Abw. aus SHIPLEY durch besseren Ausgleich der Tages- u. Nacht-Schwankungen, konstruktive Verbesserung der Tropfkörperanlage durch ständigen Betrieb unter zeitweiliger Rücknahme des Ablaufes. (J. Proc. Inst. Sewage Purificat. 1947. 141—54.)

MANZ. 6036

S. H. Jenkins, C. H. Hewitt und C. E. Winsor, *Großversuche über Abwasserklärung in rechteckigen Becken*. Bericht über Großverss. hinsichtlich des Einfl. erheblicher Belastungssteigerungen auf den Kläreffekt unter Vgl. mit der Menge der nach 2 Std. absetzbaren Schwebestoffe. Auch hohe Durchflußgeschwindigkeiten riefen keine Aufwirbelung des abgesetzten Schlammes hervor. Während der Klärung wird ein stark wechselnder Anteil nicht absetzbarer Stoffe durch Flockung mitentfernt. Temp.-Differenzen hatten auf Strömung u. Kläreffekt keinen erkennbaren Einfluß. (J. Proc. Inst. Sewage Purificat. 1947. 67—92. Birmingham Tame and Rea District Drainage Board.)

MANZ. 6040

E. V. Mills, H. S. Weston und A. G. Gullan, *Arbeitsweise einer kleinen Abwasserreinigungsanlage mit wechselseitig doppelter Filtration und mit Rückführung des Filterablaufs*. Vff. geben eine kurze Beschreibung der Arbeitsweise einer kleinen Abwasserkläranlage, betrieben zunächst mit einfacher Filtration, denn, bei stärkerer Belastung, mit wechselseitig doppelter Filtration u. Filterung mit Rückführung des Ablaufes. Obwohl lückenhaft, sind die dabei gewonnenen Erkenntnisse wertvoll für Planung u. Betrieb von Anlagen mit Perkolationsfiltern. (J. Proc. Inst. Sewage Purificat. 1947. 213—22.)

SCHULENBURG. 6040

P. B. B. Vosloo, *Einige Versuche mit der Sandschnellfiltration von Abfließwasser ohne koagulierbare Stoffe aus Abwasserwerken*. Zum Vgl. mit der Arbeitsweise u. Rentabilität von Sandsickerfiltern wurden Verss. mit einem zylindr. Sanddruckfilter (Durchmesser 61 cm, Höhe 137 cm) gemacht, dessen Bau u. Wirkungsweise beschrieben wird. Aus den dabei gewonnenen Betriebserfahrungen werden Beziehungen zwischen dem Betriebsdruck, dem Durchsatz/ m^2 /Std. u. der Gesamtleistung bis zur Vornahme der

notwendigen Rückspülung abgeleitet u. graph. dargestellt, die bei der großen Anpassungsfähigkeit des Druckfilters an wechselnde Belastungen für den Bau größerer Anlagen dienen können. (J. Proc. Inst. Sewage Purificat. 1947. 204—09.)

SCHULENBURG. 6040

James H. Edmondson und S. R. Goodrich, *Experimentelle Untersuchungen zur Verbesserung der Wirksamkeit des Bio-Belüftungsverfahrens der Abwasserreinigung und weitere Versuche über Nitrifizierung und Rücknahme auf Tropfkörpern*. Die ungenügende Funktion der nur mit Belüftung durch die Gefälleströmung arbeitenden WOODHOUSE-MILL-Kläranlage wurde durch den Einbau von rotierenden Paddeln unter gleichzeitiger Steigerung der Belastung um 60% verbessert. Eine dreieckige Schaufel ergab bei 30 Umdrehungen je Min. die besten Ergebnisse; für 1 kg BSB-Abnahme sind 0,815 Psh erforderlich. — Der Nitrifizierungskörper in Coisley Hill wurde 5 Jahre bei 5,94 m³/m³ Tagesbelastung mit gleichmäßig gutem Ergebnis ohne Anzeichen von Verstopfung betrieben. Bei konstruktiver Verbesserung des Unterbaues kann die Belastung nach allmählicher Einarbeitung noch um 20% erhöht werden. Die Rücknahme des nitrifizierten Ablaufes im Verhältnis 1,5:1 erwies sich als sehr wirksam. Nach der in 2 Großvers. erreichten Leistungssteigerung haben gut gebaute Körper eine Reservekapazität von 100—150%. (J. Proc. Inst. Sewage Purificat. 1947. 17—52. Sheffield Corp. Sewage Disposal.)

MANZ. 6040

W. H. Hillier, *Gewinnung, Verarbeitung und Absatz von Nebenprodukten bei den Esholtwerken der Bradford-Corporation*. Ausführliche Beschreibung der ESHOLT-Abwasserkläranlagen u. ihrer Arbeitsweise. Typ. ist dabei der hohe Geh. der Abwässer (18 Millionen Gallons/Tag) an Wolf fett sowie deren Aufarbeitung durch Einw. von Wärme u. H₂SO₄. Als Nebenprodd. treten neben hochwertigem organ. Düngemittel Gemische von Haushalts- u. Wolf fettbestandteilen auf, die entweder als solche oder veredelt durch Desodorieren, Bleichen, Fraktionieren mit Lösungsm., Dest. u. Verseifen als Rostschutz- u. Schmiermittel, in der W.- u. Ölfarbertechnik, zur Pflege von Fußböden, Möbeln u. Leder, als Isolierstoff u. zur Herst. der freien Säuren Verwendung finden. Abschließend werden Fragen der Verpackung, des Verkaufs, der Wirtschaftlichkeit sowie Zukunftsprobleme behandelt. (J. Proc. Inst. Sewage Purificat. 1947. 65—95.)

SCHULENBURG. 6042

Olaf Samuelson, *Reinigung von Wasser durch Ausflockung*. Vf. berichtet über Verss. zur Reinigung humussubstanzhaltiger Wässer durch Flockung. Der KMnO₄-Verbrauch solcher Wässer kann durch Flockung mit den Nitraten folgender Metalle: Al, La, Be, Cd u. Mg verringert werden. Der Grad der Verringerung ist nicht nur von der Menge des Flockungsmittels abhängig, sondern u. a. auch vom p_H. Die Wirksamkeit der untersuchten Verb. folgt der Reihe: Mg < Cd < Be < La < Al. Vergleichende Verss. mit PO₄'''-armen u. PO₄'''-reichen Wässern zeigen, daß die Ggw. von PO₄'''-Ionen die Ausflockung der Humus-Substanzen behindert. Diese Behinderung wird darauf zurückgeführt, daß ein Teil der Metall-Ionen in Form bas. Phosphate ausgefällt wird. Die experimentellen Befunde werden zur Diskussion der Theorie der Wasserreinigung durch Flockung herangezogen. Sie sprechen dafür, daß die Ausflockung der Humus-Substanz weder ein adsorptiver Vorgang ist noch auf gegenseitiger Ausflockung von Kolloiden mit entgegengesetzter Ladung beruht, sondern in einer Bldg. von Flocken aus bas. Salz besteht, in welchem die hochmol. Humus-Ionen in gleicher Weise enthalten sind, wie andere Anionen in bas. Salzen. (Kunsl. Tekn. Högskolans Handl. 1947. 1—13. Stockholm, Königl. T.H., Inst. für anorg. Chemie.)

NIEMITZ. 6042

C. Lumb, J. P. Barnes und J. Blackburn, *Experimente über die Fällung eines gewerblichen Abwassers*. 2. Mitt. (1. vgl. J. Proc. Inst. Sewage Purificat. 1940. 82:.) Aus Verss. der Vf. ergibt sich, daß chloriertes FeSO₄ (I) ein geeignetes Fällungsmittel zur chem. Abwasserbehandlung darstellt. Es kann bequem an Ort u. Stelle aus FeSO₄ u. Cl₂ hergestellt werden u. unterscheidet sich in seiner Leistungsfähigkeit nur wenig vom FeCl₃ u. Fe₃(SO₄)₂. Bei dem industrieabwasserhaltigen Abw. von Halifax, das wegen seines Fettgeh. bei Zusatz von H₂SO₄ bereits starke Fällung ergibt, ist I zwar wirksamer, aber im Verbrauch auch teurer als H₂SO₄. Am günstigsten u. wirtschaftlichsten ist die Kombination beider Verfahren. Der Bedarf an I kann auch durch Kalkzusatz verringert werden, jedoch sind dazu ziemliche Kalkmengen erforderlich, um den gleichen Effekt wie H₂SO₄+I zu erreichen. I entfernt nicht nur kolloidale u. nicht absetzbare Stoffe, sondern in gewissem Umfang auch echt gelöste Stoffe. Das Fe wird prakt. vollständig bis auf Spuren ausgefällt u. vergrößert Gew. u. Vol. des Schlammes erheblich, worauf Rücksicht genommen werden muß, falls große I-Mengen zur weitgehenden Reinigung erforderlich sind. (J. Proc. Inst. Sewage Purificat. 1947. 96—100.)

NIEMITZ. 6042

M. E. Dormal, *Beitrag zur Untersuchung der Rücknahme der Zuckerfabrikabwässer.* Die Rücknahme der Diffusions- u. Preßwässer nach Sterilisierung mit HOCl, Klärung über Vibrationsieben u. Dekanteuren ist mit relativ erheblichen Kosten für die erforderliche Einrichtung techn. möglich, vermindert aber bei nassen Rüben den Durchsatz der Batterien bis zu 10%. (Sucrerie belge 66. 172—82. 1.—15/4. 1947. Tirlumont.)

MANZ. 6042

Denis Dickinson, *Reinigung von Abwässern aus Obst und Gemüse verarbeitenden Konservierfabriken.* Diskussion bei einer Tagung des „North-Western-Branch“ über eine früher bei einem Treffen des „Midland Branch“ (12/1946) vorgelegte Arbeit des Vf. betr. Reinigung von 24 Std. alten Abwässern aus Konservierfabriken mit ständig wechselnder Zus. u. Menge unter Benutzung von Kalk u. klinkergefüllten Kanälen. Empfehlung einer Belüftung der Abwässer; anschließend Stellungnahme u. Schlußwort des Autors. (J. Proc. Inst. Sewage Purificat. 1947. 132—39.)

SCHULENBURG. 6042

B. A. Southgate, *Wiederverwendung von Abwässern aus gewerblichen Verfahren.* Abwässer der Flachsreste lassen sich durch Flockungsmittel nur zu 50% reinigen. Verss., das Röstwasser auf Tropfkörpern u. Nachklärbecken zu reinigen u. wieder für die Röste zu verwenden, waren erfolgreich, jedoch bereitet die Einarbeitung des Tropfkörpers zu Beginn der Röstperiode Schwierigkeiten. Bei Belüftung des Röstwassers in einem Belüftungsbecken ist ebenfalls Wiederverwendung möglich, die Belüftung kann in einfachster Weise im Röstbecken selbst erfolgen, wobei das Röstwasser durch Einstellung der Luftmenge neutral gehalten wird. Prakt. hat sich eine Kombination von 4 Röstbecken für je 3 t Einsatz u. je 2,41 m² Diffusorplatten mit einem um ein Viertel größeren Vorratsbehälter zum Aufwärmen bei einem Luftbedarf von 5,15 m³/Min. bewährt. Dabei nimmt der Geh. an Salzen u. organ. Stoffen bis zum 20. Einsatz zu, bleibt dann konstant. Das zum Schluß der Röstperiode verbleibende W. wird verrieselt. Dieses aerobe Röstverf. liefert bei gleichen Gesamtkosten Flachs von gleicher Qualität. Bei der in England üblichen Klärung u. Wiederverwendung des Spül- u. Waschwassers in Rübenzuckerfabriken werden 92—98% der Schwebstoffe entfernt. Die O₂-Zehrung ist höher als bei Verwendung von frischem W. u. nimmt in den ersten Wochen der Kampagne zu. Das Kühlwasser wird in Becken oder Kühltürmen gekühlt, zur Eindämmung des Keimgeh. gechlort u. wiederverwendet. Das in den Diffusionsbatterien wiederverwendete Prozeßwasser wird auf rotierenden Sieben mit Schlitzen von 0,5 × 6 mm gesiebt, geklärt u. enthält meist 2000 bis zu 4000 mg/Liter Schwebstoffe neben 1—2% Zucker. Die Wiederverwendung des W. verschlechtert die Zuckerausbeute nicht, erhöht aber infolge der durch Keimwachstum eintretenden Säuerung auf pH 4,9 bis 6,8 die Korrosion in den Diffusorzellen; Zusatz von 20 mg/Liter Chlor verminderte den Angriff in den äußeren Teilen des Kreislaufes, aber nicht in den Zellen. Die am Ende der Kampagne verbleibenden Abwässer können nach Klärung in einer kleinen Tropfkörperanlage allmählich gereinigt werden. (Trans. Instn. chem. Engr. 25. 78—88. 1947.)

MANZ. 6042

C. Hogg, A. E. J. Pettet und W. F. Collett, *Verhinderung der Verschmutzung durch Öl aus Produktionsbetrieben.* Die Verölung des Vorfluters eines Flugzeugwerkes wurde durch die Erstellung eines bes. Sammlers für Abfallöl u. ölhaltige Abwässer (Fußbodenspülwasser), Abschäumen des freien Öles in einem Flotationsbecken, Nachbehandlung des Ölwassers durch Neutralisation mit H₂SO₄ u. Flockung mit 1,07 kg Alaun u. H₂SO₄ je m³ erheblich eingeschränkt. Der anfallende Ölschlamm wird verbrannt. Der Ölgeh. wurde um 86,6%, der KMnO₄-Verbrauch um 50% herabgesetzt. (J. Proc. Inst. Sewage Purificat. 1947. 155—70.)

MANZ. 6042

Ss. A. Nessmejanow, *Die Phenolsolvanmethode der Phenolextraktion aus Abwässern.* Beschreibung einer Abwasserreinigungsanlage in der Tschechoslowakei, wo mit *Phenolsolvan* das Abwasser eines Treibstoffwerkes von 35 g/Liter Phenol (I) bis auf ca. 400 mg/Liter I gereinigt wird. (Гигиена и Санитария [Hyg. u. Sanitätswes.] 12. Nr. 7. 8—11. Juli 1947. Inst. für allg. u. kommunale Hyg. der Akad. der Med. Wiss. der UdSSR.)

TROFIMOW. 6042

T. G. Tomlinson und S. H. Jenkins, *Bekämpfung der Fliegenbrut in Abwässertropfkörpern.* (Vgl. C. 1948. E. 2867.) In Kleinverss. tötete I—24std. Aufgabe von Abw. mit 0,1—5 mg/Liter DDT (I) oder Gammexan (II) 90% der Larven von *Anisopus* u. *Psychoda*; gleiche Mengen hatten auf *Lumbricillus lineatus* u. *Achorutes subvaticus* keine Wirkung. Zur Vernichtung von *Anisopus* waren 0,11—0,22 g/m³ II oder 2,8 g/m³ I erforderlich, während bei *Psychoda alternata* 0,11 g/m³ II oder 0,56 g/m³ I ausreichten. Auf Tropfkörpern waren 21,7 g Creosot oder 0,34 g Chlorkalk oder 8,4 g I je m² erforderlich, um *Anisopus* zu vernichten. Der gleiche Erfolg wurde mit 0,11 g II oder 5,6 g I je m² bei I—2std. Aufgabe mit dem Abw. erreicht. Die Aufgabe von 1,1 g I oder 0,11 g

II auf einen Teil der Körperoberfläche wirkte auf 2—4 Wochen. I u. II hatten auf den BSB des Ablaufes keinen Einfl., der Ablauf ist aber während der Aufgabe tox. für Fische. (J. Proc. Inst. Sewage Purificat. 1947. 94—120.) MANZ. 6042

S. G. Wassilkowa, *Dehelminthisierung von Abwässern in Klärbecken*. Vor Berieselung der Felder mit Abwässern werden die durch Klärbecken von 0,90 m Tiefe, 10 m Länge u. 2 (am Boden) bzw. 4,5 m (am W.-Spiegel) Breite geleitet. Bei einer Strömungsgeschwindigkeit des W. von 0,001 m/Sek. beträgt der Dehelminthisierungsgrad 95%. (Медицинская Паразитология и Паразитарные Болезни [Med. Parasitol. parasit. Krankh.] 16. Nr. 4. 3—8. Juli/Aug. 1947. Inst. für Malaria, med. Parasitol. u. Helminthol. der Akad. der Med. Wiss. der UdSSR, Helminthol. Abt.)

TROFMOW. 6044

Ss. M. Wischnewskaja, *Dehelminthisierung der Abwässer auf der Biostation Charkow*. In nicht gereinigten Abwässern der Biostation fanden sich in 1 Liter bis zu 157 Eier der verschied. Wurmart. Die Dehelminthisierung erreicht im Absitzbecken 71,9%, im Biofilter 23,1%, insgesamt 95%. Die Arbeiter u. ihre Angehörigen sind 2mal mehr als die Durchschnittsbevölkerung durchseucht (51% Ascarirose, 26,6% Trichocephalose). (Медицинская Паразитология и Паразитарные Болезни [Med. Parasitol. parasit. Krankh.] 16. Nr. 4. 8—12. Juli/Aug. 1947. Ukrain. Inst. für Malaria u. med. Parasitol.)

STELER. 6044

John Finch und S. L. Wright, *Wirtschaftliche Ausflockung von Abwässerkolloiden*. Vff. stellen an Modellvers. betriebstechn. wichtige Einzelheiten eines Verf. fest, das den Kolloidanteil (etwa 20%) in *Haushaltungsabwässern* nach Passieren des ersten Klärtanks durch Zusatz von *Belebtschlamm* (BS) zum Koagulieren u. Absitzen bringt; das geklärte Abfl. wird nach weiterer oxydativer Reinigung durch Belüftung in den Vorfluter entlassen. Koagulationseffekt u. Abnahme der Trübe sind symbat u. in der ersten 1/2 Std. am stärksten; 3—8% BS. fallen in 30 Min. etwa 1/3 der Kolloide aus; erhöhter Zusatz wirkt stärker, ebenso gesteigerte Verdünnung der BS.-Suspension. Die Wiederbelebung des gebrauchten BS. durch 6—8std. Belüftung ist möglich aber unwirtschaftlich gegenüber laufender Verwendung von frischem BS., der in einem Sonderbehälter mit einem vom Hauptabwasserstrom abgezweigten Teilstrom ständig neu gezüchtet wird. (J. Proc. Inst. Sewage Purificat. 1947. 106—16.) SCHULENBURG. 6044

H. Wilson, *Gefahren der Übertragung menschlicher und tierischer Erkrankungen — Nationale Hygiene und Erhaltung der Wasservorräte*. Die Verrieselung von geklärtem Abwasser hat in keinem Falle zu Epidemien Veranlassung gegeben, liefert aber infolge des Überwiegens des leicht aufnehmbaren N gegenüber der für Pflanzen schwer aufnehmbaren P_2O_5 nur auf Grünflächen, nicht bei Körnerfrüchten hohe Erträge. Mit Rücksicht auf die begrenzten Wasservorräte Südafrikas sollte die Verrieselung auf möglichst große Flächen zur Erzielung des höchsten Gesamtertrages erfolgen. (J. Proc. Inst. Sewage Purificat. 1947. 192—94. Johannesburg, City Council.) MANZ. 6044

Harold Hill, *Einfluß von Nickel auf die Reinigung von Abwässern nach dem Belebtschlammverfahren*. Ni-Salze wirken tox. auf aktivierten Schlamm entweder durch adsorptive Beeinflussung und/oder akute Vergiftung bestimmter wichtiger Mikroorganismen im Schlamm. Ni-Konz. von 0,1—0,3/10⁶ Teilen hemmen die Nitrifizierung durch Belebtschlamm völlig, während sie die Klärwrkg. augenscheinlich nicht schwächen. Konz. von 0,6/10⁶ Teilen haben einen Schwelleneffekt, dessen Höhe möglicherweise von der Schlammqualität abhängt; bei 1/10⁵ ist die tox. Wrkg. stark ausgeprägt. Die Vers.-Bedingungen sahen hierbei eine laufende Mischung von Belebtschlamm mit Ni-haltigem Abwasser vor. Bei niedrigen Konz. ist eine ernstliche Störung der Belebtschlammwirksamkeit durch stoßweise zugesetztes Ni unwahrscheinlich, außer wenn die Nitrifikation gerade während einer möglichen Schwächungsphase durchgeführt werden sollte. (J. Proc. Inst. Sewage Purificat. 1947. 161—66.)

SCHULENBURG. 6048

J. M. Wishart, C. Jepson und L. Klein, *Entwässern von Abwässerschlämme durch Koagulation und Vakuumfiltration*. 2. Mitt. *Versuche mit einem halbertechnischen Dorr-Oliver-Vakuumfilter*. (1. vgl. J. Proc. Inst. Sewage Purificat. 1. [1946.] 110.) Vff. geben einen Überblick über die 1944—1946 in Manchester bei der Vakuumfiltration verschied. vorbehandelter Abwasser-Schlämme mit DORR-OLIVER-Filtern erhaltenen Ergebnisse hinsichtlich Wassergeh. des Filterkuchens, $FeCl_3$ -Bedarf, Einfl. des Klimas, Eigg. der Filtrate, Nachbehandlung u. Geh. der Kuchen an N_2 , Fett, P_2O_5 u. K_2O u. Kosten der daraus herstellbaren Düngemittel. Die besten Resultate wurden durch Filtrieren von ausgewaschenem aufbereitetem Schlamm erhalten, der durch ein DORR-Filter eingedickt u. mit $FeCl_3$ versetzt war. Es entstand dabei ein Kuchen mit 70% W. in einer Ausbeute von 10—17 kg/m²/Std. u. der $FeCl_3$ -Zusatz betrug nur 4—8% be-

zogen auf die Trockensubstanz des Schlammes. (J. Proc. Inst. Sewage Purificat. 1947. 140—60.)

SCHULENBURG. 6048

O. Hanč, *Die biochemische Gewinnung des Methans.* Bericht über die neuere Entwicklung. (Chem. Listy Vědu Průmysl 41. 73—75. 10/3. 1947.)

STEINER. 6048

H. Ballezo, *Das Eprouvettencolorimeter.* Beitrag zur vereinfachten und rascheren pH -Messung in Mineral-, Trink- und Brauchwässern. Es wird ein mit einfachsten Mitteln (mehreren gewöhnlichen, graduieren oder ausgebauchten Reagensröhrchen) herzustellendes Colorimeter beschrieben, das den bekannten colorimetr. Verff. infolge seiner einfachen u. rasch ausführbaren Handhabung sowie der Hintanhaltung einer vorzeitigen Entgasung der zu untersuchenden Lsg. überlegen ist. (Mh. Chem. 77. 73—75. S.-B. österr. Akad. Wiss., math.-naturwiss. Kl., Abt. IIb 156. 73—75. 1947. Wien, Univ., 2. Chem. Labor.)

WESLY. 6056

Ju. Ju. Lurje und **Ss. N. Stefanowitsch,** *Die Anwendung der Organolite in der Wasseranalyse.* 2. Mitt. (1. vgl. C. 1947. E. 404.) Die Organolite sind gut geeignet zur Anreicherung von Ionen aus verd. Lsgg., sie haben jedoch ihre Eigenheiten u. das erfordert eine eingehende Voruntersuchung. Vff. benutzen das *Sulfopresorinkationit*, das sie nach SMIRNOW herstellen (Заводская Лаборатория [Betriebs-Lab.] 13. [1947.] 5). Der App. stellt eine Art Scheidetrichterchen mit Glasstopfen u. -hahn dar, das auch ein Durchschütteln ermöglicht. — Zur Best. des $SO_4^{''}$ wurden 100 cm³ W. durch 5 g Kationit ohne Durchmischen filtriert, 4mal, dann wurde gewaschen, wobei nach 20—30 cm³ W. keine saure Rk. mehr nachzuweisen war. Filtrat u. Waschwasser wurden mit 0,1nNaOH titriert (Indicator Methylgelb = Dimethylamidoazobenzol, weniger CO₂-empfindlich als Methylorange). Zur Best. des $SO_4^{''}$ wurde gesondert Cl⁻ nach MOHR bestimmt u. diese Menge von den cm³ NaOH abgezogen; die Differenz wurde auf $SO_4^{''}$ umgerechnet; der Fehler betrug nicht über 3%. — Die Best. von Ca u. Mg in Naturwasser u. künstlichen Lsgg. erfolgte ähnlich: 2—3% W. wurden durch 5 g Kationit filtriert; Ca konnte mit 10 cm³ HCl (1 : 9), Mg mit HCl 1 : 4 extrahiert werden. Fehlerbetrag nicht über 2%, wiedergewonnen 98,15—98,35%, Bestimmungsdauer viel kleiner als beim Eindampfen von 2—3 Liter. Regeneration des Kationits wie gewöhnlich mit HCl. (Заводская Лаборатория [Betriebs-Lab.] 13. 660—63. Juni 1947. Moskau, Sanitär-hyg. Bezirksinst.)

WILPERT. 6060

W. M. Cameron, *Beobachtungen bei der Bestimmung von gelöstem Sauerstoff.* Die *amiliche Meth.* nach RIDEAL-STEWART zur Best. von gelöstem O₂ hat folgende Nachteile: Wechselnde Ergebnisse je nach dem Verhältnis des Titrationsvol. zur Stärke der für das Titrieren benutzten Na₂S₂O₃-Lsg., unkontrollierbare Fehler auf Grund des Säure/Basen-Gleichgewichts, Unschärfen durch Farbinterferenzen bei der Titration. Trotz der Möglichkeit zur Einschränkung dieser Fehler verdient die von diesen Nachteilen freie *Azidmeth.*, für die eine einfache Vorschrift gegeben wird, den Vorzug. (J. Proc. Inst. Sewage Purificat. 1947. 210—12.)

SCHULENBURG. 6060

V. V. Lederer, *Cerimetrise Bestimmung des in Wasser gelösten Sauerstoffes.* Übersicht der derzeitigen colorimetr. u. volumetr. Methoden zur Best. in W. gelösten Sauerstoffes u. Beschreibung einer neuen, einfachen Meth., die auch gegen O₂-Spuren ebenso empfindlich ist wie die von WINKLER u. den Vorteil vollkommener Sedimentation der gebildeten Hydroxyde aufweist. Organ. Stoffe, Nitrite, Nitrate u. Fe beeinflussen prakt. die Resultate nicht. (Chem. Listy Vědu Průmysl 41. 230—33. Okt. 1947. Praha, Státní hydrolog. ústav T. G. Masaryka.)

K. MAYER/Prag. 6060

W. N. Kononow, *Die Bedeutung der Verdünnung des Wassers bei Bestimmungen des biochemischen Sauerstoffbedarfes.* Vf. zeigt, daß die Verdünnung 1 : 4 bis 1 : 9 bei der Best. des biochem. O₂-Bedarfes in natürlichen Wässern höhere Werte erhalten werden, die jedoch genauer sind als bei Best. dieses Wertes in unverdünntem Wasser. (Гигиена и Санитария [Hyg. u. Sanitätswes.] 12. Nr. 3. 13—17. 1947. Moskau, Zentrales sanitär.-hyg. Labor.)

TROFIMOW. 6060

S. Prát, *Biologische Wasserprüfungen.* Zur biolog. Wasserunters. wird die Wurzelwachstumsgeschwindigkeit der Keimlinge einiger Pflanzen herangezogen. Es wurden auf diese Weise dest. W., Leitungsw., verschied. Abwässer, sowie H₂O, versetzt mit 0,001 Mol Phenol oder 0,002 Mol o-, m- oder p-Kresol, miteinander verglichen u. auf ihre Brauchbarkeit zur Bewässerung landwirtschaftlicher Flächen untersucht. Weitere Verss. gründeten sich auf das Verhältnis der Wurzellängen u. der Länge der Hypocotylen. Einige Keimlinge verfärbten sich, wenn sie auf phenol- oder kresolhaltiger Nähr-lsg. gezüchtet werden. Über Untersuchungsverff. hinsichtlich der Brauchbarkeit von Wässern für Fischereizwecke wurden keine abschließenden Ergebnisse erzielt. (Sborník Masarykovy Akad. Práce 21. 1—29. 1947. Praha, Karlova Univ., Ústav pro fyziologii rostlin.)

STAHL. 6060

Hanns Arledter, *Die analytische Erfassung der Rohstoff- und Abwasserverluste in der Papier- und Zellstoffindustrie*. Es wird ein Analysenschema für Abwässer angeführt, die Abwasserentnahme, die Wassermengenmessung, die Entfernung der Stoffanteile im Abwasser u. die Ermittlung von Einzelbestandteilen im Abwasser werden besprochen sowie Maßnahmen zur Herabsetzung des Rohstoffverlustes durch die Abwässer erörtert. (Papier 1. 210—15. Dez. 1947.) P. ECKERT. 6068

L. Klein, *Halbmikrobestimmung von Stickstoff in Abwasserschlamm*. Eine Halbmikrobest. wird beschrieben, die die Benutzung einer Mikrowaage oder einer Mikrobürette vermeidet. (J. Soc. chem. Ind. 66. 376. Okt. 1947. Manchester, Urmston, Davyhulme Sewage Work.) SCHUCHARDT. 6068

L. Klein, *Halbmikrobestimmung von Stickstoff in Abwasserschlamm*. (Vgl. vorst. Ref.) Der Schlamm (0,1 g) wird nach Aufschluß mit 3 cm³ konz. H₂SO₄, 1,3 g K₂SO₄ u. Spuren von Se u. CuSO₄·5H₂O mit NaOH alkalisiert u. in einer Mikro-KJELDAHL-App. destilliert. Das in wss. B₂O₃-Lsg. aufgefangene NH₃ wird mit n/50HCl u. einem Indicatorgemisch aus Bromkresolgrün u. Methylrot direkt titriert. Gesamtdauer der Best. etwa 1 Std. bei guter Übereinstimmung der Ergebnisse unter sich u. mit denen der älteren KJELDAHL-Methode. (J. Proc. Inst. Sewage Purificat. 1947. 223—25.) SCHULENBURG. 6068

V. Anorganische Industrie.

I. N. Drobinin und Ss. Je. Dunajew, *Zweistufige Hochdruckpumpe für flüssigen Sauerstoff*. Beschreibung der Konstruktion einer Pumpe zur Förderung von fl. O₂, die bei einem Druck von 150—170 atü mit Hilfe seiner in zwei Stufen angeordneten Zylinder u. Plunger in der Lage ist, 50—60 Liter/Std. fl. O₂ zu fördern. (Кислород [Sauerstoff] 4. Nr. 4. 39—45. Juli/Aug. 1947.) v. MISKOWITZ. H 239

Walter E. Lobo, *Billiger Sauerstoff für metallurgische Zwecke*. Beschreibung einer während des Krieges in USA entwickelten Meth. zur fraktionierten Dest. von Luft bei niedrigem Druck. (Iron Age 160. 49—53. 17/7. 1947. Jersey City, USA.) REINBACH. H 239

V. Charrin, *Der Flußspat, französische Lagerstätten, ihre Ausnutzung und Zukunftsaussichten*. Die Hauptverwendungszwecke von Flußspat in der Metallurgie u. keram. Industrie, zur Gewinnung von HF u. Fluoriden — speziell Kryolith — u. als Zusatz zu künstlichem Portlandzement zwecks Erniedrigung des F. werden kurz geschildert. Es schließt sich eine Beschreibung der Hauptvorkommensarten an 1. metallfrei, jedoch häufig zusammen mit Baryt, Calcit oder Quarz u. 2. als Gangmineral der Sulfide von Blei, Kupfer u. Zink. Es wird die französ. Produktion von 1900—1938 angegeben, wobei der Höhepunkt 1930 mit 58 660 Jato liegt = 23% der Weltproduktion. Eingehend werden dann Lage und Mächtigkeit der einzelnen Lager im Massiv Central behandelt. Vogesen, Alpen u. Pyrenäen sind in dieser Richtung noch wenig untersucht. Die genannte Höchstproduktion könnte ohne Schwierigkeiten überschritten werden, wenn der Abbau rationell vorgenommen u. gewisse Schwierigkeiten in der Gesetzgebung beseitigt würden. (Chim. et Ind. 57. 499—501. Mai 1947.) WIECHERT. H 246

J. Cathala, *Elektrothermischer Vorgang der Herstellung von Schwefelsäure aus natürlichen Sulfaten*. Diskussion der Möglichkeit einer industriellen H₂SO₄-Produktion aus CaSO₄ u. anderen natürlichen Sulfaten. Bes. wird die Energiebilanz berechnet u. mögliche Nebenprodd. (Al) werden berücksichtigt. (Proc. XI. int. Congr. pure appl. Chem., London 1. 35—48. 1947. Toulouse, Univ., Labor. d'Electrochim.) H. C. WOLF. H 253

Maxey Brooke, *p_H von nichtwäßrigen kolloidalen Kohlenstoffschlämmen*. In Ergänzung der Angaben von WIEGAND (C. 1938. II. 1746) über das p_H von koll. C-Schlämmen in W. wurde das p_H von Ruß in Suspensionen in W. zu 7,0, in Methylalkohol zu 8,4, in A. zu 7,1 u. in Isopropylalkohol zu 7,6 bestimmt. (Ind. Engng. Chem., ind. Edit. 39. 846. Juli 1947. Brazoria, Tex., Jeffersur Lake Sulphur Co.) BEHRLE. H 260

Léon Dubrul, *Gewinnung von Al₂O₃ aus Tonen*. Vf. gibt einen erschöpfenden Überblick über die verschied. im Betrieb bereits erprobten Verff., die in Abhängigkeit der Ausgangsmaterialien u. der örtlichen Gegebenheiten angewendet wurden, um aus Tonen Al₂O₃ zu gewinnen. Dabei finden die verfahrenstechn., die chem. u. die wirtschaftlichen Gesichtspunkte bes. Beachtung. Besprechung der verschied. therm. Reduktionsverfahren. (Verre Silicates ind. 12. 22—24. Okt. 1947.) ANIKA. H 294

Léon Dubrul, *Gewinnung von Al₂O₃ aus Tonen*. (Vgl. vorst. Ref.) Es werden die Verff. besprochen, bei denen nach dem Calcinieren der Tone mit verschied. Säuren (H₂SO₄, H₂SO₃, HCl) die Sesquioxide herausgelöst werden. Für die Herst. reiner Tonerde bereitet es Schwierigkeiten, Fe vom Al zu trennen. Wirtschaftliche Verff.

liegen hier noch nicht vor, es sei denn, man geht den Weg der fraktionierten Kristallisation, wobei anfänglich ein reines Material anfällt, während die späteren Fraktionen um so stärker verunreinigt sind. Vers., Fe₂O₃ vor dem Säureaufschluß abzutrennen, haben bisher keine prakt. Bedeutung erlangt. (Verre Silicates ind. 12. 25—31. Nov. 1947.)

ANIKA. H 294

Léon Dubrul, Gewinnung von Al₂O₃ aus Tonen. (Vgl. vorst. Ref.) Neben dem LE CHATELIERSchen u. dem BEYER-Verf. (für Bauxite) werden Erdalkali- (PEDERSEN, SÉAILLES-DYCKERHOFF) u. Erdalkali-Alkali-Aufschlußverf. (KAYSER-COWLES) für Tone u. SiO₂-reiche Bauxite besprochen. In abschließender Betrachtung stellt Vf. die einzelnen Verf., ihre Anwendungsmöglichkeiten in Abhängigkeit der Wirtschaftlichkeit, der Rohstoff- u. Energiequellen, unter bes. Berücksichtigung der belg. Verhältnisse gegenüber. Stammbäume der wichtigsten Verfahren. (Verre Silicates ind. 12. 33—40. Dez. 1947.)

ANIKA. H 294

Paul S. Roller, Darstellung von eisenfreiem Alaun. Zum gleichnamigen Artikel von GEE u. Mitarbeitern (C. 1948. I. 390) wird krit. Stellung genommen im Hinblick auf die ausgedehnten Laboratoriumsverss. des Vf. (A. P. 2402668; C. 1947. 249) u. seine Leitung einer zweiten Versuchsfabrik. — Nachwort von E. A. GEE, W. K. CUNNINGHAM u. R. A. HEINDL. (Ind. Engng. Chem., ind. Edit. 39. 1681—83. Dez. 1947. Cheverly, Md.)

BEHRLE. H 294

K. F. Pawlow und **K. I. Lopatin**, Über die Stabilität von technischen Kupferammoniaklösungen. In Unterss. über Ursachen u. Verhütung der Cu-Ausfällung bei der CO-Entfernung aus synthet. NH₃ mit Hilfe von Cu-NH₃-Lsgg. wird gezeigt, daß die Grenzkonz. des Cu von dem Geh. der Lsgg. an NH₃, CO₂ u. HCOOH abhängig sind: in HCOOH-CO₂-Lsgg. >200, in Carbonat-Lsgg. 160 g/Liter. Um Verluste zu vermeiden, empfiehlt es sich, die NH₃-Konz. der techn. Lsgg. zu verringern. Auf Grund von Vers.-Daten werden folgende 2 Zuss. für stabile techn. Cu-NH₃-Lsgg. in g/Liter angegeben. 1. Gesamt-Cu: 170—175, Cu²⁺: 35—40 in Betrieben, die mit frischem W. arbeiten; Cu²⁺: 25—30 in Betrieben mit rückfließendem W., HCOOH: 120—110, CO₂: 60—70, NH₃: 140—150. 2. Gesamt-Cu: 135—140, Cu²⁺: 15—20, HCOOH: 90—100, CO₂: 60—70, NH₃: 110—115. (Журнал Прикладной Химии [J. appl. Chem.] 20. 1223—34. Dez. 1947. Leningrad, Lensowjet-Inst. für Technol. u. Labor. für Technol. anorgan. Erzeugnisse.)

WILIP. H 358

V. Charrin, Französische Kieselgur. Die Lagerstätte der Touraine übertrifft an Mächtigkeit u. Güte alle Erwartungen. Sie ist ebenso locker, porös u. chem. beständig wie die besten bekannten Sorten. Durchschnittliche chem. Zus.: SiO₂ 87,9%, Al₂O₃ 5,7, Fe₂O₃ 2,1, TiO₂ 0,2, CaO 0,2 u. MgO 0,7, Glühverlust 2,9. (Peintures, Pigments, Vernis 23. 242. Aug. 1947.)

TOELDTE. 6148

Albert Michel-Lévy und **Jean Wyart**, Über die gleichzeitige künstliche Erzeugung von Cassiterit, Topas und Kryolith. (Vgl. C. 1947. 763.) Unter Reproduktion der vermuteten natürlichen Entstehungsbedingungen wurden die Ausgangsstoffe Na₂SiF₆, Al₂O₃, SnCl₂ u. H₂O in einer Bombe einem Druck von 4000 at bei 500° ausgesetzt. Der Druck wurde durch die starke Gasentw. eines bei Erreichung von 500° explodierenden Stoffes erzeugt. Nach 10 Tagen Dauer dieses Prozesses wurden gleichzeitig kleine Kristalle erhalten, von denen Cassiterit zwar im Mikroskop nicht erkannt, aber durch Röntgenspektren nachgewiesen, Topas in Stücken bis 40×4 Mikron u. Kryolith in Kristallen von einigen Zehntel mm mkr. erkannt u. röntgenopt. identifiziert werden konnten. (Bull. Soc. franç. Minéralog. 70. 164—67. Jan./Juni 1947. Paris, Univ.)

PAULI. 6150

Albert Michel-Lévy und **Jean Wyart**, Künstliche Wiedererzeugung von Chiolith. Unter den im vorangehenden Bericht beschriebenen Bedingungen entstand bei Zugabe grauen Quarzes an Stelle von Kryolith das seltene Mineral Chiolith in gut ausgebildeten Kristallen bis Millimetergröße, Na₅Al₃F₁₄, dessen Kristallgittereig. gemessen wurden. Der Vers. trägt zum Verständnis der Bldg. in natürlichen Lagerstätten bei. (Bull. Soc. franç. Minéralog. 70. 168—71. Jan./Juni 1947.)

PAULI. 6150

Jan Kašpar, Chemische Einflüsse beim Polieren von Edelsteinen. Beim Polieren von Edelsteinen machen sich auch chem. Einflüsse geltend, vor allem scheinen die mol. Struktur der Schleifpulver (Al₂O₃, Cr₂O₃, Fe₂O₃) u. pH Bedeutung zu haben. Bei Al₂O₃ ist nur die α-Modifikation wirksam. (Chem. Listy Vědu Průmysl 41. 38—40. 10/2. 1947. Prag, TH, Mineralog. Inst.)

STEINER. 6152

Krishna Gopal Mathur, Untersuchungen an aktiven Silikaten. 1. Mitt. Durch Umsetzen der lösl. Metallsalze von Fe, Al, Mn, Cr, Mg, Cu, Ni u. Co mit Na-Silikat, Trocknen der gelatinösen Ndd. u. Erhitzen auf 300—350° werden die entsprechenden Metallsilikate dargestellt u. auf ihre Fähigkeit, pflanzliche u. mineral. Öle zu bleichen,

geprüft. Auch ihr Adsorptionsvermögen für Benzoesäure aus wss. Lsg., das außer bei den Silikaten von Fe u. Al nur sehr gering ist, wird untersucht. Das Bleichvermögen für Öle erreicht bei einigen Metallsilicaten dasjenige von Silicagel. (Ind. News Edit. J. Indian chem. Soc. 10. 47—52. 1947. Delhi Cloth & General Mills.)

HENTSCHEL. 6156

N. N. Parekh und **B. K. Vaidya**, *Aktivierung von Tonen und Erden*. Am Beispiel von China Clay, einem nichtplast. gelben Ton u. einer Fullererde wird gezeigt, daß zur Aktivierung dieser Prodd., gemessen an der bleichenden Wrkg. auf Erdnuß- u. Sesamöl, folgende Stufen erforderlich sind: a) eine Behandlung mit Säure, um einen Teil der Kationen, wie Al, zu entfernen u. dem Prod. eine poröse Struktur zu erteilen; hierbei erwies sich H_2SO_4 der HCl überlegen. b) Auswaschen des säurebehandelten Tones zur Erzielung eines guten Adsorptionsvermögens mit einem Optimum an austauschbaren $[H]^+$ -Ionen. c) Erhitzen auf eine optimale nicht über 500° liegende Temp., wodurch das nicht konstitutiv gebundene W. entfernt u. eine endgültige poröse Struktur erhalten wird. (Ind. News Edit. J. Indian chem. Soc. 10. 29—39. 1947. Bombay, Univ.)

HENTSCHEL. 6156

VI. Silicatchemie. Baustoffe.

Milota Fanderlik, *Die Glaskühlung vom theoretischen und praktischen Gesichtspunkt*. (Vgl. C. 1946. II. 2424.) Beschreibungen der verschied. Kühlofentypen u. ihrer Vor- u. Nachteile. (Sklárské Rozhledy 23. 44—45. 1947.)

ROTTER. 6180

R. W. Urie und **A. W. Wylie**, *Oxyde der Seltenen Erden zum Polieren von Glas*. Vff. verwenden einen Rohstoff zur Herst. ihres Poliermaterials mit ca. 43% Ceroyd u. ca. 48% anderen seltenen Erdoxyden. Die Herst. durch Calcination der Hydroxyde ergibt die beste Ausbeute an Seltenen Erden u. ein von schädlichen Verunreinigungen freies Produkt. Calcination bei 1100 — 1350° u. 75 Min. Mahlen u. Schlämmen. Die Polierzeiten mit obigem Material betragen nur $\frac{1}{3}$ bis $\frac{1}{2}$ derjenigen von Polierrot. Daher ist das Material trotz seines hohen Preises rentabler als Polierrot. (J. Soc. chem. Ind. 66. 433—36. Dez. 1947. Melbourne, Australia, Council of Scientific and Ind. Res., Div. of Ind. Chem.)

W. SCHÜTZ. 6188

Marcus Francis, *Experimentelle Bestimmung des Einflusses von adsorbierten Ionen auf die keramischen Eigenschaften von Tonen*. Einfluß von Bentonit. Kontrolle des Glasierens. Zum Glasieren von Wandplatten dienen Schlicker ($d = 1,75$ — $1,80$), die 0 oder 3 bzw. 4,5% Bentonit (I) enthalten u. durch NH_4Cl -Zusätze auf eine gleiche Fließvermögen-Kennzahl eingestellt sind. Letztere wird konventionell aus dem gedämpften Schwingen eines Torsionsviscosimeters ermittelt. Die I-Zusätze fördern die Beeinflussbarkeit des Schlickers, vermindern die prozentuale Schichtdickenschwankung der Glaser z. B. von 32% auf 19 bzw. 7% u. erhöhen die Abschreckfestigkeit. Prüfung von I aus dem Absetzverhalten eines Probeschlickers. (Verre Silicates ind. 12. 125—27. Okt. 141—44. Nov. 1947.)

LOCHMANN. 6212

E. A. Jamison, *Verwendung von Propan und Butan in Emaillieranlagen*. Verflüssigtes Propan u. Butan geben höheren Wärmeinhalt u. Flammentemp. u. die Verbrennungsprodd. verunreinigen nicht die Emailsicht. (Better Enameling 18. 331. 19. 22—23. u. 29. Dez. 1947. Bartlesville, Okla., Phillips Petroleum Co., Philgas Div.)

SCHEIFELE. 6212

H. D. Prior, *Erzeugung von Undurchsichtigkeit in keramischen Stoffen*. Undurchsichtige Gläser, Emaillen, Glasuren u. dgl. stellen eine durchsichtige Grundmasse dar, in der Partikel suspendiert sind, deren Brechungsindex von der Grundsubstanz abweicht. Die suspendierten Partikel sollen sehr klein — 0,2—0,3 Mikron — sein u. einen sehr hohen oder sehr niederen Brechungsindex haben. Hohe Indices haben z. B.: SnO , Sb_2O_3 , ZnO , ZrO_2 , TiO_2 , ThO_2 , CeO u. a., niedrige z. B. die Fluoride u. Fluosilicate von Na, K, Ca u. Al. In Emaillen erzielt man Undurchsichtigkeit, indem man Pigmente beimischt, die in der Emaille unlösl. sind oder solche, die sich in der Schmelze ($2200^\circ F.$) lösen u. nachher bei 1500 — $1600^\circ F.$ sich wieder ausscheiden. Die erstere Meth. ist mit den Oxyden von Sb, As, Sn u. Zr möglich, die zweite nur mit ZrO_2 oder mit Fluoriden. Für Glasuren eignet sich die zweite Meth. nicht. Für Glasuren müssen die mattenen Zusätze wenig in der Grundmasse lösl. sein, außerdem feinkörnig u. von stark abweichendem Brechungsindex. Gut geeignet sind hier nur ZrO_2 u. andere Zr-Verbindungen. Als Zusatz zu den Zr-Verbb. ist NaKO ohne Wrkg., ZnO hat, zu etwa 5% zugesetzt, eine gewisse Wrkg., CaO u. BaO sind von Nutzen, B_2O_3 , ein sehr gutes Flußmittel, ist der Undurchsichtigkeit abträglich. Bei Al_2O_3 spielt der Prozentsatz eine große Rolle: unter 6,5% verschlechtert es die Undurchsichtigkeit, am besten sind etwa 10%. SiO_2 soll man neben ZrO_2 möglichst niedrig

halten. Für niedrige Löslichkeit des ZrO_2 in Glasuren ist es gut, wenn wenig Na_2O u. viel Al_2O_3 zugegen sind, Al_2O_3 , ZnO u. MgO verringern die Löslichkeit von ZrO_2 , während CaO , SrO u. BaO sie vermehren, wenn wenig Al_2O_3 zugegen ist. Ist viel Al_2O_3 vorhanden, so haben die Erdalkalien wenig Einfluß. Etwas gelöstes ZrO_2 in der Glasur verbessert deren Abreibfestigkeit u. Härte. Die Wärmeausdehnung ist verringert, so daß die Glasur weniger zum Springen neigt. (Ceram. Ind. 48. Nr. 2. 53. 89. Febr. 1947. Niagara Falls, N. Y., Titanium Alloy Manufacturing Co.)

FRIEDEMANN. 6212

C. H. Edelman, *Beziehungen zwischen den Eigenschaften und der Struktur einiger Tonminerale*. Vf. parallelisiert Kaolinit (I), $(OH)_3Al_2(OH)Si_2O_6$, auf Grund der vorhandenen an Al gebundenen OH-Gruppen in seinem Absorptionsverh. im sauren u. alkal. Bereich mit $Al(OH)_3$ u. stellt die weitgehende Analogie der kolloidchem. Eig. beider fest. I zeigt das gleiche amphotere Verh. wie $Al(OH)_3$. Die Struktur des *Pyrophyllit*, $Al(OH)_2Si_4O_{10}$, wird nicht durch an Al gebundene OH-Gruppen, sondern durch O-Brücken der Si_2O_6 -Schichten bestimmt, u. somit kommen die kolloidchem. Eig. in Wegfall. *Montmorillonit* (II) ist wie I ein Basenaustauscher. Seine OH-Gruppen sind aber nicht an Si (hydratisiertes SiO_2 von Cristobalitstruktur) gebunden. II, $[(SiO_2)_x(OH)_{2x}]$, ist im Verh. der Kieselsäure analog. Dies geht aus der Tatsache hervor, daß BERGER (Chem. Weekbl. 38. [1941.] Nr. 4. II mit Diazomethan zum *Methylmontmorillonit* methylieren konnte. OH an Si reagiert mit Diazomethan, OH an Al dagegen nicht. (Verre Silicates ind. 12. 3—6. Juni/Juli 1947. Wageningen, Pays-Bas.)

LÖFFLER. 6216

D. Ss. Beljankin, W. W. Lapin und Ju. P. Ssimanow, *Zur Mineralogie der β -Tonerde*. Bei der untersuchten stark Al_2O_3 -haltiger Schlacken wurde die gleichzeitige Anwesenheit dreier selbständiger Formen kristallisierter Tonerde festgestellt: 1. α -Tonerde = Korund, 2. Kalk- β -Tonerde, 3. Alkali- β -Tonerde. Am Schliff wurden folgende Anteile bestimmt: Kalk- β -Tonerde 45,7%: (Ca, Mg, Mn)O · 5,82 (Al, Ti) $_2$ O $_3$; Alkali- β -Tonerde 29,1%: (K, Na) $_2$ O · 11 Al_2O_3 ; Glas mit Dysanalyt 25,2%: 7 (Ca, Na) $_2$ O · 6 TiO $_2$ · Nb $_2$ O $_5$. (Доклады Академии Наук СССР [Ber. Akad. Wiss. UdSSR] [N. S.] 55. 529—32. 1947.)

PINKOW. 6216

Alberto Malquori und Riccardo Sersale, *Der Montmorillonitton von Casalbore (Avellino)*. Bei den untersuchten Tonen ist ein hoher Geh. an W. u. Alkali (überwiegend Na_2O) u. hoher Wert des Verhältnisses SiO_2/Al_2O_3 u. des Basenaustauschervermögens bemerkenswert. Ca^{2+} liegt größtenteils als $CaCO_3$ vor. (Ric. sci. Ricostruzione 17. 247—49. Febr.—März 1947. Roma, Univ., Ist. di chim. anal. u. Napoli, Univ., Ist. di chim. ind.)

R. K. MÜLLER. 6216

N. Je. Filonenko, *Über die gegenseitige Einwirkung von Bindemasse und Korund aufeinander bei der thermischen Bearbeitung des keramischen Scherbens*. Keramikproben von weißem *Elektrokorund* (I) u. Sonder-Zementmasse wurden bei 450, 650, 850, 1050, 1250°, zuletzt 8 u. 16 Std. bei der Endtemp. 1250° erhitzt. Sodann wurde die Bindemasse abgesondert u. in ihr Al_2O_3 bestimmt. Gleichzeitig wurde eine refraktometr. Best. des Glases der Bindemasse sowie der Mineralbildung durchgeführt. — Es konnte gezeigt werden, daß die Bindemasse I löst, dabei sind die gelösten Mengen der End-Brenntemp. u. dem Alkaligeh. des Bindemittels direkt proportional. Infolge wachsender Zähigkeit der Masse steigt bei den Dauerverss. die Menge des gelösten Korunds nicht weiter (da die Menge Al_2O_3 auch wächst). Das Bindemittel verändert beim Brennen seine Zus. beträchtlich, seine Feuerfestigkeit steigt erheblich, es fließt nicht aus u. deformiert die Form nicht. Bei Geh. von MgO löst es mehr I als die MgO -freien Bindemassen. (Доклады Академии Наук СССР [Ber. Akad. Wiss. UdSSR] [N. S.] 58. 1723—25. 11/12. 1947. Zentralwiss. Forsch.-Labor. für Schleifmittel u. Schleifen.)

v. WILPERT. 6216

Paul E. Cox, *Hartfeuersteinzeug*. Angabe der prozentualen Zus. von Steinzeug u. Glasuren u. Durchrechnung von Beispielen, wie aus amerikan. Rohstoffen mit gegebener rationeller Zus. die gewünschten Massen erhalten werden können (z. T. nach französ. Vorbildern). (Ceram. Age 50. 286—87. 300. Nov. 1947.)

GERHARD. 6216

Kurd Endell, *Über stabile Dolomitsteine*. Nach Besprechung einiger in den Vereinigten Staaten u. in Rußland durchgeführter Arbeiten über die Stabilisierung von Dolomitsteinen, bes. des leicht zerfallenden Ca-Orthosilicates, wird auf den mineralog., chem. u. röntgenograph. Nachw. der Mineralbestandteile [Tri- u. Dicalciumsilicat u. Monticellit (?) neben Periklas] bei 3 deutschen Versuchssteinen von stabilisierten Dolomiten (Sinterdolomit von Schakowa u. rhein. Dolomite) eingegangen. Da die Stabilisierung nur unsicher gelang, können die Unterss. noch nicht als Grundlage für eine laufende Fertigung dienen. (Stahl u. Eisen 66/67. 290—93. 14/8. 1947. Berlin.)

HENTSCHEL. 6218

—, *Über stabile Dolomitsteine*. Berichtigungen zu den Angaben von ENDELL (vgl. vorst. Ref.) u. Hinweis auf die auch in Deutschland erfolgte versuchsweise Herst. stabiler Dolomitsteine. (Stahl u. Eisen 66/67. 425. 4/12. 1947. Mannheim-Waldhof, Dynamidon Werk Engelhorn & Co. G. m. b. H.) HENTSCHEL. 6218

W. G. Awetkow, *Hitzebeständige stromisolierende Keramik*. Kristallines Cordierit ($2 \text{MgO} \cdot 2 \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5 \text{SiO}_2$) wäre für den gesuchten Zweck sehr geeignet, da sein therm. Ausdehnungskoeff. bloß $-0,53 \cdot 10^{-6}$ beträgt, wenn nicht seine Eig., in ganz kurzem Temp.-Bereich ($15-20^\circ$) vom porösen Scherben in fl. Masse überzugehen, störend wirken würde. Vf. hat gefunden, daß von den verschied. Zusätzen (ZrO_2 u. a.) eine *Feldspat*-Beigabe eine allmähliche Verdichtung des Scherbens im Bereich $1350-1380^\circ$ bewirkt, wobei gleichzeitig seine Wasser-Absorptionsfähigkeit den Nullpunkt erreicht. Die Struktur der erhaltenen Kuchenproben wurden petrograph. von LAPIN, röntgenograph. von ЛИАМИНА untersucht. Ab 1300° besteht die Masse aus submk. Cordierit, bei der Endtemp. 1380° enthält sie $70-80\%$ Cordierit, ferner kleine Restmengen Al_2O_3 , SiO_2 , Spinell ($\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$), einzelne Kristalle von Mullit u. Klineenstatit. Der Ausdehnungskoeff. betrug $1,0$ bis $1,2 \cdot 10^{-6}$ zwischen 20 u. 200° . — Die Prüfungen ergaben, daß das Material seine Festigkeit behält, auch nach Erhitzen im Flammenbogen, u. in dieser Hinsicht dem Porzellan für Hochspannung keineswegs nachsteht. Es findet bereits Verwendung für Acetylenbrenner u. Leuchtturm-Brennkörper. (Доклады Академии Наук СССР [Ber. Akad. Wiss. UdSSR] [N. S.] 58. 1719—22. 11/12. 1947.) v. WILPERT. 6218

W. F. Shurawlew und **Je. D. Kamuscher**, *Über die Rolle der Eisenoxyde in der Chemie der Bindemittel*. Die Gemische von Kalk u. Fe_2O_3 , $\text{Fe}(\text{OH})_3$, Magnetisenstein (I), Hämatit (II) oder Brauneisenstein (III) zeigen das für Mischzemente typ. Abbinden u. zeitliche Änderung der mechan. Festigkeit. Einige der Ferrozemente (IV) sind relativ wasserfest. Das Verh. des Vgl.-Steines Kalk-Schamotte weist auf chem. Rk. in IV hin. Je höher die Oxydationsstufe im Fe enthaltenden Material ist, um so geringer ist die mechan. IV-Festigkeit. Für alle Materialsorten wird eine CaO-Aufnahme von $18-96 \text{ mg/g}$ u. Quellung beobachtet. Die Vol.-Zunahme beträgt mindestens das Doppelte. Nach 4monatiger Verfestigung zeigt das Röntgenbild keine Kristallstrukturänderung. Diese tritt nach 1 Jahr auf. Bei I zeigt IV nur die Magnetitlinien; die CaO-Linien sind völlig verschwunden. Dasselbe gilt für Fe_2O_3 . Bei III wird ein quantitativer Rückgang, bei $\text{Fe}(\text{OH})_3$ völliges Verschwinden des Ausgangsstoffes u. Bldg. neuer amorpher Verb. beobachtet. Nur in II—IV bleiben die Ausgangslinien erhalten. Die Röntgenanalyse zeigt, daß im Gemisch Kalk-Fe-haltiges Material chem. u. kristallograph. Veränderungen stattfinden unter Bldg. von amorphen Strukturen. Unabhängig von Kristallform, Struktur u. chem. Zus. bewirken wss. u. nichtwss. Fe-Oxyde bei Zusatz zu Kalk eine Steigerung der mechan. Festigkeit, der Bindeigg. u. der relativen W.-Festigkeit. Das Prod. wird zweckmäßig als IV bezeichnet. Nach dem Verh. gegenüber Kalk erhält man folgende Reihe: $\text{FeO} > \text{Fe}_2\text{O}_3 > \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. (Журнал Прикладной Химии [J. appl. Chem.] 20. 919—26. Okt. 1947.) LEVTAJ. 6222

Rudolf Bárta, *Das Anfeuchten des Klinkers mit Lösungen*. Durch Verss. wurde festgestellt, daß das Anfeuchten von Zementklinkern mit Salzlgg. keine Erhöhung der Festigkeit von Portlandzement herbeiführt. Vorzuziehen ist ein Anfeuchten des noch heißen Klinkers mit kaltem Wasser. (Chem. Listy Vědu Průmysl 41. 154—59. 10/7. 1947. Prag, TH, Inst. f. Glas, Keramik, Techn. u. Prüfung der Baustoffe; Radotin, Portlandzementfabrik.) STEINER. 6222

Ju. G. Steinberg, *Über den Abbinde- und Verfestigungsmechanismus von Kalk-Puzzolanmenten*. I. Mitt. *Über die Aufnahme des Kalks durch Kieselerdezusätze*. Die Kalkaufnahme durch die Zusätze wurde erstmalig durch elektrosmot. Messungen, Röntgenanalyse u. Elektronenmikroskopie bestimmt. Vf. geht davon aus, daß die negative Ladung der Oberfläche des sauren Zusatzes den Kalk aus der Lsg. anzieht, eine Übersättigung der benachbarten Lsg.-Schicht u. die Ausscheidung von $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -Kriställchen auf dem Zusatz hervorruft. Die Kalkaufnahme der SiO_2 -Zusätze beruht auf einer chem. Rk. mit der akt. SiO_2 an der Kornoberfläche u. im Gitter sowie auf der mechan. Ausscheidung von Kalkkristallen vorwiegend an der äußeren Kornoberfläche. Infolge der positiven Kalkaufladung in W. ist bei der Oberflächenbedeckung der Zusätze mit Kalk ein scharfer Abfall des ζ -Potentials u. Umladung zu erwarten. Verss. an „Si-Stoff“, Diatomit, Quarzsand u. Silicagel bestätigen die theoret. Überlegungen. Gleichzeitig mit dem ζ -Potential in den Hydroxyd-Lsgg. wird die Hydroxydaufnahme durch den Zusatz titromet. bestimmt. Nach den Debyeogrammen u. dem Mikrobild haben die SiO_2 -Zusätze kristalline Struktur. Die teilweise Zertörung des SiO_2 -Gitters von Si-Stoff nach der Kalkaufnahme zeigt eine Aktivität der SiO_2 an. Die Kalkdiffusion in das Korninnere ist eine interkristalline Aufnahme durch die Aktivzentren der Gitter-

mikroporen. Unterschiede in der Kalkaufnahme durch Quarz, Silicagel u. die Zusätze bestehen in der Aufnahme-Kinetik. Ihre Umladung erfolgt durch Kalkkristalle, die weitere Wiederherstellung der negativen Ladung durch Auflösl. des mechan. ausgeschiedenen Kalkes u. die Diffusion in das Korninnere. Die große Aktivität der SiO_2 -Zusätze ist durch die Kalkaufnahme im Gitter bedingt. Die wenigakt. Zusätze nehmen den Kalk an der äußeren Kornoberfläche auf. Mit Vergrößerung der Gitterstörungen des SiO_2 nimmt die Aktivität entsprechend zu. (*Журнал Прикладной Химии* [J. appl. Chem.] 20. 927—37. Okt. 1947. Leningrad, Zentral-Labor. d. Bauabt. d. Stadt-sowjets.)

LEBTAG. 6222

J. Cieret de Langavant, *Untersuchung über die Nichtzerstörbarkeit des Schlacken-zementes*. Nach einem Überblick über Zus. u. Stabilitätsbedingungen von Zementen, die Zus. der Hochofenschlacken u. die Natur der Schlackenhylate untersucht Vf. eingehend das Verh. von Schlackenzementen in Ggw. von reinem W., von Se-haltigem W., von Meerwasser u. verschied. anderen Stoffen u. stellt fest, daß sie Angriffen jeder Art einen sehr bemerkenswerten Widerstand entgegensetzen. Die Verwendungsmöglichkeiten werden erörtert. (*Rev. Matér. Construct. Trav. publ.*, Éd. C 1947. 403—05. Dez.; 1948. 7—12. Jan.)

GEBAUER. 6222

David Watstein und Norman A. Seese jr., *Eigenschaften von Baumörtel verschiedener Zusammensetzung*. Die üblichen Baumörtel bestehen aus einer Mischung von (Portland-)Zement mit Kalk in verschied. Mengenverhältnissen oder aus Spezialmischungen von Zement mit verschied. Plastifikatoren. Untersucht wurden 21 Mörtel-Kompositionen auf Binfestigkeit u. Widerstandsfähigkeit gegen Rißbildg. durch Schrumpfung beim Trocknen, u. zwar 15 Portlandzement-Kalkgemische, 2 Schlackenzement-Kalkgemische u. 4 Baumörtel des Handels. Resultate: Die Druckfestigkeit von Portlandzement-Kalkmörtel ist teils wenig u. teils merklich von der verwendeten Kalksorte abhängig. Die ermittelten Binfestigkeiten bewegten sich zwischen 70 u. 20 psi. Die Schrumpfung bei Portlandzement-Kalkmörteln geht ungefähr der erforderlichen W.-Menge parallel. Die Widerstandsfähigkeit gegen Rißbildg. nahm mit abnehmender Schrumpfung im allg. zu. Bei Mörtel der gleichen Type erhöhte sich die Widerstandsfähigkeit gegen Rißbildg. im allg. mit zunehmender Binfestigkeit u. abnehmender Schrumpfung. (*ASTM Bull.* 1947. 77—81. Aug. Washington, D. C., Nat. Bureau of Standards.)

SCHEIFELE. 6226

W. De Keyser, *Stabilisierter Dolomit*. Es wird eine Meth. zur Erreichung der Raumbeständigkeit von Dolomitsteinen angegeben, welche darauf beruht, mit Hilfe von Serpentin das nach Austreiben von CO_2 freiwerdende CaO als $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ zu binden. (*Rev. univ. Mines, Métallurg.*, *Trav. publ.*, *Sci. Arts appl. Ind.* 9 [3] 90. 605—09. 1947.)

K. SEIDEL. 6228

W. F. Ford und W. J. Rees, *Die Druckfestigkeit von Produkten aus Magnesit*. 1. Mitt. *Vorläufige Versuche zur Klassierung von Seewasser-Magnesit*. Die höchste Druckfestigkeit der Steine aus totgebranntem Seewasser-Magnesit wird bei Verwendung einer Mischung gleicher Teile feinen (Sieb < 5—25 > Maschen) u. groben (Sieb < 60 Maschen) unter Ausschluß mittlerer Kornfeinheit (< 22—60 > Maschen) erzielt. Vergrößerung des Anteils feinkörnigen Materials gibt Veranlassung zu „Glasbildung“ u. verminderter Elastizität. Trotz Vergrößerung der Porosität steigt die Druckfestigkeit bei Zugabe von 7,5% Fe_2O_3 u. Erhöhung der Brenntemp. auf 1450°. (*Trans. Brit. ceram. Soc.* 46. 290—97. 1947.)

STEINER. 6228

W. F. Ford und W. J. Rees, *Die Druckfestigkeit von Produkten aus Magnesit*. 2. Mitt. *Versuche über den Einfluß der Klassierung und der Kornform des Ansatzes und der Brenntemperatur*. (1. vgl. vorst. Ref.) An 2 Natur- u. 2 Seewasser-Magnesiten wurde der Einfl. der Kornform untersucht. Mit der Vermehrung der Kanten im Korn steigen Porosität u. Zerreiblichkeit der Steine, selbst bei Anwendung sehr hoher Drucke, an. Die in der 1. Mitt. gefundenen Tatsachen werden bestätigt. Mit bis auf 1500° steigender Brenntemp. erhöht sich die Druckfestigkeit der Steine bei 1100°. Österreich. Magnesit mit 6% Fe_2O_3 zeigt geringere Temp.-Wechselbeständigkeit als solcher mit kleinerem Fe-Gehalt. (*Trans. Brit. ceram. Soc.* 46. 297—312. 1947.)

STEINER. 6228

P. J. Holmquist, *Einzelheiten der Quarzumwandlung in Silicasteinen*. Mitteilungen über Ergebnisse langjähriger Unterss., bes. von mkr. Befunden, als Beitrag zu den verschied. Erscheinungsformen des Quarzes, die durch die starke Erhitzung des hochprozentigen Quarzmaterials der feuerfesten Silikasteine in den Öfen vorkommen. Vorgänge u. Zusammenhänge bei den Umwandlungen von SiO_2 bzw. bei der Bldg. von Cristobalit, Tridymit oder der glasigen Modifikation von SiO_2 u. die Rolle des SiO_2 -CaO-Eutektikums werden einzeln besprochen. Volumenausdehnungen u. die beschleunigende Wrkg. bei Umwandlungen durch begleitende Alkalimetalle, CaO, Glimmer (Blasenbildg.), beim Brennen u. von anderen mineral. Bestandteilen, bes. von Al- u.

Fe-Oxyden (im geäderten Quarz als Verunreinigung) mit Bldg. von Korund-, Haematit- u. Mullit-Kristallen sowie die Wrkg. von metall. Fe (aus der Aufbereitung) u. von Fe-Oxyden (aus Schlackenstaubteilchen) u. a. werden näher beschrieben. (Acta polytechn. [Stockholm] Nr. 5, Chem. includ. Metallurgy Ser. 1. Nr. 1. Ing. Vetensk. Akad., Handl. Nr. 192. 1—19. 1947.)

WINGCHEN. 6228

Davidlee von Ludwig, *Isolierung von Freiluftanlagen*. Freiluftanlagen bedürfen, außer der Ausführung in wetterfesten Materialien, der Isolation gegen Wärmeverluste. Isolationen aus pulverförmigem Material sind schwer zu installieren, während Isolationen aus Platten oder Schalen auf die Festigkeit des Bindematerials angewiesen sind. Beachtung finden vor allem Fasern aus geblasenen oder gesponnenen Silicaten, die sog. *Mineralwolle*. Dieses Material kann in verschiedenster Form hergestellt werden, hat gute Wärmeisolation u. ist von -20° bis 1200° F. brauchbar. Die Eigg. der Mineralwollen sind in den *Standards CS-117-44* u. *CS-105-43* festgelegt. Das Eindringen von W. wird dadurch vermieden, daß die Mineralwolle auf eine Asphaltschicht aufgebracht wird. Bes. ist die Mineralwollisolation für Dampfleitungen geeignet. Ebenso ist es möglich, fl. Butan bei $45-50^{\circ}$ F. gefahrlos zu lagern, wenn die Vorrattanks mit einer 1 in. starken Mineralwollschicht abgedeckt werden. Bewährt hat sich diese Art der Isolierung auch an heißen Rohren von Ölraffinerien. Mitunter ist es zweckmäßig, einen zu isolierenden Teil mit einem Gehäuse aus Isolationsmaterial zu umgeben: die Luft zwischen Teil u. Gehäuse wirkt als zusätzliche Wärmeisolation. (Chem. Engng. 54. Nr. 3. 114—17. März 1947. New York, Industrial Mineral Wool Inst.)

FRIEDEMANN. 6228

N. A. Artemjew, *Ein Dampfemulsionsverfahren zum Tränken von Torfplatten mit Bitumen*. Unbehandelte Torfplatten nehmen bis über 200 Gew.-% W. auf. Eine Verbesserung läßt sich durch Wärmebehandlung erzielen, wobei durch austretende Teerprodd. eine Schutzhaut gebildet wird. Besser wirkt eine Bitumentränkung durch Aufsprühen von Bitumen in einem W.-Dampfstrom. Bei derart behandelten Torfplatten wird die W.-Aufnahme von 180 auf 50% herabgesetzt, die mechan. Festigkeit von 2,5 auf $4,2 \text{ kg/cm}^2$ erhöht. (Торфяная Промышленность [Torf-Ind.] 24. Nr. 10. 30—31. Okt. 1947.)

R. K. MÜLLER. 6228

Ju. A. Brodski, *Vorbereitung des Schleifmaterials zum Schleifen von Glas*. Beschreibung verschied. Verff. zur Klassifikation des Schleifmaterials für Glas nach der Korngröße. (Стекольная и Керамическая Промышленность [Glas- u. keram. Ind.] 1947. Nr. 6. 5—8. Juni.)

v. MICKWITZ. 6238

—, *Die Messung der Viscosität des Glases bei niedrigen Temperaturen*. Besprechung der bekannten Verff. zur Messung der Viscosität des Glases bei Temp. unterhalb ca. 650° u. Erörterung der Kurven für die zeitliche Änderung der Deformation. (Verre Silicates ind. 12. 154—60. Dez. 1947.)

HENTSCHEL. 6242

F. C. Gilbert, *Bestimmung von Calciumoxyd in kalkarmer feuerfest gebrannter Magnesia*. Vf. weist nach, daß es möglich ist, in gebrannter Magnesia (I), mit geringem Kalk-Geh. von 1—3%, den CaO-Geh. durch Oxalatfällung u. darauffolgende Umfällung genau zu bestimmen. Es ist jedoch notwendig, die zur Lsg. der I erforderliche Säuremenge, die $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ -Konz., die Temp. während u. nach der Fällung bzw. Umfällung genau einzuhalten, da sonst zu niedrige CaO-Werte erhalten werden. — In HCl nicht lösl. I wird mit Na_2CO_3 geschmolzen u. dadurch lösl. gemacht. Fe u. Al wird vor der Oxalatfällung nicht entfernt. — Beleganalysen u. Arbeitsvorschrift. (Analyst 72. 482—84. Nov. 1947. Durham, Hartlepool Co., Palliser Works.)

FEIT. 6248

Jean Hendrickx, *Die „Glühprobe“, ein Kriterium der Reaktionsfähigkeit von rohen Gemischen bei niedrigen Temperaturen und ein Maßstab für die Klinkerungsfähigkeit*. Es wird über ein Verf. (*cuisson-type*) zur Unters. von Mergel bzw. darin enthaltenen Ton- u. Kalksteinarten u. seine verschied. Möglichkeiten eingehend berichtet. Das zu untersuchende Gemisch wird bei so niedrigen Temp. (hier 1050° während 20 Min.) erhitzt, daß keine eine Klinkerung einleitende Erweichung eintritt. Intensität u. Dauer des Glühens können abgewandelt werden je nach Versuchszweck. Es kann somit die in einem Industrieofen während des Vorbrennens sich entwickelnde Reihe der Verb. dargestellt werden, so daß sich das Verh. eines gegebenen Gemisches im Drehofen u. seine Fähigkeit zur Klinkerung voraussagen läßt. Die nach einer Behandlung mit verd. HCl- u. kochender Na_2CO_3 -Lsg. verbliebenen Rückstände werden auf ihre Bestandteile untersucht. Der unlösl. Rückstand verschied. untersuchter Tonarten schwankt zwischen 14,9 u. 53,1% u. enthält vorwiegend SiO_2 , weiter in kleinen oder kleinsten Mengen Al_2O_3 , Fe_2O_3 , CaO u. MgO. Die Einzelergebnisse dieser Unters. werden in Zahlentafeln mitgeteilt. (Rev. Matér. Construct. Trav. publ., Éd. C. 1947. 384—87. Nov.)

GEBAUER. 6254

VII. Agrikulturchemie. Schädlingsbekämpfung.

A. Quartaroli, *Über die graduelle Wirkung konzentrierter Schwefelsäure auf stickstoffhaltige organische Substanzen*. Bei den Verss. wurde festgestellt, daß die Ammonisierung organ. N-Verbb. bei verschied. Temp. stark variiert. Vf. führt dies auf die verschied. Form der N-Bindung im Mol. zurück. Die bisher erzielten Resultate lassen noch keine eindeutigen Schlüsse zu. (Ann. Fac. Agrar. Univ. Pisa [N. S.] 8. 209—40. 1947. Pisa.) GRIMME. 6284

B. F. G. Levy, *Bauminjektionen*. I. Mitt. *Die Bestimmung der Menge in Beziehung zur Baumgröße*. Durch umfangreiche Verss. wurde als optimale Menge an Injektionsfl. 0,5 g Salz, gelöst in 100 cm³ W., je cm mittlerer Stammdicke festgestellt. Als beste Nährlsg. erwies sich eine Lsg. von 0,25 g Kaliumphosphat, 0,125 g K₂SO₄ u. 0,125 g Harnstoff auf 100 cm³. Die Aufnahme mit dem Saftstrom erfolgt in ca. 6 Stunden. (Annu. Rep., East Malling Res. Stat., Near Maidstone, Kent 34. 99—103. 1946, ausgegeb. Okt. 1947.) GRIMME. 6298

B. F. G. Levy, *Möglicher Bormangel bei englischen Äpfeln*. (Vgl. vorst. Ref.) Die neuerdings verstärkt auftretende Verkorkung an Äpfeln („Bitter pit“) ist eine typ. Bormangelkrankheit u. läßt sich mit Staminjektionen von Borsäure mit Nährstofflsg. beheben. (Annu. Rep., East Malling Res. Stat., Near Maidstone, Kent 34. 95—98. 1946, ausgegeb. Okt. 1947.) GRIMME. 6298

Roy P. Matelski und L. M. Turk, *Schwere Mineralien in einigen Podsolprofilen in Michigan*. Der braune B-Horizont einiger Michigan-Podsole ist das Ergebnis der Zers. ihres ursprünglichen hohen Geh. an Eisen-Magnesia-Mineralien. Organ. Substanz ist ein wirksames Verwitterungsmittel für gewisse schwere Mineralien in den B-Horizonten. Die Widerstandsfähigkeit der Mineralien änderte sich innerhalb des Profils. Im allg. war die Verwitterung der schweren Mineralien im B-Horizont stärker als im A- oder C-Horizont. Sandböden unter Hartholz enthielten in allen Horizonten eine größere Menge von schweren Ca- u. Mg-Mineralien als Sandböden unter Kiefer. Bei der mikroskop. Auszählung waren quantitative Ergebnisse schwer zu erzielen; die genauesten Ergebnisse erhielt man, wenn man die gesamte Feinsandfraktion der Unters. unterwarf. (Soil Sci. 64. 469—87. Dez. 1947. Michigan, Agric. Exp. Stat.)

A. JACOB. 6300

H. W. van der Marel, *Tropische Böden in Beziehung zur Pflanzenernährung*. In Tropenböden kann der Geh. an leicht aufnehmbaren Pflanzennährstoffen nicht nach den in den gemäßigten Zonen gebräuchlichen Methoden bestimmt werden, weil diese nicht den Teil der Nährstoffe erfassen, der durch die akt. Verwitterung im warmfeuchten Tropenklima freigemacht wird. Im trop. Tiefland können Oligoklas, Amphibol u. Hypersthen genug K, Ca u. Mg für die meisten Früchte liefern, Anorthit liefert genug Ca u. K, Biotit genug Mg selbst für Ernten wie Sisal mit hohem Nährstoffbedarf. Die mineralog. Analyse in Verb. mit der Behandlung des Bodens mit 25%ig. HCl wird für die Best. des Geh. an pflanzenlösl. Nährstoffen in den Tropenböden empfohlen. Mit fortschreitender Verwitterung häufen sich die weniger leicht zersetzlichen Mineralien an. Die Unters.-Methoden müssen auch das organ. gebundene P₂O₅ berücksichtigen, das sich im Urwald anhäuft, im Verlaufe des Anbaus aber rasch abnimmt. Auch das in 25%ig. HCl lösl. P₂O₅ von bas. vulkan. Gläsern u. von Apatit-Einschlüssen des Hypersthens u. Anorthits kann für optimale Ernten ausreichend sein. (Soil Sci. 64. 445—51. Dez. 1947. Wageningen, Holland.) A. JACOB. 6300

L. Claerhout, *Die Behandlung von mit Seewasser überfluteten Böden*. Mit Seewasser überflutete Böden sind nicht nur chem. (zu viel NaCl) sondern auch physikal. für den Pflanzenbau geschädigt. Zu ihrer Wiederherst. müssen sie vor allem mit Kalk behandelt werden, wodurch die physikal. Struktur günstig beeinflußt wird. Hierzu eignen sich vor allem Ätzkalk, Gips u. Chlorcalcium, während CaCO₃ infolge der alkal. Rk. der Polderböden versalzt. Eine starke N-Gabe wirkt indirekt durch Erzeugung größerer Mengen organ. Substanz bodenlockernd. Tiefpflügen wirkt direkt schädlich, der Boden darf nur oberflächlich gelockert werden. (Publ. Inst. belge Améliorat. Betterave 15. 213 bis 247. Sept./Okt. 1947.) GRIMME. 6302

W. H. Cohen und B. H. Knight, *Absorptionsphänomene in Böden mit besonderer Berücksichtigung ihrer Oberkrume*. Das bisherige Schrifttum wird krit. diskutiert. Die eigenen Verss. wurden an 32 verschied. Böden — vom reinen Sandboden bis zum reinen Tonboden — unter Verwendung von Malachitgrün als Farbstoff durchgeführt. Die Farbstoffmessungen erfolgen mit dem „Luximeter“ der Südafrikan. General Electric Co. Es wurde festgestellt, daß die übliche Kontaktzeit von 10—15 Min. viel zu kurz ist u. daß bei Verwendung größerer Farbstoffmengen u. längerer Kontaktzeit erheblich höhere Farbstoffabsorption stattfindet. Von größter Wichtigkeit für die Absorption

ist neben dem absol. Tongeh. des Bodens die vorliegende Tontype u. ihre physikochem. Natur, außerdem die Teilchengröße u. -form. — 29 Literaturzitate, zahlreiche Tabellen. (J. Soc. chem. Ind. 66. 357—64. Okt. 1947. Johannesburg.) GRIMME. 6302

A. A. Moltchanow, *Wasserhaushalt der Sandböden von Wald und Acker*. Mehrjährige Unterss. an Sandböden unter Fichten- u. Tannenbestand mit Preiselbeeren u. Blaubeeren u. unter Feldkulturen (Roggen) ergaben folgende Resultate: der größte Wassergeh. wurde im Wald- u. Ackerboden im Winter, der geringste im Sommer festgestellt. Von Oktober bis Mitte Mai war der Wassergeh. im Ackerboden höher als im Waldboden, von Mitte Mai bis Anfang September war er dagegen im Waldboden höher. Der Grundwasserstand stieg im Wald- u. Ackerboden im Frühjahr u. Herbst u. senkte sich im Sommer u. Winter. Im Sommer stand das Grundwasser im Ackerboden bedeutend höher als im Waldboden. (Доклады Академии Наук СССР [Ber. Akad. Wiss. UdSSR.] [N. S.] 58. 2049—52. 21/12. 1947. Forstinst. der Akad. der Wiss. der UdSSR.) M. GORDIENKO. 6302

Arthur F. Pillsbury, *Faktoren, die den Wassereintritt in Yolo-Lehm beeinflussen*. Organ. Substanz verbessert die Struktur des Bodens u. erhöht die Geschwindigkeit des W.-Eintritts. Beschattung allein vermindert die W.-Aufnahme des Bodens, da der Boden nicht so stark austrocknet. Die günstige Wrkg. von organ. Mulch beruht daher auf der Zufuhr organ. Substanz u. nicht auf der Beschattung. Bodenbearbeitung verbessert den W.-Eintritt vorübergehend. Zusatz von Ammoniumsulfat u. Natriumnitrat zum Irrigations-W. waren, wenn die Konz. niedrig gehalten wurden, ohne Einfl. auf das Eindringen von W. in den Boden, bei höheren Konz. fand eine Verminderung statt. Verbrennen der Ernte auf dem Felde verringerte den W.-Eintritt. (Soil Sci. 64. 171—81. Sept. 1947. Univ. of Calif.) A. JACOB. 6302

C. Bodea und E. Precup, *Untersuchungen über die biochemische Zersetzung der Stärke in ihrer Beziehung zur Bodenreaktion*. Um den Einfl. von p_H unter Ausschaltung anderer Ursachen, welche die Zers. beeinflussen könnten, zu untersuchen, wurde ein Boden künstlich durch Zusätze verschied. Mengen von HCl u. nachfolgendes Auswaschen auf verschied. p_H -Zahlen gebracht. Es ergab sich, daß die biochem. Mineralisation der Stärke am intensivsten bei p_H 6 bis 9 erfolgt. Sie erreichte ein Maximum bei p_H 7 u. wird sehr verlangsamt, wenn das p_H unter 6 sinkt. (An. Fac. Agronom. Cluj. 12. 130 bis 134. 1946/47. Sep. Cluj, Fak. für Agronomie.) A. JACOB. 6304

H. v. Bronsart, *Über die Mobilisation unlöslicher Metallverbindungen im Boden durch Bodenentseuchungsmittel*. Die durch CS_2 , Formalin u. Hitzebehandlung als Bodenentseuchungsmittel erzielten Mehrerträge lassen sich nicht allein durch eine Toxin-, Stimulations-, Stickstoff- oder Agriceretheorie erklären, zumal häufig eine auf viele Jahre bestehende Nachwrkg. beobachtet wird. Vf. zeigt an Bodenextrakten u. Vegetationsverss., daß z. B. Fe u. Mn im Boden mit CS_2 durch Bldg. beständiger Dithionate, mit Formalin durch Entstehung wasserlösl. Formiate mobilisiert werden können. Die chem. Vorgänge bei der erfolgreichen trockenen u. noch besser feuchten Bodenerhitzung sind noch nicht geklärt. Einerseits kann eine gesteigerte Löslichkeit der n. anorgan. Salze, andererseits die Bldg. huminsaurer Komplexsalze als Erklärung herangezogen werden. Es ist jedenfalls wahrscheinlich, daß die „Bodenmüdigkeit“ auf den Mangel an Spurenelementen u. die fruchtbarkeitssteigernde Wrkg. bei der Behandlung mit Bodenentseuchungsmitteln auf der Erhöhung der Löslichkeit gewisser Spurenelemente beruht, wobei andere unbekannte Faktoren durchaus auch noch eine Rolle spielen können. (Nachrichtenbl. dtsh. Pflanzenschutzdienst [Berlin] 1 (27). 115—16. Okt./Nov. 1947. Heidelberg-Wiesloch, Biol. Anstalt für Land- u. Forstwirtschaft.) KNOBLAUCH. 6304

Karl Scharrer, *Der Einfluß der Düngung auf den Eiweiß- und Fettgehalt der Kulturpflanzen*. An Hand der Versuchsergebnisse von SELKE (C. 1939. I. 227, C. 1940. II. 3690 u. C. 1941. I. 2709) wird gezeigt, daß der prozentuale Eiweißgeh. der Getreidearten durch spät verabfolgte N-Gaben gesteigert werden kann, während sich der früh gegebene N hauptsächlich auf die vegetative Entw. der Pflanzen und auf die Ertragshöhe auswirkt. Voraussetzung für die Wrkg. einer späten N-Düngung sind Niederschläge in Höhe > 10 mm in der Zeit von 7 Tagen vor bis 7 Tagen nach dem Streutermin. — Die Arbeiten von SCHALFUSS (C. 1937. II. 3937) an der Leinpflanze werden angeführt, wonach der Sättigungsgrad der Fettsäuren durch die hydrophilen und pydrophoben Ionen bestimmt wird. (Kurzbriefe Ernähr. Landwirtsch. 1947. A II 2. Aug./Sept., B I 2. Okt., A II 2. Nov./Dez.) RABIUŠ. 6304

Ruth T. Kojima, *Organischer Bodenstickstoff*. 1. Mitt. *Natur des organischen Stickstoffs in einem Mistboden von Geneva, N. Y.* Durch Decarboxylierung mit Ninyhydrin nach der Meth. von VAN SLYKE (C. 1943. I. 2520) ließ sich der α -Aminosäure-Charakter eines großen Teils des hydrolysierten organ. N nachweisen. Etwa 37% des

Gesamt-N des Bodens liegen als α -Amino-N vor. Alkal. Hydrolyse ergab ebensoviel Humin-N wie die Säurehydrolyse. Die Hauptmenge des sogenannten Humin-N dürfte bereits als Nichtprotein, vielleicht als komplexe heterocycl. N-Verb. im Boden vorliegen. Nach den Amino- u. Amid-N-Bestimmungen der Hydrolyseprodd. dürften mindestens 50% des gesamten organ. N des Mistbodens aus Protein bestehen. Da nach der alkal. Hydrolyse der Humin-N wahrscheinlich nicht von Protein herrührt, können nicht mehr als 66—75% des gesamten organ. N als Protein-N gebucht werden. (Soil Sci. 64. 157—65. Aug. 1947.)

SCHEIFELE 6304

Ruth T. Kojima, *Organischer Bodenstickstoff. 2. Mitt. Einige Untersuchungen über die Aminosäuren von Proteinmaterial in einem Mistboden von Geneva, N. Y.* (1. vgl. vorst. Ref.) Der früher von Vf. (vgl. vorst. Ref.) in Mistboden nachgewiesene Amino-N besteht zu etwa 90% aus Monoaminosäure: Aspartinsäure 6—7% (als Cu-Salz isoliert), Glutaminsäure (durch Überführung in Pyrrolidincarbonsäure, indirekt bestimmt) u. Oxyglutaminsäure ca. 5%, Oxyaminosäuren (nach Perjudatmeth.) 18%. Leucin, Isoleucin u. Valin wurden durch Fraktionierung der Cu-Salze isoliert u. einzeln identifiziert. Die Aminosäurefraktionen, aus denen sie isoliert wurden, machten 42,5% der Monoaminmonocarbonsäurefraktion u. 31,9% des gesamten Amino-N des Bodenhydrolysates aus. (Soil Sci. 64. 245—52. Sept. 1947. Beltsville, Md., U. S. Dep. of Agric.)

SCHEIFELE 6304

G. Wakeham, *Mitteilung über die Wirkung gewisser landwirtschaftlicher Maßnahmen auf den Aschengehalt von Weizen.* In Verfolg früherer Arbeiten über die Mobilisierung von K_2O , Na_2O , CaO , MgO , Fe , P u. N durch Leguminosenkultur auf rohen ungewässerten Böden berichtet Vf. über gleichlaufende Verss. mit Weizen. Auch hier zeigten die Ernten auf Rohboden einen höheren Mineralisierungsgrad. (Univ. Colorado Stud., Ser. D 2. 351. April 1947.)

GRIMME 6304

Alfonso Dragheti, *Das italienische Phosphorproblem in Beziehung zum biologischen Pflanzenanbau.* Die italien. Böden sind relativ P_2O_5 -arm, so daß bei den Kulturen vor allem die P_2O_5 -Düngung berücksichtigt werden muß. (Atti Mem., Reale Accad. Sci., Lettere Arti, Modena [5] 7. 92—105. 1947.)

GRIMME 6304

T. R. Swanback, *Pflanzenernährung im Saatbett.* $NaNO_3$ ist der geeignetste N-Dünger zur Ernährung der Tabakkeimpflanzen, P-Düngung ist im ersten Jugendstadium nicht so wichtig. Trotzdem darf P im Düngergemisch nicht fehlen. Vf. berichtet über günstige Erfolge mit 2 Handelsmischdüngern Vigoro u. VHPF. (Connecticut agric. Exp. Stat., New Haven, Bull. 1947. 14—16. Febr. New Haven, Conn. Agric. Exp. Stat.)

GRIMME 6304

T. R. Swanback und P. J. Anderson, *Ammonitrat als Stickstoffquelle in Düngemitteln.* Bericht über vergleichende Düngungsverss. bei Tabak mit Baumwollsaatmehl u. NH_4NO_3 zeitig bei gleicher N-Gabe keine merklichen Unterschiede. Beste N-Gabe 150 lbs N/acre. 200 lbs Baumwollsaatmehl entsprechen düngetechn. etwa 150 lbs N als NH_4NO_3 . (Connecticut agric. Exp. Stat., New Haven, Bull. 1947. 7—12. Febr. New Haven, Conn. Agric. Exp. Stat.)

GRIMME 6304

T. R. Swanback, *Borax für Tabakböden.* Es wurde bewiesen, daß Tabak zur Ernährung unbedingt B gebraucht. B-Bedarf ca. 5 lbs Borax/t. Düngemittelgemisch bei geregelter CaO -Zustand des Bodens. (Connecticut agric. Exp. Stat., New Haven, Bull. 1947. 12—14. Febr. New Haven, Conn. Agric. Exp. Stat.)

GRIMME 6304

Carlos Casas Campillo, *Über die Anwesenheit von Substanzen im Boden, die das Wachstum von Rhizobium hemmen.* In fünf mit Leguminosen bepflanzten Böden wurden für *Rhizobium* inhibitor. Substanzen gefunden. Der Boden enthielt Ae.- u. A.-lösl. Substanzen mit bakteriostat. Wirkg. für *R. japonicum*, *R. meliloti*, *R. phaseoli* u. *R. trifolium*. Der PAe.-Extrakt aus einem Ae.-Extrakt zeigte bei *R. meliloti* bakteriostat. Wirkung. Zwei unbebaute Böden enthielten keine inhibitor. Substanzen. Die untersuchten Charakteristika des Bodens: pH , Gefüge, organ. Substanzen waren ohne Einfl. auf die inhibitor. Substanzen, maßgebend allein war die Anwesenheit von *Rhizobium*, wodurch die Hypothese, daß der Bodenextrakt antibiot. Substanzen enthält, gestützt wird. (An. Escuela nac. Ci. biol. 4. 339—52. 15/8. 1947. Mexico, Esc. Nac. de Cienc. Biol., Labor. de Microbiol. Exp.)

KUNZMANN 6304

Edwin L. Schmidt, *Mykorrhiza-Arten und ihr Verhalten zu Waldböden.* Obgleich die Abhängigkeit vieler Pflanzen von Mykorrhiza-bildenden Symbionten außer Frage steht, besteht keine Übereinstimmung hinsichtlich der Erklärung des Mechanismus des Nährstoff-Austauschs. In Waldböden mit saurem Rohhumus fehlt es an aufnehmbarem N u. es findet ein lebhafter Wettbewerb um den bei der Zers. der pflanzlichen Rückstände entstehenden N statt. Die Theorie, daß die Mykorrhiza-Arten zur Deckung des N-Bedarfs der Bäume beitragen, bzw. daß sie Luftstickstoff assimilieren, konnte aber nicht bestätigt werden. Besser begründet ist die Annahme, daß die Mykorrhiza

die Aufnahme mineral. Nährstoffe aus dem humusreichen Waldboden begünstigt. Auch der Einfl. der Mykorrhiza auf die Ernährung der Bäume mit Kohlenhydraten ist zu berücksichtigen; durch Beseitigung eines Überschusses an Kohlenhydraten können die Mykorrhiza-Arten günstig wirken. Schließlich kann auch eine Versorgung der Pflanze mit Wuchsstoffen u. Hormonen in Frage kommen, die von der Mykorrhiza erzeugt werden. (Soil Sci. 64. 459—68. Dez. 1947. New Jersey, Agric. Exp. Stat.)

A. JACOB. 6304

M. W. Fedorow, *Der Einfluß von Stoffen auf die Bindung des atmosphärischen Stickstoffs durch Azotobacter, die mit dem Katalysator der Stickstoffbindung wie mit einer Base reagieren.* Die Kationen der Schwermetalle (vgl. C. 1950. I. 2119) hemmen die N-Bindung durch Azotobacter. Ihre Wrkg. wird durch ihre Rk. mit der Carboxylgruppe des die Bindung des N bestimmenden Katalysators bedingt. Vf. prüft die Wrkg. von H_2BO_3 (I), H_2MoO_4 (II), *Phosphormolybdänsäure* (III) u. *Thymonucleinsäure* (IV) auf die N-Bindung. I u. IV fördern die N-Bindung. Noch ausgesprochenere ist die Wrkg. von II. Am stärksten wirkt III. Alle diese Stoffe bewirken eine größere Dispersität u. damit die Vergrößerung der akt. Fläche des Katalysators. (Доклады Академии Наук СССР [Ber. Akad. Wiss. UdSSR] [N. S.] 55. 355—57. 1/2. 1947. Moskau, Landw. Timirjasew-Akad., Lehrstuhl f. Pflanzenphysiol. u. Mikrobiol.)

DU MANS. 6306

M. W. Fedorow, *Die Fixierung des atmosphärischen Stickstoffes durch Azotobacter in Gegenwart von o-Dinitrobenzol als Wasserstoff-Acceptor.* (Vgl. 1948. I. 240.) Eine direkte Abhängigkeit zwischen dem in Kulturen von Azotobacter verbrauchten H_2 u. der Menge des fixierten atmosphär. N_2 besteht nicht. Vf. hat H_2 durch Hinzufügen von o-Dinitrobenzol (I) zu den Kulturen von Azotobacter agile fortlaufend gebunden. Die Fixation des N_2 wurde dadurch in keiner Weise gemindert. Die Vermehrung der Keime war sogar etwas stärker. Es besteht also keine quantitative Abhängigkeit zwischen dem H_2 -Geh. der Kulturen u. der Menge des durch sie aus der Luft fixierten N_2 . Ein Vers., Azotobacter ohne O_2 in Ggw. von I als H-Acceptor zu züchten, verlief positiv. (Доклады Академии Наук СССР [Ber. Akad. Wiss. UdSSR] [N. S.] 55. 57—60. 1/1. 1947.)

DU MANS. 6306

Paul Reckendorfer, *Immunitisierung als Folge von Schädlingsbekämpfung. Ein mikrochemischer Beitrag zur Kenntnis des „eingeschwemmten“ Kupfers.* Durch Benetzungs- u. Infiltrationsvers. wird mikrochem. gezeigt, daß in kurzer Zeit 10^{-6} γ Cu in eine Zelle eindringen. Diese Menge würde genügen, um Sporen u. Hyphen von Pilzen zum Absterben zu bringen. (Pflanzenschutzberichte [Wien] 1. 65—81. 1947. Wien, Bundesanstalt für Pflanzenschutz.)

MOEWUS. 6312

Raymond W. Barratt und James G. Horsfall, *Fungicide Wirkung von Metallalkylbisdithiocarbamaten.* Dinatriumäthylendisäthiocarbamat (DSE) erwies sich nach Verss. von HEUBERGER u. MANN als sehr wirksames Fungicid. Seine Wrkg. kann noch verstärkt werden durch gleichzeitige Mitverwendung von $ZnSO_4$ u. CaO. Die Verss. wurden ausgedehnt durch Verwendung von 36 Analogon u. Homologen von DSE. Hierbei zeigte sich, daß eine Vermehrung der S-Atome in der Polysulfidkette nicht wirkungssteigernd ist, auch nicht die Länge der zentralen aliph. Kette. Sehr gute Erfolge mit Zinkäthylendisäthiocarbamat. — 33 Literaturhinweise. (Connecticut agric. Exp. Stat., New Haven, Bull. 1947. 3—51. Juni. New Haven, Conn. Agric. Exp. Stat.)

GRIMME. 6312

P. J. Anderson, *Weitere Versuche über die Mehltaubekämpfung im Saatbeet.* Bei vergleichenden Spritzvers. zeitigten die Handelspräp. Bismuth A u. B gewisse Blattschädigungen, außerdem wiesen die Blätter eine sehr helle Färbung auf. Spritzungen u. Stäubungen mit Fermate ergaben bei guter Wrkg. gegen den Schädling eine n. Entw. dunkelgrün gefärbte Blätter. (Connecticut agric. Exp. Stat., New Haven, Bull. 1947. 23—26. Febr. New Haven, Conn. Agric. Exp. Stat.)

GRIMME. 6312

Ernst M. Stoddard, *Die X-Krankheit des Pfirsichs und seine Chemotherapie.* Die weitverbreitete X-Krankheit des Pfirsichs ist eine typ. Viruserkrankung, welche von HOLMES *Marmor lacerans* genannt wurde. Sie kann auf allen Pfirsicharten auftreten. Sie ist durch Okulieren u. Pfropfen leicht übertragbar. Als Wirtspflanze kommt vor allem *Prunus virginiana* (I) in Frage. Die Bekämpfung kann durch Injektion verschied. Sulfonamide u. 8-Oxychinolinverb. in den Stamm erfolgen. Vor allem muß für die Ausrottung von I in der Umgebung von Pfirsichplantagen gesorgt werden. — 29 Literaturangaben. (Connecticut agric. Exp. Stat., New Haven, Bull. 1947. 3—19. Mai. New Haven, Conn. Agric. Exp. Stat.)

GRIMME. 6312

E. F. Knipling, *Neuere synthetische Insekticide.* Kurze Übersicht. (Soap [7] 23. 127, 129, 131. 1947. Bur. of Entomol. and Plant Quarantine. U. S. D. A.)

RIEMSCHEIDER. 6312

K. C. W. Venema, *Die neuen Insektenvertilgungsmittel*. (Vgl. Chemische Technik 2. [1947.] 309 u. C. 1947. E. 1377.) Übersicht über Eigg. u. Anwendung von Hexaäthyltetraphosphat, Tetraäthylpyrophosphat, p-Nitrophenoxyphosphorsäureäthylester u. p-Nitrophenoxythiophosphorsäureäthylester (E 605). (Chem. pharmac. Technik 3. 21—22. 30/9. 1947. Haarlem.) WESLY. 6312

Yun-Pei Sun, *Analyse der wichtigsten Faktoren, welche die Resultate von Prüfungen von Begasungsmitteln bei Insekten beeinflussen*. Krit. Sichtung des neueren Schrifttums (seit 1925) über den Einfl. von Temp., relativer Feuchtigkeit, Hunger, subletaler Begasung u. Befallsdichte. (Univ. Minnesota, agric. Exp. Stat., techn. Bull. 1947. Nr. 177. 5—104. Juni.) GRIMME. 6312

P. S. Hewlett und E. A. Parkin, *Die Bildung von Insekticid-Filmen auf Baumaterialien*. 2. Mitt. Prüfung der Wirksamkeit bei verschiedenen Arten der Vorbehandlung. (1. vgl. Ann. appl. Biol. 33. [1947.] 381.) Vf. prüften die Dauerwrkg. von Insekticidbelägen (Pyrethrine in Shell-Oel P 31) auf Ziegelsteinen, Holz, Zement u. einer Zement-Sand-Mischung. Als Testinsekt diente der Reismehlkäfer (*Tribolium castaneum* HERBST). Die Insekticidlg. wurde mit den verschiedensten anorgan. u. organ. Stoffen (z. B. Silicaten, Chloriden, Sulfaten, Stärke, Gelatine, Cellulose, Phenolen usw.) u. deren Mischungen vorbehandelt. Nach dem Antrocknen der aufgetragenen Insekticidbeläge wurde die Wrkg. auf die Testinsekten zu verschied. Zeiten geprüft. Als günstigste Stoffe zur Vorbehandlung der Insekticide erwiesen sich Leim u. Gelatine, die von den Vf. zur prakt. Verwendung vorgeschlagen werden. (Ann. appl. Biol. 34. 224—32. Mai 1947. Slough, Bucks, Dep. of Sci. and Ind. Res., Pest Infest. Labor.) KNÖPKE. 6312

I. W. Koshantschikow, *Über die spezifische Resistenz des Stoffwechsels von Insekten gegenüber Dichlordiphenyltrichlormethylmethan*. Vf. zeigt an Hand umfangreicher Verss., daß die Anwendung von DDT zur Vernichtung schädlicher Insekten nur in bezug auf Arten mit hoher Intensität des Stoffwechsels zweckmäßig ist u. auch hier weitaus nicht bei allen. Das dargelegte Material zeigt ferner die große Kompliziertheit der konkreten Bedingungen des Einfl. tox. Substanzen auf den Insektenorganismus, der sich durch allg. physikal.-chem. Schemata jedenfalls nicht deuten läßt. (Доклады Академии Наук СССР [Ber. Akad. Wiss. UdSSR] [N. S.] 58. 345—48. 11/10. 1947. Zoolog. Inst. der Akad. der Wiss. der UdSSR.) H. v. PEZOLD. 6312

J. R. Furlong, *Untersuchungen zur Wertbestimmung neuer Insekticide gegen Hautkäfer*. Über die Wrkg. verschied. Dosierungen von DDT u. Gammexan (in Form von Staub oder gelöst in organ. Lösungsm. oder als Emulsion oder Dispersion) sowie von Natriumsilicofluorid (als Staub) auf *Dermestes vulpinus* wird berichtet: von DDT-Staub war nur eine geringe Dosierung nicht genügend, die übrigen DDT-Dosierungen u. alle $C_6H_6Cl_6$ -Verss. waren einwandfrei, die Verss. mit Natriumsilicofluorid waren prakt. wirksam bei größerer Konzentration. Die Anwendung der Insecticide beeinflusst nicht die spätere Chromgerbung der Felle. (Bull. Imp. Inst. 45. 325—35. Okt./Dez. 1947. Imp. Inst. Consult. Committee on Hides, Skins and Tanning Materials.) LIEBKNECHT. 6312

Neely Turner, *Bekämpfung des europäischen Maiskornkäfers durch Stäube- und Spritzmittel*. Besprochen wird die Anwendung von Nicotin, Rotenon, Ryania u. DDT als Stäube- u. Spritzmittel. (Connecticut agric. Exp. Stat., New Haven, Circ. 1947. 1—8. April. New Haven, Conn. agricult. Exp. Stat.) GRIMME. 6312

G. Guilhon, *Über die insekticiden Eigenschaften zweier chlorierter Terpene*. Das Dihydrochlorid des Dipentens sowie das Bornylhydrochlorid zeigten gegenüber *Linognathus setosus* u. *Trichodectes canis* starke insekticide Wirksamkeit. (C. R. Séances Soc. Biol. Filiales 141. 246—48. März 1947.) RIEMSCHEIDER. 6312

W. A. Jeremin, *Die Prüfung von DDT-Präparaten an Insekten unter den Verhältnissen der Turkmenischen SSR*. DDT wirkte stärker u. anhaltender als alle früher geprüften Entwesungsmittel. Wurden 150 cm³ einer 10%ig. DDT-Emulsion oder 5%ig. wss. Emulsion der chem. verwandten sowjet. Pentachlorinpaste (I) auf 1 m² Fläche von Räumen verwendet, so wurden alle Mücken, Moskitos u. Fliegen innerhalb von 45 Tagen beseitigt. Schwache Lsgg. wirken im heißen Klima nur in den ersten 15—20 Tagen. Eine Wiederholungsbearbeitung innerhalb eines Monats ist deshalb erforderlich. Schwache Lsgg. besitzen nur geringe Wrkg. auf Schaben. DDT-Staub (3 cm³/1 m²) wirkt auf Schaben besser als 1-Emulsion. Eine 0,5%ig. Suspension von DDT-Staub kann mit Erfolg zur Bekämpfung von Läusen u. Zecken bei Tieren verwendet werden. (Медицинская Паразитология и Паразитарные Болезни [Med. Parasitol. parasit. Krankh.] 16. Nr. 3. 76—79. Mai/Juni 1947.) LINDNER. 6312

L. W. Jagushinskaja, *Die Wirkungsweise des DDT auf den Organismus der Insekten*. Übersicht an Hand von 6 Literaturangaben. (Медицинская Паразитология и

Паразитарные Болезни [Med. Parasitol. parasit. Krankh.] 16. Nr. 1. 88—90. 1947. Inst. für Malaria, med. Parasitolog. u. Helmintholog. der Akad. der Med. Wiss., Sektor für Entomol.)

W. N. Beklemischew, *Einige Perspektiven der Anwendung von DDT (Dichlordiphenyltrichloräthan) zur Bekämpfung der Gliederfüßler als Schädlinge der menschlichen Gesundheit.* Die besten Erfolge erzielt man nach Vf. mit DDT gegenüber den auf dem menschlichen Körper lebenden Parasiten (Läuse) u. außerordentlich gute bei der Bekämpfung der Blutsauger (Wanzen). Auch in der Bekämpfung der Fliegenplage konnten in großangelegten Verss. gute Resultate erzielt werden. Als bes. wertvoll u. aussichtsreich erscheint DDT als Bekämpfungsmittel gegen die als Überträger der Malaria auftretenden Fliegen. (Медицинская Паразитология и Паразитарные Болезни [Med. Parasitol. parasit. Krankh.] 16. Nr. 1. 3—9. 1947. Inst. für Malaria, med. Parasitolog. u. Helmintholog. der Akad. der Med. Wiss., Sektor für Entomol.)

STEINBERG. 6312

M. Ch. Bergolz, *DDT-Pentachlorin-Präparate.* Übersicht über die Eigg. u. Verwendungsarten von DDT u. Pentachlorin (1944 erstmalig synthet. hergestelltes sowie *Dichlordiphenyltrichloräthan*) an Hand der Literatur. — 14 Literaturangaben. (Медицинская Паразитология и Паразитарные Болезни [Med. Parasitol. parasit. Krankh.] 16. Nr. 1. 84—88. 1947. Inst. für Pharmakol., Chemotherap. u. pharm. Chem. der Akad. der Med. Wiss.)

STEINBERG. 6312

M. W. Posspelowa-Schtrom, *Die Wirkung von DDT auf die Zecken Alectorobius verrucosus (Ol., Zass. et Fen.), 1934.* (Vgl. vorst. Ref.) DDT-Präpp. behalten als Kontaktgifte noch längere Zeit nach dem Auftragen ihre tox. Wrkg. u. eignen sich deshalb für die Bekämpfung von Zecken. Durch Laborverss. mit dem sowie *Pentachlorin* (vgl. vorst. Ref.) wurde festgestellt, daß dieses Präp. außerordentlich giftig für die Alectorobius-Arten ist u. sie ausnahmslos vernichtet. Die tox. Wrkg. tritt allerdings sehr langsam (zweilen erst nach 1 Monat) ein. (Медицинская Паразитология и Паразитарные Болезни [Med. Parasitol. parasit. Krankh.] 16. Nr. 1. 30—33. 1947. Inst. für Malaria, med. Parasitolog. u. Helmintholog. der Akad. der Med. Wiss., Sektor für Entomol.)

STEINBERG. 6312

W. Okulow, *Prüfergebnisse an Pentachlorinpaste, dem neuen sowjetischen Insekticid.* (Vgl. vorst. Ref.) Zur Prüfung der Wirksamkeit von *Pentachlorin* (I) wurde eine 10%ig. wss. Emulsion so auf eine Glasplatte, eine nicht oder mit Ölfarbe gestrichene Wand, Tapeten oder Vorhänge zerstäubt, daß auf 1 m² 10 mg I kamen. Die Versuchstiere wurden zu einem Kontakt mit der so behandelten Oberfläche gezwungen. Am empfindlichsten waren Moskitos u. Fliegen. Nach einem Kontakt von 5 Min. gingen die Tiere nach 5—8 Std. ausnahmslos ein. Mücken erforderten einen Kontakt von 50—55 Minuten. Nach 30—31 Std. gingen sie ein. Dann folgten die Wanzen, die nach 8—15 Std. zugrunde gingen. Moskitos gingen schon zugrunde, wenn 1 cm² Fläche 0,000004 g des akt. Stoffes enthielt. Das Mittel bietet gute Aussichten für die Malariabekämpfung. Die imprägnierten Flächen behalten sehr lange ihre tox. Wirksamkeit. (Медицинская Паразитология и Паразитарные Болезни [Med. Parasitol. parasit. Krankh.] 16. Nr. 1. 33—35. 1947.)

STEINBERG. 6312

W. A. Nabokow und **B. Ss. Poticha**, *Versuche mit DDT-Präparaten zur Bekämpfung der Wanzenplage.* Vff. berichten über Verss. mit DDT-Präpp., die als wss. Emulsionen zur Anwendung kommen. Nach dem Entwanzen blieben die Räume 3 Monate lang wanzenfrei. Auch die Wanzenbrut wurde vernichtet. Hierbei wurde auch eine hohe Toxizität der DDT-Präpp. gegenüber den Schaben (*Blatta germanica* — *Periplaneta orientalis*) festgestellt. (Медицинская Паразитология и Паразитарные Болезни [Med. Parasitol. parasit. Krankh.] 16. Nr. 1. 28—30. 1947. Inst. für Malaria u. med. Parasitolog. der Akad. der Med. Wiss., Sektor für Insektenbekämpfung.)

STEINBERG. 6312

Martin Jacobson, **Fred Acree jr.** und **H. L. Haller**, *Berichtigung über die Herkunft des „Affinins“ (N-Isobutyl-2.6.8-decatriensäureamid).* Wegen der Undeutlichkeit der mexikan. Volksnamen war angenommen worden, daß das Insekticid *Affinin* aus *Eriogon affinis* stamme. Genauere Unterss. erwiesen nunmehr die Wurzeln von *Heliopsis longipes* (A. Gray) Blake aus der Familie der Compositae als Ausgangsmaterial. Die Wurzeln ergaben 0,56% *N-Isobutylamid der 2.6.8-Decatriensäure*, das in physikal. Eigg. u. in der Giftigkeit gegenüber Stubenfliegen mit *Affinin* übereinstimmte. (J. org. Chemistry 12. 731—32. Sept. 1947. Beltsville, Md., U.S. Dep. of Agric., Bureau of Entomol. and Plant Quarantine.)

OFFE. 6312

W. F. Wiktorow und **Ju. Ss. Shenshurist**, *Die Anwendung von Thiodiphenylamin zur Bekämpfung der Brutstätten der Malariaecke.* Berichte über erfolgreiche Bekämpfung der Malariaeckenbrutstätten durch Zerstäubung von *Thiodiphenylamin* (I),

1 kg/ha, vom Flugzeug aus. Nach der Bestäubung wurden keine Larven mehr festgestellt. Mit wss. I-Emulsionen in Seife wurden unsichere Resultate erzielt. (Медицинская Паразитология и Паразитарные Болезни [Med. Parasitol. parasit. Krankh.] 16. Nr. 1. 46. 1947. Saratow, Bezirksstation, Entomolog. Abtlg.) STEINBERG. 6312

Donald H. Moore, Wirkung des Piperonylbutoxyds und von Pyrethrum bei der Behandlung der Schweine gegen Läuse. Piperonylbutoxyd (3.4-Methylendioxy-6-propylbenzylbutyläthylenglykoläther) (I) u. Pyrethrin (II) werden, allein u. in Kombination, gelöst in einem Rohparaffinöl (III) auf ihre läusevernichtenden Eigg. bei Schweinen erprobt. 0,5 g I u. 0,05 g II in 100 ml III erwiesen sich als sehr wirksam, so daß die mit der Lsg. bespritzten Tiere nach spätestens 3 Wochen absol. läusefrei waren. Schädigungen der Tiere wurden nicht beobachtet. (J. Parasitology 33. 439—43. Okt. 1947. Baltimore, Md., Dodge & Olcott, Inc., Entomolog. Development Labor.) H. P. FIEDLER. 6312

J. MacLeod, Die Schutzwirkung von Arsen- und Derrisbädern gegen Schafzecken, Ixodes Ricinus L. Schafe können durch Bäder, die 0,2^o/₁₀₀ Derrisextrakt oder 0,2^o/₁₀₀ Na-Arsenit enthalten, von Zecken befreit u. für längere Zeit gegen Neubefall geschützt werden. Als bester etwa 3 Wochen wirksamer Schutz wird ein Bad empfohlen, das Derris, Arsenit, Kreosot u. versieftes Wollfett enthält. (Ann. appl. Biol. 34. 207—23. Mai 1947. Berkhamstead, Cooper Techn. Bureau.) EBERLE. 6312

George N. Woleott, Benzolhexachlorid als Termitenabwehrmittel. Zur Abwehr von Termiten wurde als beste Konz. 2% reines γ -Isomeres in Bzl.-Lsg. festgestellt. Bei γ -ärmeren Handelspräpp. muß eine entsprechend höhere Konz. genommen werden. Wirkungsdauer ca. 1 Jahr. (J. Agric. Univ. Puerto Rico 31. 224—25. Juli 1947. Puerto Rico, Univ., Head Dep. of Entomol. of Agric. Exp. Stat.) GRIMME. 6312

S. A. Barnett, Rattenbekämpfung in Städten. Die Wirksamkeit der verschied. Rattengifte sowie Technik u. Organisation der Rattenbekämpfung werden besprochen. (Ann. appl. Biol. 34. 297—303. Mai 1947. London, Ministry of Food.) EBERLE. 6312

W. A. McDougall, Eine Untersuchung des Rattenplageproblems in den Zuckerrohrplantagen von Queensland. 3. Mitt. Laboratoriumsversuche über Futteraufnahme und Toxizität. (1. u. 2. vgl. Queensland J. agric. Sci. 1. [1944.] 32. 48.) Auf Grund seiner umfassenden Unterss. betrachtet Vf. Thallosulfat u. gelben Phosphor als geeignetste Rattenbekämpfungsmittel. Arsenik, Bariumcarbonat, Bariumchlorid, rote Meerzwiebel u. Strychnin zeitigen keine befriedigenden Bekämpfungserfolge. — 25 Literaturhinweise. (Queensland J. agric. Sci. 1. 1—32. Sept. 1944.) WINKER. 6312

W. A. McDougall, Eine Untersuchung des Rattenplageproblems in den Zuckerrohrplantagen von Queensland. 6. Mitt. Bekämpfung und (allgemeine) Schlußfolgerungen. (4. u. 5. vgl. Queensland J. agric. Sci. 3. [1946.] 1. 157; 3. vgl. vorst. Ref.) Es werden ausführliche Anweisungen für die Rattenbekämpfung in der Praxis (unterschiedliche Methodik bei den verschied. Species) gegeben. — 43 Literaturhinweise. (Queensland J. agric. Sci. 4. 79—139. Dez. 1947.) WINKER. 6312

E. Frei, Mikromorphologische Bodenuntersuchungen an Hand von Dünnschliffen. Probenahme, Trocknen u. Härten, Schleifen u. Kitten erfolgte nach der Meth. von W. KUBIENA. Beispiele mkr. Dünnschliff-Unterss. an schweiz. Böden. (Mitt. Gebiete Lebensmittelunters. Hyg. [Bern] 38. 138—43. 1947. Zürich-Oerlikon, Eidg. landw. Versuchsanstalt.) SCHEFFELE. 6324

William Plant, Untersuchung der Mineralstoffmängel auf Ackerland. Durch zwei Ergänzungsmethoden, die Seh-Diagnose u. den Gewebetest, wurden in den letzten Jahren in Long Ashton die Nährstoffbedürfnisse der Kulturpflanzen geprüft. Die Unters.-Technik beruht auf dem Auftreten spezif. Symptome, die mit den Mineralstoffmängeln einhergehen u. benutzt colorimet. Schnellmethoden u. dgl. auf dem Felde, um den Mineralzustand der wachsenden Kulturpflanzen zu bestimmen. An Getreidearten, Bohnen, Kartoffeln, Zuckerrüben, Krauskohl usw. bei 2—3maliger Prüfung während der Wachstumsperiode durchgeführte Unterss. ergaben, daß 10—18% der Böden N-Mangel, 19—20% P₂O₅-Mangel, 1% K₂O-, 0,5% CaO- u. 0,3% B-Mangel aufwiesen. Der Kalimangel wurde vor allem bei Kartoffeln, der B-Mangel bei Zuckerrüben u. Mangold festgestellt. (Nature [London] 160. 336. 6/9. 1947. Long Ashton, Res. Stat.) KARST. 6324

W. G. C. Forsyth und G. K. Fraser, Gefrieren als Hilfsmittel zum Trocknen und Reinigen von Humus und verwandten Stoffen. Durch einfaches Gefrierenlassen u. Wiederauftauen in Ggw. von Elektrolyten läßt sich der Wassergeh. eines Humuspräpp., das sonst wegen seiner Gelnatur schwer zu verarbeiten ist, auf etwa $\frac{1}{3}$ herabsetzen. Das Ausgangsmaterial (Bodenprobe, Torf oder zerstörter vegetabil. Stoff) wird mit verd. (2%ig.) NaOH extrahiert u. der alkal. Extrakt mit H₂SO₄ etwa auf p_H 3 angesäuert. Den ausgefallenen Humussäure-Anteil läßt man absitzen, dekantiert u. friert bei —3^o ein. Nach dem Auftauen kann filtriert, ausgewaschen u. wegen des geringen Vol. u. des Ver-

lustes an Adsorptionsvermögen in üblicher Weise rasch getrocknet werden. Das Verf. ist auf ähnliche pflanzliche Stoffe anwendbar. (Nature [London] 160. 607. 1/11. 1947. Craigiebuckler, Aberdeen, Macaulay Inst. f. Bodenforschung.) HENTSCHEL. 6324

W. G. C. Forsyth, *Untersuchungen über lösliche Komplexe der organischen Boden-substanz*. 1. Mitt. *Fraktionierungsmethode*. (2. vgl. C. 1951. I. 2950.) Die Arbeit befaßt sich mit der sog. *Fulvinsäurefraktion* des Bodenhumus. Zur Isolierung wird eine bei 65° getrocknete, 100 g organ. Substanz entsprechende Bodenmenge mit 10 Liter 0,5nNaOH 48 Std. lang gerührt. Nach dem Absetzen wird die Lsg. abgossen u. durch einen lose mit Watte beschickten Zylinder langsam durchgesaugt. Der Absatzrückstand in gleicher Weise mit 10 Liter der Lauge behandelt u. schließlich mit 10 Liter W. nachgewaschen. Durch Ansäuern mit HCl werden die Huminbestandteile ausgefällt u. abfiltriert. Nd. in Lauge lösen u. abermals ausfällen. Gesamtmenge der sauren Lsg. ca. 30 Liter, p_H 2,5—3,0. Die Lsg. ist je nach p_H strohgelb bis weinrot gefärbt, sie wird durch dichtes Filter gefiltert. Durch Filtrieren durch eine genügende Schicht Tierkohle (vorher mit 0,1nHCl gewaschen) erhält man ein farbloses Filtrat (A.). Die Tierkohle wird mit 10% W. haltigen Aceton bis zum farblosen Ablauf eluiert (B), darauf mit W., bis das Filtrat mit Aceton nicht mehr flockt (C), schließlich mit 0,5nNaOH (D). Die Fraktionen A u. C sind farblos, B u. D gefärbt. Die 4 Fraktionen wurden getrennt untersucht. A enthielt neben Al-Salzen vor allem eine zuckerartige Verb. von Pentosencharakter. Die 3 anderen Fraktionen enthielten, wenn auch in verschied. Mengen, Fulvinsäure, d. h. eine N-haltige Humussäure. Die Untersp. werden fortgesetzt. (Biochemie. J. 41. 176 bis 181. 1947. Aberdeen, Macaulay Inst. for Soil Res.) GRIMME. 6324

L. Leitenberger, *Ein neues Arbeitsverfahren zur Bestimmung der acetylbromid-unlöslichen Substanz mit Hilfe eines Extraktions-Apparates*. Es wird ein Extraktionsapp. beschrieben, welcher die Best. des acetylbromidunlös. Anteils verschied. organ. Substanzen einschließlich des organ. Bodenanteils innerhalb von 6 Std. mit einer Genauigkeit von 1,5% gestattet. Hierbei ist eine schädliche Einw. des Säurebromids auf den Analytiker nicht mehr möglich. Vergleichende Bestimmungen nach dem Ölbadverf. von SPRINGER ergaben größere Schwankungen bei wesentlich höherem Zeitverbrauch. (Mitt. chem. Forsch.-Inst. Ind. Österreichs 1. 39—42. Febr. 1947. Admont, Bundesvers.- u. Forschungsanst. f. alpine Landw.) W. SCHULTZE. 6324

Futoshi Takazawa und **G. Donald Sherman**, *Die polarographische Zinkbestimmung im Boden*. 0,5 g Feinboden (100 Maschen) werden im Pt-Tiegel mit 3 g Na_2CO_3 — K_2CO_3 gemischt u. 15—30 Min. lang im Schmelzen gehalten. Der abgekühlte Tiegel wird im 400 cm³-Becherglas mit 10 cm³ W. + 10 cm³ konz. HCl bis zur Lsg. des Inhalts erwärmt unter Bedecken mit Uhrglas. Nach Abspülen des Uhrglases wird die Lsg. zur Trockne verdampft. Nach Durchfeuchten mit 10 cm³ konz. HCl läßt man 5 Min. stehen, erhitzt nach Zugabe von 30 cm³ 2nHCl 5 Min. zum Kochen, dekantiert die Lsg. durch ein mit 2nHCl angefeuchtetes Filter. Nochmaliges Ausziehen mit 30 cm³ 2nHCl, schließlich wäscht man den ungelösten Rückstand mit der gleichen Säure auf 100 cm³ aus. Im 125 cm³ Schütteltrichter werden 20 cm³ der Lsg. mit 40 cm³ Ammoniumcitratlsg. (113 g Ammoniumcitrat gelöst in 1 Liter W. u. Zusatz von 40—42 cm³ NH_3 triploid [bis p_H ca. 8,5]) nach Zusatz von 2 Tropfen Phenolphthaleinlsg. mit konz. NH_3 stark alkalisierend, darauf gibt man 10 cm³ 0,2%₁₀₀ig. Dithizonlsg. in Chlf. zu u. schüttelt kreisend um. Nach Ablassen des Drucks wird 30 Sek. kräftig geschüttelt u. absetzen gelassen. Chlf.-Schicht ablassen in einen 2. Schütteltrichter, noch zweimal mit je 5 cm³ Dithizonlsg. ausschütteln. Vereinigte Chlf.-Lsgg. mit 30 cm³ $\frac{1}{10}$ nHCl kräftig 2 Min. lang schütteln, Chlf. ablassen, wss. Lsg. noch zweimal mit je 2 cm³ Chlf. durchschütteln. 25 cm³ der wss. Lsg., welche das Zn enthält, in 50 cm³-Becher zur Trockne verdampfen. Nach Abkühlen löst man den Rückstand in 10 cm³ der Zn-Lsg., 2 cm³ der so erhaltenen Lsg. werden mit Hg-Anode unter Durchleiten von H_2 elektrolysiert. — App. s. Original. (J. Assoc. off. agric. Chemists 30. 182—86. 15/2. 1947. Honolulu, TH., Hawaii Agric. Exp. Stat.) GRIMME. 6324

John Russell, *Bestimmung von Begasungsmitteln*. 18. Mitt. *Bestimmung von Methylbromid in niedrigen Konzentrationen*. (17. vgl. C. 1946. II. 483.) Nach Probenahme des in der atmosphär. Luft in geringen Mengen (0,06—15 mg/Liter) enthaltenen CH_3Br mit Hilfe einer evakuierten Flasche u. katalyt. Verbrennung des CH_3Br nach LUBATTI u. HARRISON erfolgt die Best. des ionisierten Br nach zwei Verff., einmal nach der zuverlässigen aber langwierigen Meth. von KOLTHOFF u. YUTZY. Für das schneller ausführbare elektrometr. Verf. mit einer Ag—AgCl-Elektrode u. Röhrenvoltmeter wird eine App. (nebst Schaltschema) genauer beschrieben. (J. Soc. chem. Ind. 66. 22—26. Jan. 1947. South Kensington, Imp. Coll. Sci. Technol.) HENTSCHEL. 6328

F. R. Bradbury, **D. J. Higgons** und **J. P. Stoneman**, *Eine colorimetrische Bestimmungsmethode des DDT*. p,p'-DDT gibt mit Hydrochinonschwefelsäure (0,5%ig.

Hydrochinonlsg. in konz., N-freier H₂SO₄) bei 100° eine weinrote Färbung, die durch Absorption bei 480—500 m μ charakterisiert ist. Handels-DDT enthält neben pp'-DDT bes. op.p'-DDT u. 2,2-Bis-[p-chlorphenyl]-1,1-dichloräthan (p.p'-DDD), so daß die Mengenbest. des p.p'-DDT wichtig ist. Bisher wurde das p.p'-DDT quantitativ durch fraktionierte Kristallisation von den Begleitstoffen getrennt, was zeitraubend war u. empir. Korrekturen einschloß. Einfach u. schnell ist jedoch die colorimetr. Best., zu deren Ausführung ein Spektrophotometer u. ein Absorptiometer gebraucht werden. (J. Soc. chem. Ind. 66. 65—68. März 1947. Jubulpore, Indien.) **LIEBNER**. 6328

Bernard H. Howard, *Die Bestimmung von kleinen Mengen Hexachlorcyclohexan (Benzol-Hexachlorid)*. Vff. entwickelt eine chem. Meth. zur schnellen quantitativen Best. von Hexachlorcyclohexan (I), die noch 14 γ I nachzuweisen gestattet. Die Meth. erfaßt nur die Gesamtmenge I, gibt keinen Hinweis auf den Anteil Gammahexan u. spricht auch auf andere Cl-haltige Insekticide an wie z. B. DDT. — 50—100 g eines Nahrungsmittels oder 20 cm² Pflanzenoberfläche mit Ae. waschen oder im Soxhlet extrahieren, Lsg. filtrieren, Ae. verdunsten u. 0,1 ml Monoäthanolamin (II), bei Vorhandensein von Öl (wenn die Pflanzen mit I-Lsg. in Mineralöl gespritzt sind) pro ml Öl weitere 0,1 ml II zugeben. 1 Std. im sd. W.-Bad aufbewahren, dann 5 ml 10%ig. HNO₃ oder bei mehr als 0,5 ml II, 10 ml HNO₃ pro 1 ml II zugeben, dazu 15—20 ml W., abkühlen u. mit 20 ml Ae. extrahieren. Wss. Lsg. bis zu 0,2 mg I-Geh. mit 0,01 nAgNO₃ nach VOLHARD titrieren, bei geringeren I-Mengen Cl-Best. durch Trübungsmessung. 3 Anwendungsbeispiele werden gegeben. (Analyst 72. 427—32. Okt. 1947. London, Ministry of Food, Infestation Div.) **BARCHET**. 6328

VIII. Metallurgie. Metallographie. Metallverarbeitung.

V. Rikman, *Die Lösung des Problems der magnetischen Anomalie von Kursk*. Die zuerst 1784 im Gebiet von Kursk festgestellte magnet. Anomalie führte zur Auffindung reicher Erzlager. Neben reichen Erzen mit 70% Fe, die ohne Aufbereitung verhüttet werden können, sind auch noch ärmere saure Erze vorhanden, die zur Verhüttung magnet. aufbereitet werden müßten. Die Gewinnung der Vorräte ist sehr schwierig u. soll nach Entfernung einer 90 m starken Deckschicht im Tagebau erfolgen. (Metallurgia [Manchester] 36. 201—02. Aug. 1947.) **K. STEIN**. 6354

G. G. Urasow und **D. P. Bogatzki**, *Physikalisch-chemische Untersuchung oxydischer Eisen-Nickel-Erze*. (Vgl. C. 1948. II. 533.) Ni kommt in den untersuchten Fe-Ni-Erzen aus verschied. russ. Vorkk. überwiegend in Form feindisperser oxyd. Mineralien u. nur in untergeordnetem Maße in silicatoxyd. Mineralien vor. Vff. geben Erhitzungskurven („Thermogramme“) für diese Erze u. die bei ihrer Red. verlaufenden Prozesse, bei denen innerhalb ziemlich weiter Temp.-Grenzen ein Stufenvergang nach dem Schema Fe₂O₃ → Fe₃O₄ → FeO → Fe stattfindet; dieser kann als Grundlage für die chem.-metallurg. Verarbeitung unter selektiver Red. der Ni-Erze dienen. (Доклады Академии Наук СССР [Ber. Akad. Wiss. UdSSR] [N. S.] 56. 59—62. 1/4. 1947. Inst. für allg. u. anorgan. Chem. der Akad. der Wiss. der UdSSR u. Inst. für Buntmetalle u. Gold.) **R. K. MÜLLER**. 6354

A. Jamotte, *Über Eisen- und Manganerze aus Katanga*. In Katanga finden sich zahlreiche durch Metasomatose von Kalkstein gebildete u. während der pneumatolyt. Phase entstandene Fe₃O₄-Erze mit Spuren Cu u. V, sowie Pb-Zn-Ag-Erze mit Spuren Cu, die durch die gleiche Metasomatose entstanden u. während der hydrothermalen Phase, die der pneumatolyt. Phase folgt, gebildet worden sind. — Braunit, Mn₂O₃, enthält stets B; jedoch enthalten 2 aus Katanga stammende Mn-Erze kein B, woraus geschlossen wird, daß die Erze kein Mn₂O₃ enthalten, sondern aus Pyrolusit, MnO₂, u. Psilomelan, x RO, y MnO₂, z H₂O, bestehen. (Naturwetensch. Tijdschr. 29. 27—30. 5/4. 1947. Elisabethstad, Kongostaat, Serv. Géolog. Régional du comité Spécial du Katanga.) **WESLY**. 6354

W. N. Ssemewski, *Entwicklung des Untertagebergbaues von Erzlagerrstätten der UdSSR*. Die Entw. der Bergtechnik in der UdSSR, vor allem im Hinblick auf die unterird. Aufschluß- u. Abbauverf., u. die in den letzten 30 Jahren erreichten Resultate werden diskutiert. (Горный Журнал [Berg.-J.] 121. Nr. 11. 16—19. Nov. 1947.) **LEUTWEIN**. 6360

D. C. Hendry, *Vorrichtungen bei der Behandlung von Erzen für den Hochofen*. Vorwort u. Diskussion zu der C. 1947. E. 602 referierten Arbeit. (J. Iron Steel Inst. 156. 415—28. Juli 1947.) **HABBEL**. 6360

Victor Mathien, *Vielseitige Anwendbarkeit des photographisch registrierenden Differential-Dilatometers von Chevenard*. 2. Mitt. (1. vgl. C. 1946. II. 2409.) Als Beispiel für die vielseitige Anwendbarkeit des photograph. registrierenden differentiellen Dilato-

meters nach CHEVENARD wird die Unters. des Verh. von Silicatsteinen für Koksöfen u. SIEMENS-MARTIN-Öfen mit Hilfe dieser Einrichtung beschrieben. Gewisse hierbei beobachtete Anomalien können erklärt werden. (Rev. univ. Mines, Métallurg., Trav. publ., Sci. Arts appl. Ind. 3 ([9] 90). 259—66. 1947.) O. WERNER. 6370

T. H. Stayman, *Bemerkungen zu neuzeitlichen amerikanischen Hochöfen*. Vorwort u. Diskussion zu der C. 1947. E. 429 referierten Arbeit. (J. Iron Steel Inst. 156. 411—14. Juli 1947.) HABBEL. 6370

William A. Haven, *Verwendung und Herstellung von Sauerstoff für Gebläsewindanreicherung*. 1. Mitt. *Verwendung von Sauerstoff*. (Blast Furnace, Coke Oven, raw Mater. Committee Iron Steel Divis., Amer. Inst. Mining metallurg. Engr., Proc. 6. 50—54. 1947.) HAUG. 6370

P. C. Keith und D. W. Wilson, *Verwendung und Herstellung von Sauerstoff für Gebläsewindanreicherung*. 2. Mitt. *Erzeugung billigen Sauerstoffs*. (1. vgl. vorst. Ref.) Methoden von LINDE, CLAUDE, LINDE-FRÄNKEL u. neuerliche Abänderungen dieser Verf. in den Vereinigten Staaten. (Blast Furnace, Coke Oven, raw Mater. Committee Iron Steel Divis., Amer. Inst. Mining metallurg. Engr., Proc. 6. 55—63. 1947.)

HAUG. 6370

William A. Haven, *Mit Sauerstoff angereicherter Gebläsewind*. Beschreibung einer Anlage zur O₂-Gewinnung. (Blast Furnace Steel Plant 35. 95—96. Jan. 1947. Cleveland, Ohio, Arthur G. McKee & Co.)

HABBEL. 6370

Roberto J. Rocca und Michael B. Bever, *Einige quantitative Gesichtspunkte beim Gebrauch von Sauerstoff für Hochöfengebläsewind*. (Blast Furnace, Coke Oven, raw Mater. Committee Iron Steel Divis., Amer. Inst. Mining metallurg. Engr., Proc. 6. 67—78. 1947.)

HAUG. 6370

B. W. Wolkonski, *Einfachste Art von Kontaktringen für Tammanöfen*. Auf das zwischen dem Graphitwiderstandsrohr u. dem keram. Schutzrohr befindlichen Kryptol wird ein Asbestring aufgebracht, auf den eine Kontaktschicht aus Graphit aufgeschüttet u. darüber ein Kontaktring von 50—60 mm Höhe aus Stahl angebracht wird. (Заводская Лаборатория [Betriebs-Lab.] 13. 1261. Okt. 1947. Giprozement.)

HOCHSTEIN. 6370

I. B. Kumanin, *Die Formtone*. Vf. unternimmt eine Klassifikation der Formtone auf Grund ihrer mineralog. Zus., der Dispersität u. der elektrochem. Aktivität. (Вестник Инженеров и Техников [Anz. Ing. Techniker] 1947. 83—86. März.)

HOCHSTEIN. 6382

Francis B. Foley, *Große Blöcke*. Eins von den wirksamsten Mitteln zur Beherrschung der Abkühlungsgeschwindigkeit von in große Kokillen vergossenen Stahlblöcken ist das der Überwachung des Abkühlverhältnisses durch Proportionierung der Kokillfläche zu der des fl. Stahls, um die Wärme aus dem Stahl in einem bestimmten vorher ermittelten Maße abzuführen. Eine gute Kokillenform liegt vor, wenn der fl. Stahl einer stufenweisen Erstarrung unterliegt, die am Boden u. den Kokillwänden beginnt u. nach innen u. oben so fortschreitet, daß die Schrumpfung kontinuierlich durch Nachfüllen von oben kompensiert wird, bis der gesamte Stahlblock erstarrt u. frei von Schrumpfhöhlungen ist. Es werden solche Abkühlungsverhältnisse von großen Stahlblöcken u. zwar für den Kokillenboden u. -kopf tabellenmäßig angegeben. Diskussion. (Electr. Furnace Steel Conf., Proc., Iron Steel Divis., Amer. Inst. Mining metallurg. Engr. 5. 43—49. 1947. Midvall Co.)

HOCHSTEIN. 6382

George Breyer, *Der Einfluß der Kokillendicke und der Abkühlung auf die Güte von mittelgroßen Stahlblöcken*. Durch Vergleichsverss. wird nachgewiesen, daß die besten Ergebnisse hinsichtlich der Güte eines mittelgroßen Stahlblocks nur durch Einhalten der günstigsten Gießtemp. erreicht werden kann. Eine Zunahme der Kokillwanddicke zeigte keine verbessernde Wrkg. auf die allg. Stahlgüte oder auf die Güte des Blocks längs der achsialen Blockzone. Die größte Seigerung von nichtmetall. Einschlüssen wurde im Erstarrungstrichter am Boden gefunden. Keine merkbare Verbesserung in der Blockgüte an der achsialen Zone u. im Scheitelpunkt des Erstarrungstrichters wurde durch Verwendung einer Spezialkokille erreicht, in der der Boden so konstruiert war, daß eine Luftzirkulation stattfinden konnte. Diskussion. (Electr. Furnace Steel Conf., Proc., Iron Steel Divis., Amer. Inst. Mining metallurg. Engr. 5. 59—66. 1947. Crucible Steel Co. of America.)

HOCHSTEIN. 6382

B. C. Blake, *Herstellung von einwandfreien knüppelartigen Blöcken*. Für die Herst. von einwandfreien kleinen, knüppelartigen Stahlblöcken ist das Verhältnis Länge:Dicke von 11:1 von besonderer Wichtigkeit, da die Blöcke vom dickeren Ende aus gegossen werden, u. die Blockdicke gering genug ist, um eine stetige Erstarrung im Blockfuß zu gestatten, bevor der Blockkopf erstarrt ist. Durch das Längen-Dicken-Verhältnis von 11:1 wird erreicht, daß die Blocklänge sich relativ schneller zusammenzieht als

die Dicke u. einen nahen Kontakt der Oberfläche des erstarrenden Blocks mit den starken Kokillenwandungen vor seiner Erkalftung gewährleistet. Beim Abguß der kleinen Blöcke muß die Kokille vollkommen senkrecht stehen u. die Gießschauze muß so nah wie möglich zur Mitte der Kokillenöffnung hin gerichtet sein. Diskussion. (Electr. Furnace Steel Conf., Proc., Iron Steel Divis., Amer. Inst. Mining metallurg. Engr. 5. 49—51. 1947. Birmingham, Ala., Connors Steel Co.) HOCHSTEIN. 6382

Robert Goldschmidt, *Neue Werkstoffe für die Schwachstromtechnik*. Überblick. U. a. werden behandelt Ferrite, Supermalloy u. Superisoperme. (Verh. schweiz. naturforsch. Ges. 127. Versammlung. 58—59. 1947. Lausanne.) FAHLENBRACH. 6388

I. W. Schmanenkow und K. Ch. Tagirow, *Hochfenschmelze mit Titan-Magnetit-erzen bei basischer Schlackenführung*. Untersucht wurden Hochfenschmelzen mit Möllierungen aus Titan-Magnetitern bei bas. Schlackenführung, wobei die Schlacken Ti-haltige Silikate enthielten u. ein CaO:SiO₂-Verhältnis bis 1,4 aufwiesen. Der TiO₂ Geh. der Schlacken betrug 15—20%. Ein Hochofenbetrieb bei einer solchen Schlackenbasizität war nur durch Verwendung von Miaskith im Möller möglich. Die Anwesenheit von 2% R₂O in der Zus. der Ti-haltigen Silikatschlacken verringert auch bei einem CaO:SiO₂-Verhältnis von 1,2—1,3 ihre Kristallisationsfähigkeit. Die Verwendung von Miaskith oder anderen alkal. Gangarten, wie Nephelin u. Egirin, verhindert den Anfall von zu kurzen Ti-Silikatschlacken. Bei einem mittleren CaO:SiO₂-Verhältnis von 1,2—1,25 in den Schlacken findet die vollständigste Red. von V im Roheisen statt u. seine Verschlackung wird weitestgehend verringert. Die V-Verluste hängen auch von der Schlackenmenge ab. Bei einem Gewichtsverhältnis von Schlacke zu Roheisen von 1:1 geht ca. 90% V in das Roheisen über, während etwa 10% in den Schlacken verloren wird. Die Ti-Silikatschlacken haben eine gute Entschwefelungsfähigkeit u. gewährleisten die Herst. eines Bessemerroheisens mit geringem S-Geh. bei Verwendung von Donezkoks im Möller. (Известия Академии Наук СССР, Отделение Технических Наук [Bull. Acad. Sci. URSS, Cl. Sci. techn.] 1947. 391—97. Baikow-Inst. für Metallurgie der Akad. der Wiss. UdSSR u. Allunions-Inst. für mineral. Rohstoffe.) HOCHSTEIN. 6400

W. L. Kerlie, *Ein Vergleich der Lebensdauer von Blockformen aus zwei Gußeisensorten*. An den beiden Gußeisensorten von der Zus.: 3,3—3,8(%) C, 1,13—1,7 Si, 0,5—0,7 Mn, 0,06—0,1 P, 0,06—0,12 S sowie 3,4—3,7 C, 1,25—1,77 Si, 0,6—0,8 Mn, 0,15—0,22 P u. 0,06—0,10 S wurden Feststellungen über die Haltbarkeit von Blockformen für ca. 4 t schwere Blöcke aus BESSEMER-Stahl gemacht. Hierbei zeigte sich, daß bei der zweiten Gußsorte die Lebensdauer mit abnehmendem Si-Geh. größer wird. — Diskussion. (J. Iron Steel Inst. 157. 410—15. Nov. 1947. 160. 139—43. Okt. 1948. Corby, Stewarts and Lloyds, Ltd.) HOCHSTEIN. 6402

A. W. Golowin, *Aussortierung von Gußeisen auf Grund thermoelektrischer Bestimmung des Siliciumgehaltes*. V. verwendet die App. von SSKORIKOW, ASSKINASI u. DECHTJAR, die bereits zur Aussortierung von Stählen mit Erfolg verwendet worden ist. Infolge einer ungleichmäßigen Si-Verteilung im Gußeisen muß die Versuchsprobe an einigen Stellen untersucht u. die erhaltenen Werte gemittelt werden. Die Resultate stehen in genügend großer Übereinstimmung mit den auf chem. analyt. Wege erhaltenen Werten u. reichen völlig aus zur Sortierung verschied. Gußeisensorten auf Grund ihres Si-Gehaltes. (Заводская Лаборатория, [Betriebs-Lab.] 13. 886—87. Juli 1947.) HOCHSTEIN. 6402

W. W. Braidwood, *Herstellung von Ni-Hard-Gußeisen*. Angegeben werden die physikal. u. Festigkeits-Eigg. von Ni-Hard-Gußeisen mit 2,7—3,2(%) C, 0,4—0,9 Si, 0,3—0,6 Mn, 4—5 Ni, 1,5—2,5 Cr, bis 0,15 S, bis 0,4 P sowie mit 3,2—3,6 C, 0,4—0,7 Si, 0,3—0,6 Mn, 3,8—4,8 Ni, 1,6—2,6 Cr, 0,15 S, bis 0,4 P nach Abguß in Sandformen u. in Kokillen. Besprochen wird der Einfl. der Legierungselemente auf die Festigkeits-eigg., wobei durch Erhöhung des C-Geh. von 2,7 auf 3,6% die Verschleißfestigkeit des legierten Gußeisens bei Verringerung der Zähigkeit vergrößert wird. Cr erhöht die Härte u. Ni gewährleistet ein martensit. Gefüge. Das Gußeisen wird im Tiegel erschmolzen u. es werden Angaben über die Gattierung u. die Art der Legierungszusätze gemacht. Nach dem Abguß wird das Gußeisen vorteilhaft einer 3std. Wärmebehandlung bei 200—250° mit langsamer Abkühlung unterworfen. Eine Wärmebehandlung bei 325—350° verbessert ohne Beeinflussung der Härte die Schlagfestigkeit des Materials. (Centre Inform. Nickel, Ser. C. Nr. 11. 1—16. 1947. Fonderie belge 1947. Nr. 12.) HOCHSTEIN. 6404

H. Morrogh, *Vorkommen von Tellur im Gußeisen*. Diskussion zu der C. 1947. E. 603 referierten Arbeit. (J. Iron Steel Inst. 156. 491—96. Aug. 1947.)

HABELL. 6404

A. K. Moore, *Betrieb eines 180 t-Siemens-Martin-Ofens mit basischen Köpfen und Gewölbe*. (Vgl. C. 1946. I. 1936.) Weitere Betriebserfahrungen während des Jahres 1946. (Blast Furnace Steel Plant 35. 92—94. Jan. 1947. Steel Co. of Canada.)

HABBEL. 6408

Ch. I. Riwkina, *Torfhaltiges Aufkohlungsmittel*. Es wurden mit gutem Erfolg Aufkohlungsvers. an Stählen mit Einsatzmitteln gemacht, die Torfkoks, Barium-, Calcium- u. Natriumcarbonate enthielten. Es zeigte sich, daß die Verwendung von Torfkoks an Stelle von Holzkohle im CAROWSchen Aufkohlungsmittel keine Schwierigkeiten bei der Herst. ergab. Nur führt die Veränderung zu einer Erhöhung der Konz. der kohlen-sauren Salze u. ihrer wss. Suspension. Das Aufkohlungsmittel aus Torfkoks gibt bei 15std. Zementationszeit u. einer Temp. von 900—930° hinsichtlich der Aufkohlungstiefe u. der Ausbildg. der aufgekohlten Randschichten die üblichen Zementations-ergebnisse. Die Herst. des Aufkohlungsmittels nach dem Verf. des Einbringens von kohlen-sauren Salzen in den Torfrohhstoff bewirkt eine Verlängerung der Wirkungs-dauer. (Торфяная Промышленность) [Torf-Ind.] 24. Nr. 5. 30—32. Mai 1947.)

HOCHSTEIN. 6408

A. Pruce und K. J. Irvine, *Einwanderung von Schwefel bei der Aufkohlung von Stahl*. Nach Unterss. mit Armeeisen wurden an einem Stahl mit nachst. C-Gehh. u. an C-freiem Eisen mit wechselnden Mn-, Si- u. S-Gehh. Unterss. durchgeführt. Die Legierungen mit den wechselnden Gehh. enthielten: 0,15—0,9(%) C, 0,25 Si, 0,7 Mn, 0,035 P u. 0,03 S, bzw. 0,57 Si, 0,16—1,34 Mn, 0,096 P u. 0,062 S bzw. 0,54—1,72 Si, 0,39 Mn, 0,083 P u. 0,099 S sowie 0,73 Si, 0,22 Mn, 0,05 P u. 0,16—0,37 S. Die Verss. betrafen die Diffusion von S aus einer aufgetragten Eisensulfid-Eisenoxyd-Schicht u. ihre Abhängigkeit von der Zeit (5—50 Std.), der Temp. (900—1200°), den wechselnden Zusatzelementen in den Legierungen u. dem CO₂-Geh. des aufkohlenden CO- u. CO₂-haltigen Gases. Bei dieser Einw. des Gases werden tieferliegende Eisensulfideinschlüsse in Eisenoxyd umgewandelt. Auch wurden Eisensulfideinschlüsse bei einer längeren Behandlung bei 1000° in Mangansulfid umgewandelt. Die Ergebnisse lassen die Zwischenwirkungen zwischen C, S u. O₂ erkennen, welche bei der Seigerung u. Homogenisierung von Stahlgüssen von Wichtigkeit sind. (J. Iron. Steel Inst. 157. 336—43. Nov. 1947. Leeds, Univ.)

HOCHSTEIN. 6408

M. Tigerschild und S. Eketorp, *Verwendung von Eisenschwamm zur Stahlerzeugung in Schweden*. (Vgl. C. 1948. II. 532.) (Blast Furnace, Coke Oven, raw Mater. Committee Iron Steel Divis., Amer. Inst. Mining metallurg. Engr., Proc. 6. 177—94. 1947.)

HAUG. 6408

Edwin C. Barringer, *Aussicht für Schrott*. Rückblick über die Schrottversorgung amerikan. Hüttenwerke mit Elektroöfen vor u. während des 2. Weltkrieges. Diskussion. (Electr. Furnace Steel Conf., Proc., Iron Steel Divis., Amer. Inst. Mining metallurg. Engr. 5. 97—104. 1947.)

HOCHSTEIN. 6408

Stanley M. Kaplan, *Aufgaben bei der Schrottversorgung für Elektroöfen-Erfordernisse*. Die Schrottbewertung hat nach physikal. Gesichtspunkten (Länge, Weite, Dicke) u. nach der chem. Zus. zu erfolgen. (Electr. Furnace Steel Conf., Proc., Iron Steel Divis., Amer. Inst. Mining metallurg. Engr. 5. 94—97. 1947. Chicago, M. S. Kaplan Co.)

HOCHSTEIN. 6408

Terkel Rosenqvist, *Die Theorie der Silicatschmelzen als ionogene Elektrolyte und ihre Anwendung auf die metallurgische Chemie*. Nach einem Überblick über die neuere Literatur entwickelt Vf. die Theorie, daß Silicatschmelzen von der idealen Lsg. abweichende Ionensgg. darstellen; dagegen wird die Annahme definierter komplexer Silicatmoll. verworfen. Das Gleichgewicht zwischen den verschied. Silicationen, Si⁴⁺ u. O²⁺ wird durch folgendes Schema dargestellt: Si⁴⁺ + 2 O²⁺ → SiO₂; SiO₂ + O²⁺ → SiO₃²⁺; SiO₃²⁺ + O²⁺ → SiO₄⁴⁺. Ist die Änderung der chem. Aktivität als Funktion der Schlacken-zus. von zwei dieser Zustände bekannt, dann läßt sich die Verteilung der anderen nach der thermodynam. Gleichgewichtsbeziehung ermitteln. Bei Ggw. stark polarisierter großer Ionen mit kleiner Ladung, liegen in der Schmelze teils Ionen-, teils Atomaktivitäten vor. Die O-Aktivität in einer Schlacke bestimmt die O-Konz. im entsprechenden Stahlbad, die S-Aktivität die S-Konz. im Stahl. Als bestimmende Rk. der Entschwefelung nimmt Vf. die Rk. S + O²⁺ → S²⁺ + O an; demnach wird die Entschwefelung gefördert durch hohe O²⁺-Aktivität (hohe Basizität) u. niedrige O-Aktivität (reduzierende Bedingungen). Die Ggw. von Ionen von stark polarisierender Wrkg. gegenüber S²⁺ (z. B. Mn²⁺, Fe²⁺) in der Schlacke führt ebenfalls zu sehr wirksamer Entschwefelung. (Tidsskr. Kjömi, Bergves. Metallurgi 7. 120—24. Okt. 1947.)

R. K. MÜLLER. 6408

Clarence E. Sims, George A. Moore und Donald W. Williams, *Eine quantitative Experimentaluntersuchung der Wasserstoff- und Stickstoffgehalte von Stahl während der*

handelsüblichen Erschmelzung. Inhaltsgleich mit der C. 1948. E. 120 referierten Arbeit. (Electr. Furnace Steel Conf., Proc., Iron Steel Divis., Amer. Inst. Mining metallurg. Engr. 5. 106—30. 1947.) HOCHSTEIN. 6408

Philip Schane jr., *Bewertung der Reinheit von Stahl.* Die den Stahlreinheitsgrad bestimmenden Einschlüsse werden in äußere (Teilchen von der feuerfesten Auskleidung des Ofens oder der Gießpfanne) u. in innere (Prodd. der Desoxydation u. anderer Rkk.) unterteilt u. als Oxyde, Sulfide, Silikate, Aluminate usw. klassifiziert. Von den Unters.-Verff. werden die makro- u. mikroskop. Prüfung sowie das Magnafluxverf. erörtert. Zur Verhütung von Stahleinschlüssen ist es erforderlich, die Zus. der Charge, des Metallbades, der Schlacke u. Zuschläge genau zu kennen, um die notwendigen Maßnahmen zur Bekämpfung der Einschlüsse treffen zu können. Der Vorteil einer Desoxydation durch die Schlacke liegt darin, daß einige Desoxydationsprodd. an der Zwischenschicht von Bad u. Schlacke gebildet werden u. sofort in die Schlacke übergehen. Zu bevorzugen ist auch das Arbeiten mit Kalk-Kieselsäure oder schwach carbid. Schlacken. Zur Vermeidung einer Stückeroxydation wird das Arbeiten im Vakuum oder mit inerten Gasen sowie schnelles Gießen empfohlen. Diskussion. (Electr. Furnace Steel Conf., Iron Steel Divis., Amer. Inst. Mining metallurg. Engr. 5. 3—13. 1947. Lockland, O., Sawbrook Steel Castings Co.) HOCHSTEIN. 6408

Joseph G. Mravec, *Überblick über die Wirkungen von feuerfesten Stoffen auf die Reinheit von Stahl.* Die üblichen Schamotteauskleidungen von Gießgruben sind die Ursachen für mitgerissene Schamotteeinschlüsse im Stahl. Bas. Einschlüsse, wie sie aus dem Herdboden u. dem Herdfutter herrühren könnten, sind in Stahlproben nicht vorgefunden worden. Das Austreten von mitgerissenen feuerfesten Teilchen im Stahl ist ziemlich selten u. ihre Verteilung immer zufällig. Es besteht kein prakt. Weg oder Mittel zur Best. des genauen Ursprungs der mitgerissenen Teilchen. Bei der Auswahl von feuerfesten Stoffen muß auf hohe Erosionsfestigkeit geachtet werden. Viele Arten von hochfeuerfesten Stoffen, die in Gießgruben, Pfannen u. Gießschnauzen verwendet wurden, verhielten sich bezügl. der Stahlreinheit nicht besser als die üblichen Arten von Schamotteauskleidungen. Sauberkeit bei der Herst. der Gießgruben, Pfannen u. Kokillen ist die erste Voraussetzung für die Herst. eines reinen Stahls. Ebenso wichtig ist die Überwachung der Gießtemperatur. Kalte Abgüsse neigen trotz der Verwendung hochwertiger feuerfester Stoffe u. selbst bei einwandfreier Gießpraxis zur Erzeugung von durch Einschlüsse angereicherten Stahlblöcken. Diskussion. (Electr. Furnace Steel Conf., Proc., Iron Steel Divis., Amer. Inst. Mining metallurg. Engr. 5. 22—31. 1947. Canton, O., Timken Roller Bearing Co.)

HOCHSTEIN. 6408

L. A. Schwarzman, A. M. Ssamarin und M. I. Temkin, *Der Verlauf der Kohlenstoffverbrennung aus dem Stahlbad.* Untersucht wurde die Verbrennungsgeschwindigkeit von C aus in einem Tiegel eines Induktionsofens geschmolzenem Stahl, wobei über die Oberfläche des fl. Stahls Luft geleitet wurde. Es zeigte sich, daß die Verbrennungsgeschwindigkeit unter diesen Voraussetzungen durch die Diffusionsgeschwindigkeit des C zur Stahloberfläche bestimmt wird. Ein Vgl. der hierbei ermittelten Verbrennungsgeschwindigkeiten mit denen im Martinofenprozeß zeigt, daß die letzteren durch physikal. Faktoren bestimmt werden. (Журнал Физической Химии [J. physik. Chem.] 21. 1027—32. Sept. 1947. Moskau, Stahlinst.) HOCHSTEIN. 6408

L. O. Ssokolowski, *Über eine neue Methode zur schnellen Entphosphorung von Bessemerstahl.* Vorschläge zur Verwertung des Verf. der amerikan. Fabrik BENWOOD, durch das eine Entphosphorung auf 0,025% ermöglicht wird, durch die Sowjetindustrie. (Вестник Машиностроения [Nachr. Maschinenbau] 27. Nr. 2. 30—32. 1947.)

E. FÖRSTER. 6408

Nicolas Mousel, *Rückblick auf die Herstellung von Thomasstahl in den Jahren 1927 bis 1947.* (Rev. techn. luxembourg. 39. 73—85. April/Juni 1947.) PAHL. 6408

Ivor Jenkins, *Aus Stadtgas herzustellende Schutzgase für die Wärmebehandlung von Stahl.* Die aus Stadtgas herzustellenden Schutzgase werden für die Wärmebehandlung von Stahl untersucht. Die Herst. im Generator wird in Abhängigkeit von der Erzeugungstemp. geschildert, die auftretenden Reaktionsgleichungen u. ihre Beziehungen zueinander, bes. die Ursachen für Entkohlung, werden besprochen. Das beste Luft-Gas-Verhältnis ist 1,75:1 bei einer Brenntemp. von 1100—1250°. Verwendung von Katalysatoren fördert Zwischengasrkk. u. ist günstiger nach Trocknung, Entschwefelung u. Wiedererhitzung als Verwendung in Verbrennungskammern. Durch Wiedererhitzung wird die Entkohlungskraft herabgesetzt. Rußen, hervorgerufen durch niedriges Luft-Gas-Verhältnis u. niedrige Brenntemp., ist für Blankglühungen günstig. Vollkommen verbranntes Stadtgas wirkt nicht entzundernd wie etwa eine Ammoniak-

atmosphäre. Teilweise verbranntes Stadtgas ist für Blankglühungen von Stahl mit mittlerem u. hohem C-Geh. bis 680° geeignet. Bei höheren Temp. wirken größere Mengen von CO₂ u. Wasserdampf entkohlend, während bei Fehlen dieser Gase über 750° in Anwesenheit von CO eine Aufkohlung eintritt. H₂ fördert die carburierende Wrkg. von CO. (Metals Technol. 14. Nr. 1. Amer. Inst. Mining metallurg. Engr., techn. Publ. Nr. 2121. 1—58. Jan. 1947. Wembley, England, Gen. Electric. Co., Ltd.)
BAEDEKER. 6408

D. M. Nachimow, *Untersuchung der Verringerung von Restspannungen im gehärteten Stahl mittels einer ringförmigen Probe*. Die Verringerung der Restspannungen im gehärteten Stahl beim Anlassen wird als ein Prozeß betrachtet, der von der Höhe der Anlaßtemp. u. der Haltezeit abhängt. Mittels aufgeschlitzter ringförmiger Proben wird der Einfl. der Gefügestabilität auf den Vorgang untersucht. Dieser verläuft in einem Stahl mit einem weniger stabilen Gefüge intensiver als bei einem solchen mit einer stabileren Struktur. Der Einfl. des Anfangsgefüges auf die Spannungserniedrigung ist bei niedrigen Anlaßtemp. bes. groß. Die Erniedrigung tritt um so stärker auf, je größere Gefügeänderungen bei gegebenen Anlaßbedingungen auftreten. Der Einfl. einer niederen Anlaßbehandlung ist bei der industriellen Herst. von Werkzeugen, Lagerteilen usw. auf die Restspannungen sehr groß. Ausschuß durch Ribldg. bei gehärtetem Stahl wird durch eine langsame Durchführung einer niedrigen Anlaßbehandlung vermieden. (Заводская Лаборатория [Betriebs-Lab.] 13. 1222—27. Okt. 1947. Moskau, Mechan. Inst.)
HOCHSTEIN. 6408

A. P. Guljajew, *Nomogramm zur Härtebestimmung von Kohlenstoffstählen in Abhängigkeit vom Anlaßgebiet*. Auf Grund zahlreicher Literaturangaben, bes. von amerikan. Forschern, wurden Härtenomogramme aufgestellt, die ein direktes Ablesen der Härte von unlegierten Stählen nach ihrer Härtung u. Anlassen bei Temp. von 300—600° gestatten. (Заводская Лаборатория [Betriebs-Lab.] 13. 888—89. Juli 1947. Moskau, Flugzeuginst. Ssergo Ordshonikidse.)
HOCHSTEIN. 6408

Martin F. Milligan, *Wirkung der Desoxydation auf die Festigkeitseigenschaften*. Die Ergebnisse der Arbeit von SIMS u. DAHLE über die Wrkg. von mit Al-desoxydierten Stählen auf ihre Festigkeitseigg. wurden überprüft. Hierbei wurde festgestellt, daß eine Schlußdesoxydation mit Al zur Bldg. eines feinkörnigen Gefüges neigt, welches bei Temp. unterhalb von etwa 1040° sehr beständig gegen eine Vergrößerung ist. Feinkörnige Stähle haben eine geringere Dauerstandsfestigkeit als entsprechende grobkörnige Stähle. Die Kerbzähigkeitswerte werden durch feinkörnige Gefüge verbessert. Dies führt zu der Schwierigkeit, daß es in einem Stahl nicht möglich ist, eine hohe Dauerstandsfestigkeit u. gleichzeitig auch hohe Kerbschlagwerte zu erhalten. Bezüglich der Wrkg. der Desoxydationspraxis auf die Empfindlichkeit gegen Graphitisierung wurde ermittelt, daß für eine gegebene Zus. ein nur mit Si beruhigter Stahl weniger empfindlich als ein mit Si u. Al beruhigter Stahl ist. Diskussion. (Electr. Furnace Steel Conf., Proc., Iron Steel Divis., Amer. Inst. Mining metallurg. Engr. 5. 180—82. 1947. Cincinnati, O., Lunkenheimer Co.)
HOCHSTEIN. 6408

F. E. Harris, *Die Diffusionsgeschwindigkeit von Kohlenstoff in Austenit*. Die Diffusionsgeschwindigkeit wird aus Unters. an verschied. Stahlplättchen durch Aufkohlung oder Entkohlung mit Gasen errechnet u. aus diesen Unters. eine Formel abgeleitet. (Metals Technol. 14 Nr. 5. Amer. Inst. Mining metallurg. Engr., techn. Publ. Nr. 2216. 1—22. August 1947. Flint, Mich., Buick Motor Div.)
HOCHSTEIN. 6408

J. H. Hollomon, L. D. Jaffe und D. C. Buffum, *Stabilisierung, Anlassen und Erholung bei der Austenit-Martensit-Umwandlung*. Die Umwandlung in Stählen von der flächenzentrierten kub. Phase (Austenit) zu der tetragonalen Phase (Martensit) findet n. nur während der Abkühlung statt. Die Temp. (M_s), bei welcher die Umwandlung beginnt, ist von der Abkühlungsgeschwindigkeit unabhängig. Der Betrag der Umwandlung bei einer Temp. unterhalb von M_s ist umso geringer, je geringer die Abkühlungsgeschwindigkeit ist. Ferner bedingt ein Halten bei einer konst. Temp. unterhalb M_s eine Abnahme des Umwandlungsbetrages beim nachfolgenden Abkühlen auf eine bestimmte niedrige Temperatur. Diese als Stabilisierung bezeichnete Erscheinung wird auf das Auftreten von Änderungen in den Mikrospannungen in Abhängigkeit von der Zeit zurückgeführt. Diese Änderungen können herrühren von der Zersetzung des metastabilen Martensits beim Anlassen u. durch entsprechende dimensionale Änderungen sowie durch Spannungserholung der mkr. Gebiete. Durch Umwandlungsunters. an Stählen mit 1(%) C, 1,5 Cr sowie 0,95 C u. 1,25 C wird nachgewiesen, daß die Stabilisierung bei der Austenit-Martensit-Rk. nicht vom Anlassen des Martensits herrührt, sondern wahrscheinlich durch Spannungserholung entsteht. Offenbar werden die Erholungszentren durch lokales plast. Fließen erzeugt, das durch die Austenit-Martensit-

Umwandlung u. vielleicht durch eine ungleichförmige therm. Kontraktion verursacht wird. (J. appl. Physics 18. 780—81. Aug. 1947. Watertown, Mass., Arsenal Labor.)

HOCHSTEIN. 6408

George A. Dornin jr., *Das Dornin-Verfahren*. Ausgehend von der Tatsache, daß sich in einem erstarrtem Stahlblock die größten Verunreinigungen in der Mitte des Blockkopfes am Lunkerende befinden, während die daran angrenzenden Stahlzonen vollkommen einwandfrei sind, werden im DORNIN-Verf. die Stahlblöcke nach ihrer Erstarrung in Kokillen mit dickerem Kopfende u. nach Erhitzen in Tiefföfen in eine gußeiserne Halteform gestellt u. unter eine Presse gebracht. Darauf wird mittels einer Stanze, deren Unterteil eine aufgeschweißte Stellitaufgabe enthält, der an Verunreinigungen angereicherte mittlere Blockteil vom umgebenden gesunden Stahl getrennt u. sodann durch eine Stauchmatrize der einwandfreie Blockkopf soweit gestaucht, daß der an Verunreinigungen angereicherte Teil zapfenförmig vorspringt. Der in dieser Form warm durch Walzen oder Schmieden verformte Stahlblock ist vollkommen einwandfrei u. zeigt keine Lunkerungen u. Seigerungen. Diskussion. (Electr. Furnace Steel Conf., Proc., Iron Steel Divis., Amer. Inst. Mining metallurg. Engr. 5. 52—58. 1947.)

HOCHSTEIN. 6408

R. L. Stephenson, *Schwierigkeiten bei der Herstellung einwandfreier Stahlgußblöcke*. Inhaltlich gleich mit der C. 1948. II. 1148 referierten Arbeit. (Electr. Furnace Steel Conf., Proc., Iron Steel Divis., Amer. Inst. Mining metallurg. Engr. 5. 32—42. 1947.)

HOCHSTEIN. 6408

N. B. Gelperin, *Die Bildung von Warmrissen im Stahlguß*. Die geringste Zahl von Warmrissen zeigt unter allen Bedingungen Stahl, in dem unmittelbar nach dem Erstarren nur γ -Kristalle vorliegen, keine brüchigen oder leicht schmelzenden Verbb. an den Korngrenzen vorhanden sind u. keine Neigung zur Transkristallisation besteht. Bei nur äußeren Ausdehnungshemmungen neigt Stahl mit 0,07—0,18% C, bei nur inneren Hemmungen Stahl mit 0,18—0,36% C weniger zur Rißbildung. (Вестник Машиностроения [Nachr. Maschinenbau] 27. Nr. 2. 28—30. 1947.)

FÖRSTER. 6408

K. Ch. Chairou, *Abgekürztes Schmelzen von saurem Elektro Stahl*. Während bisher in sauren Elektroöfen auf eine Schlacke mit 35—40% Fe gearbeitet wurde, gelingt es, durch Abkürzung der Schmelzdauer von 142 auf 93 Min. mit Stromspannungen von mindestens 220 V einen Stahl gleicher Güte unter Verminderung der Schlackenmenge von 18 auf 7% herzustellen. Durch Sandzugabe gegen Ende der Schmelzperiode wird die von der Oberfläche der Schmelzmasse aufgenommene O₂-Menge von 3,5 auf 2,6 kg je Tonne u. Std. herabgesetzt. (Вестник Машиностроения [Nachr. Maschinenbau] 27. Nr. 5. 52—54. 1947.)

E. FÖRSTER. 6408

Sidney W. Poole, *Desoxydation und Desoxydationsprodukte im Elektro Stahl*. Die Überwachung der Desoxydation von Stahl im Elektroöfen muß zwecks Vermeidung einer Anreicherung an Desoxydationsmitteln im Stahl sorgfältig erfolgen. Zur Entfernung von im Bade gelöstem FeO werden solche Mittel verwendet, die im fl. Stahlbad unlös. Oxydverbb. wie Silikate u. Aluminate ergeben. Eine für die Stahlgüte sehr wesentliche Maßnahme ist die größtmögliche Entfernung der ausgeschiedenen Desoxydationsprodd. aus dem Stahl. An Hand von Gleichgewichtskurven über die Abhängigkeit des C-Geh. u. des O₂-Geh. im Stahl werden die Wrkgg. der Desoxydationsvorgänge im Stahl besprochen u. die verschied. Verf. zur Unters. der Einschlüsse angegeben. Als neues Unters.-Verf. wird die Verwendung von radiumaktiven Elementen in Form von künstlich radiumaktiven Isotopen zum Aufschluß des Verlaufs der Bldg. von Einschlüssen erörtert u. auf die zukünftige Entw. dieses Verf. hingewiesen. Es werden die an sich bekannten Maßnahmen zur Beeinflussung der Form, des Betrages u. der Verteilung sowie zur Förderung der Entfernung der Einschlüsse aus dem Stahl besprochen. Diskussion. Schrifttumsangaben. (Electr. Furnace Steel Conf., Proc., Iron Steel Divis., Amer. Inst. Mining metallurg. Engr. 5. 13—22. 1947. Canton, O., Republic Steel Corporation.)

HOCHSTEIN. 6408

Georges Ranque, *Verfahren für die verbesserte Erzeugung von Stahl ohne Einschlüsse*. Es werden besondere Maßnahmen zur Erzeugung von hochwertigem Elektro Stahl ohne Einschlüsse angegeben. Eine tiefe Oxydation des Ofenbodens während der Schmelzperiode ist zu vermeiden. Bei der Desoxydation des Bades durch Schlacke ist zur Beschleunigung der Rkk. eine Badbewegung erwünscht. Eine zu starke Erniedrigung des Badkohlenstoffgeh. ist zu vermeiden. Wenn der C-Geh. zu sehr abgenommen hat, wird das Bad derart oxydiert, daß es mit dem C der Zusätze unter Gasbildg. reagiert. Die Einführung von H₂ muß vermieden werden. Die Kalkaufgabe zur Bldg. der zweiten Schlacke muß, da der Kalk W. enthalten kann, vor Beginn der Baddesoxydation erfolgen. Eine Überwachung der Red. u. der Desoxydation muß erfolgen, da die Menge der Oxyde, die durch die Zusätze frei werden, nicht bekannt ist u. die Menge

der Red.-Mittel für die Schlacke nicht bestimmt werden kann. Der Zusatz der reduzierenden Mittel soll daher in verschied. Mengen von gleichem Gewicht erfolgen u. es muß die Zeit bestimmt werden, die nach dem Zusatz für das Auftreten eines Films auf der Löffelprobe benötigt wird. (Electr. Furnace Steel Conf., Proc., Iron Steel Divis., Amer. Inst. Mining metallurg. Engr. 5. 130—50. 1947.) HOCHSTEIN. 6408

A. B. Altman und G. W. Esstulin, *Dynamische Untersuchungen von unlegierten und legierten Stählen auf Zug bei hohen Temperaturen*. Ermittelt werden die Warmfestigkeitswerte von 2 perlit.-ferrit. Stählen mit 0,2 u. 0,4% C ohne u. mit 0,1% Pb im Temp.-Gebiet von 800—1200° sowie von 2 austenit. Cr-Ni-Stählen mit 18% Cr, 8% Ni u. 14% Cr, 14% Ni nach vorangegangener Abschreckung u. Anlaßbehandlung bei Temp. von 600 u. 700°. (Заводская Лаборатория [Betriebs-Lab.] 13. 1218—22. Okt. 1947. Moskau, Stalin-Stahlinst.) HOCHSTEIN. 6410

A. P. Guljajew, *Einfluß von Legierungselementen auf die Zementierbarkeit des Eisens*. In Benzoldämpfen von 925° wird durch Zusatz von je 1% Mo, Cr bzw. Mn die Zementationsschicht von 2,1 auf 2,2; 2,3; 2,6 mm Dicke verstärkt, um alsdann bei weiteren Zusätzen der genannten Elemente diese Stärke beizubehalten. Zusätze von 2% W bewirken eine Verringerung der Zementationstiefe auf 1,7 mm, bei 3% einen Wiederanstieg auf 2,1 mm. Bei Zusatz von Ni bis zu 5% verringert sich die Tiefe der Zementationsschicht ziemlich gleichmäßig auf 1,9 mm, während Sc-Zusätze der Zementierbarkeit stark entgegenwirken u. sie bereits bei 2,5% aufheben. (Вестник Машиностроения [Nachr. Maschinenbau] 27. Nr. 7. 44—47. Juli 1947.) E. FÖRSTER. 6410

Gabriel Joly, *Der Einfluß von Bor auf die Härbarkeit der Stähle*. Nach kurzer Erörterung des bisherigen Schrifttums wird bes. auf das Legieren mit B eingegangen. B wird namentlich als *Ferrobor* zugesetzt. In den USA werden ferner verwendet „Silvaz“ mit 0,50(%) B, 10 Ti, 10 V, 6 Zr, 6 Al u. 37 Si, „Silcar“ mit 0,50 B, 10 Ti, 4 Zr, 7 Al, 37 Si u. 10 Ca, „Borosil“ mit 3,5 B u. 42 Si, *B-Mn* mit 20,8 B u. 79,2 Mn sowie *B-Ni* mit 10,7 B u. 89,3 Ni. (Fonderie 1947. 812. Sept. 1947.) HABEL. 6410

Ss. M. Winarow, *Die Kinetik des Kornwachstums von Austenit im borhaltigen Stahl*. Inhaltlich ident. mit der C. 1948. E. 484 referierten Arbeit. (Доклады Академии Наук СССР [Ber. Akad. Wiss. UdSSR] [N. S.] 55. 821—23. 1947. Moskau, Flugzeug-Institut, Ssergo Ordshonikidse.) HOCHSTEIN. 6410

Malcolm F. Hawkes und Robert F. Mehl, *Der Einfluß von Kobalt auf die Geschwindigkeit der Keimbildung und auf die Geschwindigkeit des Perlitwachstums*. Ein Co-Zusatz zu Stahl erhöht die Austenit-Zersetzungsgeschwindigkeit bei allen Temp. zwischen A_{e1} u. A_r . Jedoch tritt keine Änderung der S-Kurvenform oder der Art der gebildeten Austenit-zersetzungsprod. auf. Der Einfl. von Co äußert sich nicht in der Austenitkorngröße, in der Anwesenheit von sekundären Phasen oder in der Inhomogenität im Austenit. Es wird nachgewiesen, daß Co den während des Schmelzens u. Gießens von Stahl aus der Luft absorbierten Stickstoff erhöht. Dieser Einfl. steht in keiner Verb. mit dem Vorgang, durch den Co die Härtungsfähigkeit des Stahles verringert, da diese Anomalität auch in N_2 -freien Co-Stählen nachgewiesen werden konnte. Co erhöht die Rk.-Geschwindigkeit des Austenits zu Perlit, sowohl durch Steigerung der Keimbildungsgeschwindigkeit als auch durch Erhöhung der Perlitwachstumsgeschwindigkeit. Co verringert den interlamellaren Abstand des isotherm. bei einer Temp. kurz unterhalb von A_{e1} gebildeten Perlits. In wiederholten Verss. wird kein Einfl. von Co auf den Diffusionskoeff. von C in Austenit nachgewiesen, obwohl Anlaß zu der Annahme vorliegt, daß Co diesen Koeff. erhöht. Die Größe dieses Einfl. erscheint jedoch zu gering, um damit den Einfl. von Co auf die Härbarkeit zu erklären. Der Diffusionskoeff. von Co in Austenit liegt in der Größenordnung wie diejenigen von Mn, Ni u. Mo. Co ist das einzige Element, welches das Temp.-Gebiet erhöht, innerhalb dessen sich Martensit im homogenen Austenit bildet. Schrifttumsangaben. (Metals Technol. 14. Nr. 5. Amer. Inst. Mining metallurg. Engr., techn. Publ. Nr. 2211. 1—26. August 1947. Pittsburgh, Pa., Carnegie Inst. of Technol.) HOCHSTEIN. 6410

I. I. Kornilow, A. T. Durnow und L. I. Prjachina, *Die Geschwindigkeit der Oxydation quaternärer Fe-Cr-Ni-Mn-Legierungen*. Proben von Legierungen mit 58—67% Fe, 17—20% Cr, 8—9% Ni u. 3—17% Mn wurden in Luft auf 1000° erhitzt, die Gewichtszunahme in Abhängigkeit von der Dauer des Erhitzens (24—120 Std.) gemessen. Sie lag in der Größenordnung von 0,0005 μ/cm^2 . Es zeigte sich, daß die Hitzebeständigkeit von Fe-Cr-Ni-Legierungen durch Zusatz von Mn nicht erhöht wird. Um näheren Aufschluß über den Oxydationsvorgang zu erhalten, wurden die Anlaufsichten entfernt u. analysiert. Dabei wurde in der Oxydschicht eine Anreicherung an Mn festgestellt, die 8—25% betrug u. vor allem bei den Legierungen mit niederem Mn-Geh. sehr groß war. Der Anteil des Fe war in der Oxydschicht nur um wenige % gegenüber dem in der Aus-

gangslegierung erhöht, während der des Cr um 4—8% u. der des Ni sogar um 9—17% erniedrigt war. Die Oxydationsneigung nimmt also in der Reihenfolge Mn, Fe, Cr, Ni ab. Die Oxydationsgeschwindigkeit der Legierung wird durch Mn bestimmt. Vff. schreiben den gebildeten Oxydationsprodd. die Formeln MnO , Fe_3O_4 , Cr_2O_3 u. NiO zu u. weisen darauf hin, daß MnO - u. Fe_3O_4 -Schichten das darunter liegende Metall nicht vor der weiteren Oxydation schützen. (Доклады Академии Наук СССР [Ber. Akad. Wiss. UdSSR] [N. S.] 58. 1665—68. 11/12. 47. Kurnakow-Inst. für allg. u. anorgan. Chem. der Akad. der Wiss. der UdSSR u. Allunions-Inst. für Flugzeugmaterialien.)

WIEDEMANN. 6410

N. A. Ziegler und W. L. Meinhart, *Der Einfluß des Nickels auf die Festigkeit und Härbarkeit von gegossenen Chrom-Molybdän-Stählen*. Kurzer Auszug aus der C. 1946. I. 1769 referierten Arbeit. (Metallurgia [Manchester] 36. 227. Aug. 1947.)

K. STEIN. 6410

F. W. Jones und W. I. Pumphrey, *Einige Versuche über die Wirkung von Abschreckflüssigkeiten*. Es werden Zeit-Temp.-Kurven in einem Verf. ähnlich der Arbeitsweise von ROSE mit silbernen Zylindern von 18 mm Durchmesser u. 75 mm Länge in verschied. mineral. Ölen, einem pflanzl. Öl u. in W. von unterschiedlicher Temp. aufgenommen. Hierbei wird die Abkühlungsgeschwindigkeit in verschied. Temp.-Bereichen beim Abschrecken von Zylindern von 18, 37 u. 90 mm Durchmesser aus Silber u. nichtrostendem Cr-Mo-Stahl in denselben Fl. ermittelt. Es werden Vergleiche mit dem Ergebnis von Härbarkeitsprüfungen nach JOMING an Stahl mit 0,74% C, 1,43 Cr, 0,23 Mo u. 0,21 Ni gezogen. — Schriftumsangaben. (J. Iron Steel Inst. 156. 37—54. Mai 1947. Sheffield, Brown-Firth Res. Laborr.; Birmingham, Univ.)

HOCHSTEIN. 6410

H.-C. Heysor, *Kohlenstoff- und Spezial-Stähle für warmverarbeitete Federn*. Die Zus. sowie die therm. Behandlung der verschied. Feder-Stähle (C-, MnSi-, CrV- u. CrNiMo-Stahl) werden angegeben. (Rev. du Nickel 13. 27—28. April/Juni 1947.)

SCHAAL. 6410

F. P. Zimmerli, *Auswahl, Prüfung und Verarbeitung von Federn-Werkstoffen*. Eigg. u. für die Verarbeitung wichtige Gesichtspunkte der Stähle, Cu- u. Ni-Legierungen, die in Amerika für kalt u. für warm hergestellte Federn verwendet werden. Bei den kaltgeformten Federn ist die Verwendung von Ausgangsmaterial, das durch Kaltverformung oder therm. gehärtet ist, mehr zu empfehlen als nachträgliches Härten der fertigen Federn. Durch Schrottstrahlen kann eine wesentliche Verbesserung der Dauerhaltbarkeit erreicht werden, wofür zahlenmäßige Angaben gemacht werden. (Materials and Methods 26. Nr. 3. 74—79. Sept. 1947. Associated Spring Corp.)

KREITZ. 6410

T. W. Merrill, *Vanadintegrierte Federstähle*. (Vgl. C. 1948. E. 2205.) Übersicht über Wärmebehandlung, Eigg. u. Verwendung von Cr-V-, Si-V-, Cr-Mo-V- u. Cr-W-V-Stählen. (Vancoram Rev. 5. Nr. 2. 12—13. 18. 1947.)

KREITZ. 6410

Ja. Ss. Schur und A. Ss. Chochlow, *Die Magnetostriktion von Transformatorenstahl nach einer thermomagnetischen Behandlung*. Es wird der Einfl. einer thermomagnet. Behandlung eines von 0,35 mm auf 0,2 mm gewalzten u. bei 1100° im hohen Vakuum (10^{-5} mm Hg) rekristallisierten Blechstreifens aus Transformatorenstahl (4% Si) mit Ofenabkühlung in einem magnet. Feld (150 Oersted) auf den Verlauf der Magnetostruktionskurven u. die Abnahme der Magnetostruktionskurven bei einseitiger elast. Zugbeanspruchung untersucht. Aus dem Vgl. der erhaltenen Magnetostruktionskurven folgt, daß die thermomagnet. Behandlung zur Ausbildg. einer stark ausgebildeten magnet. Textur im Transformatorenstahl führt, die sich nur schwach auf den Magnetisierungskurven zeigt. Es wird angenommen, daß bei dieser Behandlung nachträglich Spannungen entstehen, die auf den Magnetisierungsprozeß einwirken. (Журнал Экспериментальной и Теоретической Физики [J. exp. theoret. Physik] 17. 7—11. 1947. Inst. f. Metallphysik der Ural-Zweigstelle der Akad. der Wiss. der UdSSR.)

HOCHSTEIN. 6410

D. Edmundson, *Magnetische Transformatorenbleche*. Vf. berichtet über die Fortschritte der amerikan. Entw. von Transformatoren- u. Dynamoblechen gegenüber den Verhältnissen in England. Die amerikan. Wertesteigerungen sind begründet in der Steigerung des Reinheitsgrades durch sauberes Schmelzen u. Schlußglühen der Bleche in H_2 bei hohen Temp. u. in der Verwirklichung magnet. günstiger Kristallorientierungen in Flußrichtung durch geeignetes Kaltwalzen u. Zwischenglühen. (J. Instn. electr. Engr., Part I. 94. 180—82. April 1947.)

FAHLENBRACH. 6410

D. J. McAdam, G. W. Geil und R. W. Mebs, *Einfluß einer bildsamen Verformung von zusammengesetzten Spannungen und von niedrigen Temperaturen auf die Bruchspannung bei ferritischen Stählen*. Es werden Spannungs-Dehnungs-Schaubilder für Weich-eisen u. unlegierte Stähle mit 0,12—0,45% C bei +20 bis -188° an kaltverformten u. gekerbten Proben aufgenommen u. der Einfl. der bildsamen Verformung u. von zusam-

mengesetzten Spannungen auf die Bruchspannung bei -188° , der Einfl. einer bildsamen Verformung auf die techn. Kohäsionsfestigkeit bei Raumtemp. sowie der Einfl. des Kerbwinkels u. der bildsamen Verformung bei Raumtemp. auf die Bruchspannung bei -188° bestimmt. (Metals Technol. 14. Nr. 5. Amer. Inst. Mining metallurg. Engr., techn. Publ. Nr. 2220. 1—40. Aug. 1947. Washington, Nat. Bur. of Standards.)

HOCHSTEIN. 6410

Earl Ingerson, *Die Prüfung von Geschützstahl und anderen Legierungen auf Beständigkeit gegenüber Warmrissigkeit*. Nach Beschreibung des Verf. u. Geräts zur Unters. von Werkstoffen auf ihre Beständigkeit gegenüber Explosionsgasen werden SAE 4140-SAE 1060-Stähle u. solche mit 0,13(%) C, 0,3 Si, 27,71 Cr, 0,57 Mn u. 0,17 N oder mit 0,05 C, 4,85 Si, 0,24 Mn, 0,006 P, 0,01 S u. austenit. Stähle mit 1,59 Si, 1,5 Mn, 19,0 Cr, 13 Ni, 17 Co, 1,4 Ti u. 0,24 Al untersucht. Es wird der Verlauf der Oberflächenrisse mit dem der Korngrenzen verglichen. (Metals Technol. 14. Nr. 5. Amer. Inst. Mining metallurg. Engr., techn. Publ. Nr. 2223. 1—13. Aug. 1947. Washington, Carnegie Inst.)

HOCHSTEIN. 6410

Josef Doškár, *Über den Einfluß von Borcarbid auf die Qualität von Zinn-Bleibronzen*. Die homogene Phasenbildg. u. damit Porenfreiheit einer Sn—Pb—Bronze ($13 \pm 0,5\%$ Pb, 8,0—8,5% Sn, Rest Kupfermangan) wird bei dem üblichen Schmelzprozeß durch adsorbierte Gase, vornehmlich H_2 u. SO_2 , gestört. Zur besseren Homogenisierung u. damit Verbesserung der mechan. Eigg. der Bronzen wurden Verss. mit Ag, VC, Ti—Ta—Carbid sowie B_4C durchgeführt. Es zeigte sich, daß mittels 0,1—0,12% B_4C sich der Einfl. der adsorbierten Gase beseitigen läßt. Die metallograph. Unters. erwies, daß eine Struktur nach Art der verfestigten Sn—Pb—Bronzen entsteht. Die mechan. Eigg. der optimalen Legierung werden mitgeteilt. (Sborník Masarykovy Akad. Práce 21. 49—56. 1947. Zlín, Morava, Nár. podnik Bat'a, Metalurgicko-technické dflny strojíren.)

STAHL. 6432

G. Ss. Wosdwishenski, *Über den Mechanismus der Elektroabscheidung des Nickels*. 3. Mitt. *Der Einfluß von Zusätzen von SeO_2 auf die Struktur und die innere Spannung in Nickelniederschlägen*. (2. vgl. C. 1949. I. 340.) 0,02 g SeO_2 geben in Bädern mit 245 g $NiSO_4$ u. 16 g Borsäure/Liter bei einer Stromdichte von 0,5 Amp/dm² glänzende Niederschläge. Sie sind glänzender als die mit $CdCl_2$ -Zusätzen von gleicher Konz. erhaltenen. Die besten Ergebnisse werden bei einem Zusatz von 0,02—0,75% SeO_2 /Liter u. einer Stromdichte von 0,8—2 Amp/dm² erhalten. Bei 17° u. 1 Amp/dm² ist ein p_H von 5,74 am vorteilhaftesten. (Журнал Прикладной Химии [J. appl. Chem.] 20. 1171—75. Nov. 1947. Kasan, Chem.-technol. Inst., Lehrstuhl für anorgan. Chemie.)

E. FÖRSTER. 6434

O. L. Boothby und **R. M. Bozorth**, *Ein neues Material hoher Permeabilität*. Kurze Wiedergabe der C. 1948. I. 1051 referierten Arbeit. (Physic. Rev. [2] 71. 472. 1/4. 1947. Bell Telephone Laboratories.)

GOTTFRIED. 6434

S. G. Demirjian, *Genauere Gesenkschmieden von Hochtemperatur-Legierungen*. Der Vf. beschreibt die Herst. von Schaufeln von Strahltriebwerken u. Gasturbinen aus Hastelloy B (0,10(%) C, 28 Mo, 6 Fe, 65 Ni) u. S-816 (0,40 C, 20 Cr, 20 Ni, 42 Co, 4 W, 4 Mo, 4 Nb, 4 Fe) durch Schmieden unter dem Fallhammer in ungeteilte Gesenke. Das Schmiedeverf. wurde entwickelt, weil gegossene Vitalium-Schaufeln, die sich in Turboladern bewährt haben, in der für Strahltriebwerke u. Gasturbinen erforderlichen Größe nicht mehr einwandfrei hergestellt werden können. Vf. geht auf Einzelheiten des Schmiedeverf., des Erwärmens, der Gasatmosphäre u. der Werkzeuge ein. (Materials and Methods 26. Nr. 3. 68—71. Sept. 1947. General Electric Co., Thomson Labor.)

KREITZ. 6434

C. W. Van Law, *Die Gewinnung von Chromerz in Rhodesien*. (Vancoram Rev. 5. Nr. 2. 3—5. 21. 1947.)

KREITZ. 6440

M. F. Delarozière, *Das Gas in der amerikanischen Aluminium- und Magnesium-Industrie*. Kurzer Überblick über die Verwendung von Gas als Wärmequelle bei der Aufbereitung der Rohstoffe, bei der Metallgewinnung, bes. bei der carbotherm. u. silicotherm. Herst. von Mg, u. bei der Weiterverarbeitung (Schmelzen, Gießen, Wärmebehandlung) von Al u. Mg. (J. Usines Gaz 71. 39—41. 15/3. 1947.)

HÖGEL. 6442

R. Hasiguti, *Über die Theorie der „Rückbildung“ von durch Alterung gehärteten Legierungen*. Am Beispiel der Legierung Al mit ca. 4% Cu, gehärtet durch Alterung, berechnet Vf. in Abhängigkeit von der Temp. die geometr. Größe, welche Pseudoausfällungen (I) an Cu noch haben dürfen, um stabil zu sein. Die Rechnung ergibt, daß für jede Temp. eine minimale Größe besteht, bei der I noch stabil sein können; kleinere müssen sich auflösen. Da diese Größe mit steigender Temp. wächst, werden sich beim Erwärmen einer bei Zimmertemp. gealterten Legierung die sich gebildeten I zunächst auflösen, worauf sich durch Alterung bei dieser erhöhten Temp. neue I bilden können,

jedoch mit größeren Abmessungen, entsprechend der erhöhten Temperatur. Dieses aus der Rechnung sich ergebende Verh. wird an Legierungen tatsächlich beobachtet u. ist unter der Bezeichnung „Rückbildung“ bekannt. (Sci. Pap. Inst. phys. chem. Res. [Tokyo] 42. Nr. 1181. 115. Juli 1947. Tokyo, Hongo. Inst. Phys. Chem. Res. Komagome. [Orig.: engl.] RUFFLER. 6446)

P. I. Galkin, *Rahmen aus sekundären Aluminiumlegierungen zur Trocknung feuerfester Gegenstände*. Die in verschied. Schnitten gezeigten Rahmen werden im Kokillenguß bei einer Gießtemp. von 720—750° aus Al-Legierungen (Zus. nicht angegeben) hergestellt. (Огнеупоры [Feuerfeste Mater.] 12. 426—28. Sept. 1947.) R. K. MÜLLER. 6446

Gösta Angel, *Calcium, ein Metall mit wenig ausgenutzten Verwendungsmöglichkeiten*. Vf. teilt die wichtigsten Eig. u. Anwendungsgebiete von metall. Ca mit, dessen Darst. durch Schmelzelektrolyse von CaCl_2 infolge des Stromverbrauches von 33—58 kWh/kg Ca um das Mehrfache teurer ist als bei Mg u. Al. Ca wird u. a. bisher in der Metallurgie zum Entgasen von Stahl u. Verbesserung der Eig. von Legierungen von Ni, Cr u. Pb verwandt. Weiter wird die Entw. der techn. Gewinnung von Ca beschrieben u. Vf. teilt dann Verss. im halbtechn. Maßstab mit, bei denen er durch Zusatz von 7—8% CaF_2 zum Elektrolyten aus CaCl_2 bei 15—20 Amp/cm² u. bei 700—770° mit 84% Stromausbeute bei 25—27 kWh/kg Ca ein Rohmetall von 92% Reinheit erhielt, das durch Umschmelzen ein Prod. von 96,4% Ca ergab. Verss. mit Glockenzellen werden in Aussicht gestellt. — 14 Schriftumshinweise. (Svensk Papperstidn. 50. Nr. 11 B. Festschrift tillägnad Erik Häggglund. 17—21. 1947. Stockholm, Kgl. Techn. Hochschule, Inst. für Techn. Elektrochem.) BORCHERS. 6448

W. J. Kroll, *Schmiedbares Titan und Zirkon. Zwei neue Metalle*. Übersicht über geschichtliche Entw. u. Erzeugung von schmiedbarem Ti u. Zr. (Rev. techn. luxembourg. 39. 199—202. Okt./Dez. 1947. Albany, Dregon, Bureau of Mines.) WESLY. 6448

Dino Costabello und Carlo Mussa, *Die Verwendung von apuanischem Säulen-Marmor bei der Platinschmelze*. Es werden diejenigen Marmorarten angegeben, die sich am besten als Tiegelmaterial beim Pt-Schmelzen verwenden lassen. (Proc. XI. int. Congr. pure appl. Chem., London 1. 49—51. 1947.) H. C. WOLF. 6464

Marie L. V. Gayler, *Einige Gedanken über die Ausscheidung*. Die Kennzeichen einer diskontinuierlichen u. einer kontinuierlichen Ausscheidung von Metall-Legierungen werden besprochen u. Angaben gemacht, um zu zeigen, daß die erstere Art meistens die letztere überwiegt. Der Anfall einer kontinuierlichen Ausscheidung hängt von einem krit. Grad der Übersättigung der festen Lsg. ab. Anomalien, die in Röntgenbeugungsspektren in den frühen Stadien des Alterungsvorganges beobachtet wurden, werden erklärt. Es wird die Bedeutung der Kennzeichen einer diskontinuierlichen Ausscheidung in bezug auf die Spannungskorrosion u. die Kriecheigg. von Legierungen, die durch Alterung härten, besprochen. (J. Inst. Metals 73. 681—91. Juli 1947. London.) HOCHSTEIN. 6470

W. D. Jones, *Pulvermetallurgie in Großbritannien. Einführung. Historischer Bericht*. Nach Ansicht des Vf. sind die Engländer WOLLASTON (1800: pulvermetallurg. Herst. von Pt) u. BESSEMER (1843: Einsatz von Messingpulvern für die Herst. von Gold- u. Bronzefarben) die Begründer der Pulvermetallurgie. Danach sei bis zum 2. Weltkrieg auf dem Gebiete der Pulvermetallurgie England gegenüber den U.S.A. u. Deutschland sehr zurückgefallen. (Iron Steel Inst., spec. Rep. Nr. 38. 1—2. 1947. London, Iron and Steel Inst.) FAHLENBRACH. 6474

G. J. Comstock und J. D. Shaw, *Neuentwicklungen in der Pulvermetallurgie*. Vff. sind der Ansicht, daß auf dem Gebiete der Pulvermetallurgie zwei Arbeitsweisen zu erheblichen techn. Fortschritten u. zu Qualitätssteigerungen der Erzeugnisse führen werden. Der Einsatz vorgeschmolzener Legierungspulver statt der einzelnen Metallpulver führt zu homogeneren Erzeugnissen. Der stärkere Einsatz von Heißpreßverf. statt der bisher fast ausschließlich angewendeten Normalsinterungsprozesse führt bei niedrigeren Preßdrücken zu einer Steigerung der D. u. damit der mechan. Eig. der pulvermetallurg. Produkte. (Iron Age 159. 67—68. 22/5. 1947. Hoboken, N. J., Stevens Inst. of Technol.) FAHLENBRACH. 6474

Paul Schwarzkopf, *Verschleißfeste und hoch temperaturbeständige Werkstoffe. Neue Anwendungen der Pulvermetallurgie*. Die prakt. Notwendigkeit, die Verschleißfestigkeit u. die Dauerstandfestigkeit auf immer höhere Temp. zu steigern, veranlaßt den Vf., diese beiden Eig. von der Grundlagenforschung aus zu betrachten. Er kommt dabei zu dem Ergebnis, daß der Verschleißwiderstand einmal proportional der Kohäsion der Atome im Metallkristall ist u. ferner von dem Widerstand der Bindungen der einzelnen Kristallkörner aneinander abhängt. Die Kohäsion der Atome im Metallkristall

ist umso stärker, je höher der F. des Metalls ist. Das führt zur pulvermetallurg. Herst. die darüber hinaus vor der Schmelzherst. noch den Vorteil besitzt, bessere Korngrenzenbindungen zu verwirklichen. Bei den hochtemperaturbeständigen metall. Werkstoffen sind die inneren Zusammenhänge ähnlich. Hinzu kommt hier noch der Einfl. der Rekristallisation, die oberhalb der Gebrauchstemp. liegen soll. Auch hier sollte die pulvermetallurg. Herstellungsweise Vorteile bieten. Schwierigkeiten macht die Verwirklichung eines zusätzlich in den meisten Fällen notwendigen hohen Korrosionswiderstandes bei hohen Temperaturen. (Rev. Métallurgie 44. 267—70. Sept./Okt. 1947.)

FAHLENBRACH. 6474

Richard Paul Seelig, *Schrifttumsübersicht über das Pressen von Metallpulvern*. Zusammenge stellt sind die bisherigen Schrifttumsangaben über die Druckverteilung in Metallpulvern beim Pressen, wobei der Einfl. der Korngröße u. Kornform sowie der Preßbedingungen auf die Dichte bes. erörtert wird. (Metals Technol. 14. Nr. 5. Amer. Inst. Mining metallurg. Engr., techn. Publ. Nr. 2236. 1—29. Aug. 1947. Yonkers, N. Y., Amer. Electro Metal Corp.)

HOCHSTEIN. 6474

G. R. Polgreen, *Vergleich von magnetischen Pulverkernen für hohe und tiefe Frequenzen*. Es wird eine Reihe der gebräuchlichsten Massekerne aus verschied. Fe-Pulvern, aus Fe-Ni-Pulvern, aus gemahlenem *Sendust* u. aus Fe-Oxyden im Hinblick auf die Vor- u. Nachteile ihrer Verwendung bei Frequenzen zwischen Tonfrequenzen u. den Ultrahochfrequenzen (Radar) vorgenommen. Die an den Kernen gemessenen Eisenverluste werden in üblicher Weise aufgeteilt in Hysteresee-, Wirbelstrom- u. Nachwirkungsverluste. Bei der Verwendung für niedrige Frequenzen sind höchste Permeabilitäten sehr erwünscht, weshalb hier Kerne aus *Permalloy*-Pulver wegen der mehr als doppelt so hohen Kernpermeabilität als bei Karbonyleisenkernen von Bedeutung sind. Auch bei mittleren Frequenzen zeigen die Fe-Ni-Kerne vor den Fe-Kernen noch Vorteile wegen der geringeren Verluste, wohingegen die Kernpermeabilitäten beider Typen gleich sind. Die Karbonal-Fe-Pulverkern, obgleich in den rein magnet. Eigg. den Fe-Ni-Kernen unterlegen, besitzen bei Radiofrequenzen die besten Eigg. wegen der geringen u. gleichmäßigen Pulverkorngröße. Bei Radiofrequenzen sind ferner auch Fe-Ni-Kerne mit 40—60% Ni im Gebrauch für Fälle, wo variable Induktivität gewünscht wird. (Iron Steel Inst., spec. Rep. Nr. 38. 52—58. 1947. Salford, Lancs., Salford Electr. Instr.)

FAHLENBRACH. 6474

D. A. Oliver, *Teile aus Eisenpulver hoher magnetischer Permeabilität*. In England werden magnet. weiche Teile in der Elektroindustrie durch Pressen u. Sintern von Eisenpulvern eingesetzt. Vf. gibt Ergebnisse (Anfangspermeabilität, Maximalpermeabilität, Remanenz, Koerzitivkraft, Sättigung, Hystereseverluste, spezif. elektr. Widerstand u. Sinterdichte) solcher Eisenteile verschied. Sorten im Vgl. zu gegossenem magnet. weichen Werkstoffen (*Wemco*- u. *Armco*-Fe, 4%ig. Fe-Si-Legierung) an. Dabei sind die rein magnet. Eigg. der Sinterstoffe sehr unterlegen. Von Bedeutung sind die höheren spez. Widerstände u. die leichtere u. geringere maschinelle Bearbeitung der Sinterteile. Magnet. ausreichend sind solche Sinterenteile für Polschuhe von Motoren. Je nach Sinterqualität werden Dichten zwischen 6,8 u. 7,46 erreicht. (Iron Steel Inst., spec. Rep. Nr. 38. 63—66. 1947. The B.S.A. Group of Comp.)

FAHLENBRACH. 6474

G. E. Gardam, *Herstellung von Eisenpulver durch Elektrolyse*. Beschreibung der Ergebnisse einer Eisenpulverherst. durch Elektrolyse aus einer 10%ig. Eisen-Ammonium-Sulfat-Lsg. bei 35° ($p_H = 2,5$, Stromdichte = 200 A pro Quadratfuß). Nach Auswaschen des Nd. u. Trocknung besitzt das Fe-Pulver einen Reinheitsgrad von 98,5—99(%) mit folgenden Verunreinigungen: 0,04 C, 0,24 Mn, 0,01 Si, 0,024 S, 0,10 Mo, 1 O₂ u. Spuren von Ni, Cr, Cu, N₂ u. dendrit. Kornform. Nach mehrstündigem Glühen dieses Ausgangspulvers unter H₂ bei Temp. zwischen 600 u. 750° wird durch Red. des O₂ der Reinheitsgrad auf 99,7—99,8% gesteigert. (Iron Steel Inst., spec. Rep. Nr. 38. 3—7. 1947. Woolwich, Armament Res. Dep.)

FAHLENBRACH. 6474

L. B. Pfeil, *Die Eigenart, Eigenschaften und Anwendungen der Carbonyleisenpulver*. Die Priorität der Herst. von Carbonyleisen u. Carbonylnickel wird dem Engländer **MOND** (1890) zugeschrieben, der I. G. die Priorität der techn. Großherstellung. Die Eigenarten u. besonderen Eigg. des Pulvers bestehen in der kugelförmigen Kornform, in der Kornfeinheit, der Gleichmäßigkeit der Korngröße, in der sehr hohen Härte u. dem sehr hohen Reinheitsgrad. Die Ursachen dieser Eigg. werden durch das Herstellungsverf. begründet, das kurz beschrieben wird. Die pulvermetallurg. Anwendungen bei Stählen großer magnet. Weichheit u. hohen Reinheitsgrades werden erläutert. (Iron Steel Inst., spec. Rep. Nr. 38. 47—51. 1947. Mond Nickel Comp., Ltd.)

FAHLENBRACH. 6474

W. Ivory, *Die deutschen gesinterten Eisen-Führungsringe*. Über 93% der Fe-Pulverproduktion Deutschlands während der Kriegsjahre wurde zur Herst. von Geschöß-

Führungsringen benutzt. Der Mangel an Cu hatte diese Entw. bestimmt. Gestützt auf die Ergebnisse der Besichtigung u. Befragung der einschlägigen deutschen Werke in den Nachkriegsjahren werden die Schwierigkeiten u. Erfolge bei der Entw. der Sintereisen-Führungsringe während des 2. Weltkrieges in Deutschland beschrieben. Im Endzustand der Entw. wurde ein mehr als vollwertiger Ersatz für Cu gefunden. (Iron Steel Inst., spec. Rep. Nr. 38. 203—08. 1947. Woolwich, Armament Research Department.)

FAHLENBRACH. 6474

W. Ss. Messkin, P. P. Schipulin, G. M. Wainstein und B. P. Mitrenin, *Dichte eisenkeramische Maschinenteile*. In den letzten Jahren sind metallkeram. Verff. entwickelt worden, die halbdichte Prodd. (Porosität 10—17%) u. dichte Stoffe einer Porosität von unter 5—8% herzustellen erlauben. Gewinnung u. technolog. Eigg. derartiger dichter keram. Fe-Materialien werden näher beschrieben. Wichtig ist, von reinem, wenig Oxyde enthaltendem Fe-Pulver auszugehen; außerdem soll das Metallkorn des verwendeten Pulvers eine Härte entsprechend der des Ferrits (ca. 30 kg/mm²) aufweisen. Unterss. des Preßdruckes bei der Formgebung ergaben als günstigsten Druck einen solchen von 35—40 t/cm², eine Arbeitsweise, die jedoch prakt. nicht durchführbar ist, so daß eine wiederholte Druckbehandlung von 10 t/cm² u. wiederholte Sinterung anzuwenden sind. Temperaturverss. ergaben bei 830° (30 Min.) bessere Ergebnisse als bei 1100° (15—20 Min.). Für dichte Maschinenteile mit einer Porosität nicht über 5—8% u. einer Bruchfestigkeit von 30—32 kg/mm² sind auf Grund der gebrachten Unterss. ein Preßdruck von 8—10 t/cm², eine Sinterung in einem Schutzgas bei 830—850° oder bei 1200—1250° im Verlaufe von 30—40 Min. u. eine Nachpressung bei dem gleichen Druck am vorteilhaftesten. Als Schutz für die gesinterten Werkstücke hat sich Durchtränken mit Öl oder Chromieren bewährt. (Вестник Машиностроения [Nachr. Maschinenbau] 27. Nr. 9. 7—17. Sept. 1947.)

ULMANN. 6474

M. G. Grabino und W. G. Filimonow, *Herstellung von Eisenpulvern für metallkeramische Erzeugnisse*. Schilderung der zur Bereitung verwandten Methoden u. Apparaturen. (Вестник Машиностроения [Nachr. Maschinenbau] 27. Nr. 11. 54—60. Nov. 1947.)

E. FÖRSTER. 6474

I. M. Fedortschenko, W. G. Filimonow und M. G. Grabino, *Zur Frage der Festigkeit und Plastizität von metallkeramischem Eisen*. Die Unterss. gestatten den Schluß, daß der Begrenzungszustand zwischen den Körnern u. die Verb. zwischen ihnen für gegossene kompakte u. geglühte poröse Metalle ident. ist. Die geringe Festigkeit u. Plastizität von pulverförmigen Metallen im Vgl. zu kompakten wird durch Vorhandensein von Poren u. Einschlüssen in den ersteren u. ihre Ungleichmäßigkeit erklärt, was durch Anhäufung von Spannungen u. vorzeitige Zerstörung bei der Zerreißprobe bestätigt wird. Es besteht eine fast mathemat. Abhängigkeit der mechan. Eigg. der metallkeram. Stoffe vom Charakter des Ausgangsmaterials u. der D. der gepreßten Massen. (Вестник Машиностроения [Nachr. Maschinenbau] 27. Nr. 8. 35—43. Aug. 1947.)

E. FÖRSTER. 6474

R. Chadwick, E. R. Broadfield und S. F. Pugh, *Beobachtungen über das Pressen, Sintern und die Eigenschaften von Eisen-Kupfer-Pulvermischungen*. An Gemischen aus vier verschied. Fe-Pulversorten (Elektrolyt-Fe, H₂-reduziertes Fe, schwed. Holzkohlen-Fe u. mechan. zerkleinertes Fe) mit zwei verschied. Cu-Pulversorten (Elektrolyt Cu u. H₂-reduziertes Cu) in Gehh. bis zu 35% Cu wird der Einfl. der Korngröße, des Preßdruckes u. der Sintertemp. auf die mechan. Eigg. untersucht. Cu u. Fe bilden keine spröden Phasen, so daß man über einen weiten Konz.-Bereich mechan. günstige Erzeugnisse erhält. Das ist bes. bei Sintertemp. oberhalb des Cu-Schmelzpunktes (Sinterung mit fl. Phase) der Fall. Dabei zeigen die mechan. Eigg. bei 25% Cu ein Maximum. Das Gefüge dieser Stähle besteht aus einem ferrit. Fe-reichen Kern, umgeben von einer Cu-reichen Phase. Das H₂-reduzierte Fe-Pulver zeigte das beste Schwindungsverh. beim Sintern u. damit die besten Festigkeitswerte trotz geringerer Preßfähigkeit. Das Elektrolyt-Fe-Pulver zeigte ein gerade umgekehrtes Verhalten. (Iron Steel Inst., spec. Rep. Nr. 38. 151—57. 1947. Birmingham, Imperial Chemical Industries, Ltd., Metals Division.)

FAHLENBRACH. 6474

A. J. Shaler und J. Wulff, *Der Verlauf der Sinterung von Kupferpulver*. Durch Fortführung der Analyse des Sintervorganges auf der Basis der Oberflächenspannungen durch FRENKEL (J. Physics [Moskau] 9. [1945.] 392) gelingt es, auch die Schwindung von Pulveraggregaten bei verschied. Temp. zu berechnen. Dieses theoret. Ergebnis steht in qualitativer Übereinstimmung zu experimentellen Ergebnissen bei der Sinterung von gleichmäßig kugelförmigen Cu-Pulverteilchen im Vakuum u. in Ar. Setzt man jedoch für die Oberflächenspannung den SSAMOILOWITSCHSchen Wert von 1200 Dyn/cm für festes Cu in die Theorie ein, so wird man zu einem sehr viel höheren Vis-

ositätskoeff., als bisher in der Literatur angegeben wurde, geführt. (Physic. Rev. [2] 72. 79—80. 1/7. 1947. Cambridge, Mass., Massachusetts Inst. of Technol.)

FAHLENBRACH. 6474

C. F. Sinclair, *Hochporöse metallische Werkstoffe mit besonderer Beziehung auf Filter*. Pulvermetallurg. hergestellte Metalle sind nur dann als Filter oder ähnliche Verwendungszwecke geeignet, wenn sie eine hohe u. gleichmäßige Porosität besitzen. Das gelingt am besten bei Verwendung kugelförmigen Pulvers. Die Verss. wurden in der Hauptsache mit Bronze (11% Sn) ausgeführt. Mit Ausnahme einer sorgfältigeren Siebung der Ausgangspulver wird die Herst. der Filter mit den üblichen pulvermetallurg. Methoden ausgeführt. Infolge der hohen Porosität sind die mechan. Eigg. für einen metall. Werkstoff sehr gering, doch bleibt die Duktilität erhalten. Verglichen mit keram. Filtern sind sie mechan. sehr überlegen u. besitzen bes. eine sehr viel höhere Stoßempfindlichkeit. Die prakt. Anwendung der hochporösen metall. Werkstoffe für eine Filtrierung oder Beseitigung unerwünschter Bestandteile, für eine Änderung oder Einstellung eines Flusses oder für die Mischung von Gasen u. Fl. wird beschrieben. (Iron Steel Inst., spec. Rep. Nr. 38. 105—09. 1947. Sutton-in-Ashfield, Sintered Products, Ltd.)

FAHLENBRACH. 6474

H. Meyersberg, *Metallische Flockenpulver. Ihre Anwendung, Herstellung und Prüfmethoden*. Die durch mechan. Zerkleinerung in Stampf- u. Kugelmühlen hergestellten Flocken- oder lamellenförmigen Pulver besitzen bisher nur außerordentlich geringe pulvermetallurg. Bedeutung, werden aber in großen Mengen in der Farbindustrie wegen ihrer guten Deckwirkung eingesetzt. Das Herstellungsverf., in der Hauptsache in U. S. A., Deutschland u. England ausgeführt, beschränkt sich auf die Herst. von Al-, Cu- u. Bronzepulvern. Dabei besitzt das Kugelmühlenverf. Vorzüge wegen der geringen Explosionsgefahr, bes. bei Verwendung von inakt. Gasen in den Mühlen. Die Eigg. dieser Pulver im Vgl. zu den Granulationspulvern werden beschrieben u. geeignete Prüfverf. mitgeteilt. (Iron Steel Inst., spec. Rep. Nr. 38. 37—46. 1947.)

FAHLENBRACH. 6474

B. S. Srikantan, *Metalloxyd-Verteilung in Magnesiumpulvern*. Bei Mg-Pulvern wird der Geh. an Oxyd in Abhängigkeit von der Pulverkorngroße (Siebanalyse) bestimmt. Er beträgt bei den feinsten Pulvern zwischen 40 u. 50% u. geht bei den groben Pulvern gegen Null. (Ind. News Edit. J. Indian chem. Soc. 10. 139—40. 1947. Madras, Coll. of Engineering, Techn. Chem. Labor.)

FAHLENBRACH. 6474

J. S. Thompson, *Untersuchung der Verfahrensvariablen bei der Herstellung von Aluminiumpulver durch Atomisation*. Das unter „Atomisation“ verstandene Verf. besteht in der Zerstäubung eines fl. Metallstrahls durch einen geregelten Fluß eines Preßgases (Luft). Die das Verf. bestimmenden Variablen werden im einzelnen u. in ihrer Zusammenwrgk. untersucht. Es zeigt sich, daß der Düsenausbildg. nur eine untergeordnete Bedeutung zukam, während sich die Fragen des Metallstromes, des Luftdrucks, der Metalltemp. u. der Fläche der Metallaustrittsöffnung von ausschlaggebender Wichtigkeit erwiesen. Es wird eine allg. Erklärung des Verlaufs des Verf. gegeben. Die Hauptvorteile der Meth. werden erörtert. In einem Anhang wird die Best. der Größenverteilung des Pulvers bei Untersiebgröße kurz beschrieben. (J. Inst. Metals 74. 101—32. Nov. 1947. Birtley, Durham Chemicals., Ltd.)

HOCHSTEIN. 6474

G. J. Trapp, B. E. Berry, H. Burden und T. Raine, *Die deutsche Hartmetallindustrie*. Im Rahmen der B. J. O. S.-Berichte über die Besichtigung u. Befragung deutscher Hartmetallwerke u. der Erzeuger der Ausgangspulver werden die deutschen Einrichtungen u. Entwicklungen während des 2. Weltkrieges zusammenfassend beschrieben u. krit. gewürdigt. In techn. Hinsicht soll die deutsche Hartmetallindustrie keine besonderen neuen Züge oder augenscheinlichen Verbesserungen in den Kriegsjahren eingeführt haben. Ihre Stärke gegenüber den anderen Ländern soll bes. in der sorgfältigen persönlichen Kontrolle zu suchen sein. Besonderes Interesse finden die deutschen Bemühungen, verursacht durch die Rohstoffknappheit der Kriegsjahre, ein W-freies Hartmetall zu entwickeln. (Iron Steel Inst., spec. Rep. Nr. 38. 92—98. 1947.)

FAHLENBRACH. 6476

L. D. Brownlee, G. A. Geach und T. Raine, *Die Herstellung der Carbide*. Es wird die Herst. von WC, TiC, TaC, deren prakt. bei der Hartmetallindustrie verwendeten Mischkristalle u. Gemische mit Co in allen Einzelheiten beschrieben. Der Bericht enthält bes. genaue Angaben über die zur Herst. notwendigen verschied. Carburierungsverf. u. die günstigsten Carburierungstemp. u. ferner Einzelheiten über die Mischverfahren. (Iron Steel Inst., spec. Rep. Nr. 38. 73—78. 1947. Metropolitan-Vickers Electrical Co., Ltd.)

FAHLENBRACH. 6476

E. J. Sandford und E. M. Trent, *Die physikalische Metallurgie gesinterter Carbide*. Vff. berichten über den derzeitigen Stand unserer Erkenntnisse über die Vorgänge

beim Sintern von Hartmetallwerkstoffen auf Grund mikroskop. u. Schwindungsunterlagen. Die Sinterung beginnt schon, bevor die fl. Phase erscheint u. ist mit dem Auftreten nicht beendet. Bei TiC-freien Hartmetallen sind die Hauptgefügebestandteile WC u. ein kub. γ -Mischkristall aus Co u. WC, bei TiC-haltigen WC ein TiC-WC-Mischkristall u. γ . Daneben tritt bei C-Überschuß Graphit, bei C-Unterschuß die η -Phase auf. Die Kenntnisse über die η -Phase sind noch nicht ausreichend. Sie besteht aus einem Doppelcarbide der Form: $\text{Co}_2\text{W}_6\text{C}$. Dabei sind einmal die Zahlen a u. b noch nicht bestimmt, ferner ist nicht sicher, ob die η -Phase einfach ist oder aus η_1 u. η_2 zusammengesetzt ist. In Abhängigkeit vom Co-Geh. werden andere physikal. Eigg. wie Dichte, Härte, E-Modul, Wärmeausdehnung, spezif. elektr. Widerstand u. Festigkeiten angegeben. (Iron Steel Inst., spec. Rep. Nr. 38. 84—91. 1947. Coventry, Hard Metall Tools, Ltd.) FAHLENBRACH. 6476

H. Burden, *Die Handhabung und Sinterung der Hartmetalle*. Vf. beschreibt die Herst. von Sinterhartmetallen in der Großfertigung u. unterscheidet 4 Arbeitsgänge: Pressen, Vorsintern, Formgeben u. Fertigsintern. Zu beachten ist die C—O₂-Bilanz während der verschied. Verfahrensschritte. Schon bei der Pulverherst. können während der Naßmahlungen Entkohlungen durch C—H₂O-Rkk. auftreten. Beim Vorsintern u. Fertigsintern sind die Entkohlungen die Folge von C—O₂-Reaktionen. Bei O₂-Gehh. <0,35% kann eine Wiederaufkohlung auf den der Zus. WC bzw. TiC entsprechenden Wert durch Einpacken der Formkörper in Kohlepulver beim Sintern erreicht werden. Bei höheren O₂-Gehh. bleibt eine Qualitätsverschlechterung durch Zonenbildung. Außerdem werden auch andere Probleme, die bei der Hartmetallherst. zu lösen sind, z. B. die Beseitigung von Preßfehlern durch arteigenes Pressen u. die richtige Wahl der preßerleichternden Zusätze, angegeben. (Iron Steel Inst., spec. Rep. Nr. 38. 78—83. 1947. Sheffield, Brown-Firth Research Laboratories.)

FAHLENBRACH. 6476

M. Ros, *Bedeutung, Ergebnisse und Aussichten der Materialprüfung nach Schweizer Erfahrungen*. Allg. Ausführungen über die Bedeutung der Materialprüfung, ihre Verff. u. Anwendungsgebiete. (Rev. univ. Mines, Métallurg., Trav. publ., Sci. Arts appl. Ind. 3 ([9] 90). 85—95. 1947.) O. WERNER. 6480

K. W. Grigorow, *Magnetische Texturometer*. Beschreibung eines neuen magnet. Texturometers, der auf der Entstehung der magnet. Anisotropie in Verb. mit der Erscheinung der Textur beruht. (Заводская Лаборатория [Betriebs-Lab.] 13. 1073—79. Sept. 1947. Uralfiliale d. Akad. d. Wiss. der UdSSR.) R. RICHTER. 6480

J. F. H. Custers, *Die Textur von gezogenem Kupferdraht beim Ziehen mit Rückwärtszug*. Das Ziehen von Drähten mit Rückwärtszug wurde verschiedentlich empfohlen; da durch die Verringerung der Reibung die Abnutzung der Düse vermindert wird u. die Festigkeitseigg. verbessert werden sollen. Vf. untersucht röntgenograph. die Textur von Cu-Drähten mit u. ohne Rückwärtszug. Im zweiten Fall wird die bekannte gemischte kon. Ringfasertextur mit mittleren Konuswinkeln von etwa 10° in den äußeren Schichten bestätigt. Im ersten Fall ergibt sich eine ähnliche Textur, jedoch beträgt der mittlere Konuswinkel nur etwa 5°. Eine eindeutige Änderung der mechan. Eigg. durch Anwendung des Rückwärtszugs konnte nicht festgestellt werden, jedoch hält es Vf. für möglich, daß unter bes. Bedingungen bestimmte Verbesserungen damit erzielt werden können. (Physica 13. 366—78. Juli 1947. Eindhoven, N. V. Philips Glühlampenfabriken, Naturkundl. Labor.) KOCHENDÖRFER. 6480

Emma Maria Onitsch, *Über die Mikrohärtigkeit der Metalle*. Ausgehend von der Definition der Härte u. der Erläuterung der Begriffe „absolute“ u. „technische“ Makrohärtigkeit wird das Wesen u. die Best. der Mikrohärtigkeit an Beispielen wie O₂-haltigem Cu, verschied. Schnellstählen (mit z. B. 24 (%) W, 4 Cr u. 1 V) u. einem Mn-Si-Stahl eingehend erläutert. Die Bereiche der belastungsabhängigen u. -unabhängigen Härte werden abgegrenzt u. es wird auf die Bedeutung des Exponenten n im MEYERSchen Potenzgesetz kurz eingegangen. Die Mikrohärtigkeit wird überall dort angewendet, wo die Kenntnis mkr. kleinster Bereiche von Interesse ist, z. B. zur Ermittlung einzelner Gefügebestandteile (in einer Al-Legierung: Al-Cu-Mischkristalle bzw. AlCu₂), homogener oder gesteigerter Kristalle u. Zonen, dünner Schichten, entkohlter u. aufgekohlter Randzonen, Übergangszonen bei Schweißungen. Die Best. der Mikrohärtigkeit ist ein wichtiges Hilfsmittel zur Konstitutionsforschung. Die eigenen Meßergebnisse werden mit denen aus dem Schrifttum verglichen. Ferner werden noch die Zusammenhänge zwischen Mikro- u. Makrohärtigkeit diskutiert u. es wird die Möglichkeit einer theor. Best. der Makrohärtigkeit von kleinsten Gefügebereichen angezeigt. (Mikroskopie [Wien] 2. 131—51. 1947. Leoben, Montanist. Hochsch., Inst. für Metallkunde.) MEYER-WILDHAGEN. 6480

William N. Findley, *Neues Gerät zur Bestimmung der Ermüdung unter Axialbelastung*. Beschreibung des Gerätes u. Bericht über Messungen an Probestücken aus

Stahl, Al-Legierung sowie Polystyrol. (ASTM Bull. 1947. 54—56. Aug. Urbana, Ill., Univ., Coll. of Engineering.) WINKER. 6480

F. Campus, *Die Fließgrenze der Stähle bei gewöhnlicher Temperatur*. Beschreibung eines Gerätes zur Best. der Fließgrenze u. einer Vorr. zur Best. der Entspannungsgrenze u. ihrer Anwendung unter verschied. Vers.-Bedingungen (Diagramme u. Abbildungen). (Rev. univ. Mines, Métallurg., Trav. publ., Sci. Arts appl. Ind. 3 ([9] 90). 595—605. 1947. Lüttich, Univ., Labor. d'Essais Constr. Génie Civil.) WESLY. 6480

E. Ss. Jakowlewa und M. W. Jakutowitsch, *Bestimmung der Schlagzähigkeit von Feiblechen*. Es wird ein einfaches Prüfverf. beschrieben für Stahlbleche von 1,8 mm Dicke durch den Schlagzerreiβversuch. Länge der Probe = 60 mm, Breite = 20 mm, Halbmesser der beiderseitigen Ausfräsungen $r = 10$ mm, Breite des Prüfquerschnittes = 3,0 mm. Als Prüfgerät diente das kleine 1,5 kgm Pendelschlagwerk nach ЧАРЬУ. Die Prüfmeth. wurde angewandt zur Feststellung, bei welcher Temp. spröder Bruch eintritt, wenn die Korngröße des Bleches verändert wird. Bleche aus Stahl mit 0,60% C hatten nach dem Normalglühen bei 950° Kornlängen von etwa 0,025 mm. Schlagzerreiβvers., die mit den Proben bei —190°, —130°, —94°, —70°, —20° u. +20° ausgeführt wurden, waren bei —190° spröde. Derselbe Stahl versprödete bereits bei —70° nach einer Glühung bei 1200° u. bei einer Kornlänge von etwa 0,1 mm. Bei der Temp. des fl. Stickstoffs erwies sich beim Schlagzerreiβvers. die absol. Schlagarbeit bei grobkörnigem Stahl um 2—3mal kleiner als beim feinkörnigen. Aus den angeführten Beispielen ist zu schließen, daß es möglich ist, nach der geschilderten Prüfmeth. die Abhängigkeit der Schlagarbeit von der Prüftemp. bei Blechen von 1—3 mm Dicke kurvenmäßig zu ermitteln. (Заводская Лаборатория [Betriebs-Lab.] 13. 1263—64. Okt. 1947.) VOLLENBRUCK. 6480

Samuel A. McKee, *Eine Kernmethode zur Verschleißmessung*. Um die Abnutzung insgesamt u. auch ihre örtliche Verteilung zu bestimmen, werden in die zu prüfende Fläche, z. B. Zylinderwandungen, mit einer vierseitigen pyramidenförmigen Diamantspitze Vertiefungen von 0,025 mm Tiefe u. 0,875 mm größter Länge eingedrückt; aus der Verkürzung der Marken bei dem Verschleißvorgang wird mittels Eichkurve die Abtragung der Fläche bestimmt. Die Marken behalten bei querer Lage zur Hauptschleifrichtung zur Messung ausreichende Schärfe bei. Die beim Eindrücken der Marke entstehende Aufwölbung der Ränder läßt sich leicht beseitigen. Die Genauigkeit der Messung der Abtragung erreicht $\pm 0,0001$ mm u. weniger. Die Marken sind, wie sie durchquerende n. Schleifkratzer erkennen lassen, ohne Einfl. auf die Schmierung. — Messung der Abnutzung von Flugmotorenzylindern ergab Unsymmetrie zur Zylinderachse. (J. Res. nat. Bur. Standards 39. 155—61. Aug. 1947. Washington.)

LECKE. 6480

J. C. Fisher und J. H. Hollomon, *Eine statistische Theorie des Bruches*. Es werden die Auswirkungen von mkr. Fehlstellen in einem Werkstoff auf die Bruchspannung u. die Wahrscheinlichkeit von Fehlstellen für einen gegebenen Werkstoff in Abhängigkeit von der Probengröße u. damit der Zusammenhang zwischen Probengröße u. Bruchspannung bestimmt. Schriftumsangaben. (Metals Technol. 14. Nr. 5 Amer. Inst. Mining metallurg. Engr., techn. Publ. Nr. 2218. 1—16. August 1947. Cambridge, Mass., Mass. Inst. of Technol.)

HOCHSTEIN. 6480

W. Siegfried, *Beobachtungen bei der Durchführung und Auswertung von Dauerstandversuchen*. Bei Dauerstandvers. an Stählen mit Belastungen in der Nähe der Dauerstandfestigkeit treten verformungslose oder verformungsarme Brüche auf. Es werden die Vorgänge dieser Erscheinungen erörtert u. auf die Notwendigkeit der Prüfung der Stähle gegenüber dreiachsigen Spannungen u. Spannungsspitzen hingewiesen. — Schriftumsangaben. (J. Iron Steel Inst. 156. 189—207. Juni 1947. Winterthur, Sulzer Brothers Ltd.)

HOCHSTEIN. 6480

Je. M. Schewandin, *Untersuchung des Zugdiagramms bei tiefen Temperaturen*. Zum Aufbau der Diagramme der wahren Spannungen wurden n. Muster mittels der Gagurin-Presse auf Zug beansprucht. Die tiefen Temp. wurden durch Aufschmelzenlassen von fl. Luft erzeugt, die Temp. schwankten um 5—10°. Als Proben diente: Stahl mit 0,12—0,2—0,4% C, ausgeglüht bei 950, 1050 u. 1200°, normalisiert bei 870 u. 920° u. angelassen bei 600°; Ni-Stahl mit 5% Ni, Cu (ausgeglüht bei 650°). — An allg. Ergebnissen wurde gefunden, daß 1. bei Temp.-Senkung zu Beginn des Zugdiagramms die Spannung der Fließgrenze (u. überhaupt die Spannungen) am intensivsten wächst. Das Diagramm weist daher einen Abschnitt auf, in welchem bei Temp.-Senkung der Verfertigungskoeff. fällt — im Gegensatz zum üblichen. 2. Das Steigen der Fließgrenze bei Temp.-Senkung findet eine neue Deutung. 3. Als geometr. Ort des Abschlusses des Diagramms der wahren Spannungen tritt bei Temp.-Senkung eine „Mütze“ der Festigkeiten auf, die 3 Zweige aufweist (zähe, halbspröde u. spröde Brüche). 4. Die

Festigkeitslehre (Theorie) die vom Grenzwert der plast. Deformation ausgeht, ist als die einzig richtige u. allg. anzusehen. 5. Die Form der Festigkeitskurve u. die Änderungen der wahren Spannungen zeigen, daß der Übergang zäh→spröde allmählich erfolgt. 6. Das Auftreten der Sprödigkeit im Muster läßt sich auf 2 Faktoren zurückführen. (Заводская Лаборатория [Betriebs-Lab.] 13. 858—70. Juli 1947. Leningrad, Physikotechn. Inst. der Akad. der Wiss. der UdSSR.) v. WILPERT. 6480

Je. M. Schewandin, Zur Methodik der mechanischen Untersuchungen bei niedrigen Temperaturen. Vorsichtsmaßregeln für die Handhabung von fester Kohlensäure, fl. Stickstoff, fl. Luft u. fl. Sauerstoff bei der Best. der Festigkeitseigg. von Stahl u. Metallen bei Temp. unter 0°. (Заводская Лаборатория [Betriebs-Lab.] 13. 1268—69. Okt. 1947. Leningrad, Physikotechn. Inst. der Akad. der Wiss. der UdSSR.) HOCHSTEIN. 6480

P. W. Umrichin und **W. I. Djatschkow**, Mikroofen für Bestimmung der Schmelztemperatur von Schlacken. Verbesserung des Mikroofens von SSELWANOW zur Best. des F. von Schlacken durch Ersatz der opt. Temp.-Meßvorr. durch ein Thermoelmentenpaar aus Pt-PtRh mit 0,3 mm Durchmesser. (Заводская Лаборатория [Betriebs-Lab.] 13. 1260—61. Okt. 1947. Ural-Ind. Inst.) HOCHSTEIN. 6480

Erich v. Graff, Metallographische Untersuchungen zur Beurteilung metallischer Werkstoffe nach Richtreihen. Das Verf. wird an Richtreihen für Schlackeneinschlüsse, Korngrößen sowie Glüh- u. Härtungsgefügen erläutert. (Mikroskopie [Wien] 2. 30—41. 1947. Linz a. d. D.) MEYER-WILDHAGEN. 6482

Robert T. Howard und **Morris Cohen**, Quantitative Metallographie durch Punktzählung und Netzanalyse. Das Verf. der Punktzählung wird mit dem der Netzanalyse zur Kennzeichnung des Anteiles von Gefügebestandteilen hinsichtlich Zuverlässigkeit u. Arbeitsgeschwindigkeit verglichen. Es wird der HURBLUT-Zähler für die Netzanalysen verwendet. Es wird mit Hilfe von unpersönlichen statist. Arbeitsweisen festgestellt, daß beide Verff. zuverlässig sind, während visuelle Schätzungen zu Irrtümern führen. Die Netzanalyse mit dem HURBLUT-Zähler ist dem Punktzählverf. überlegen in der Reproduzierbarkeit, dem Ausmitteln von Seigerungen u. der Leichtigkeit u. Geschwindigkeit des Arbeitsvorganges. Schrifttumsangaben. (Metals Technol. 14. Nr. 5. Amer. Inst. Mining metallurg. Engr., techn. Publ. Nr. 2215. 1—14. August 1947. Cambridge, Mass., Mass. Inst. of Technology.) HOCHSTEIN. 6482

W. G. Burgers und **J. Wejdema**, Optische Phänomene beim Durchgang durch Metallfolien, die durch chemischen Angriff dünn gemacht wurden. Das Verf., durch Gefügeunters. an Metallfolien Einblick in deren magnet. Eigg. zu erhalten, läßt sich vereinfachen, indem man die Folien durch chem. Angriff von HNO₃ (1,4) oder HCl (1,19) durchsichtig dünn macht. Photographiert man durch solche Folien, am besten in monochromat. Licht, so erhält man Bilder, die sich als Interferenz-Phänomene diskutieren u. auswerten lassen. (Rev. univ. Mines, Métallurg., Trav. publ., Sci. Arts appl. Ind. 3. [9] (90). 126—28. 1947.) HEINRICHS. 6482

Walter H. Holcroft und **Edward C. Bayer**, Stetiges Aufkohlen von Stahl mit Gas ohne Verwendung eines besonderen Gaserzeugers. Ein besonderer Gaserzeuger für die Herst. des aufkohlenden Gasgemisches aus KW-stoffen mit inakt. Gasen kann erspart werden, wenn man das verbrauchte Einsatzgas zurückführt u. vor dem Wiedereinleiten in den Ofen mit Propan anreichert. (Materials and Methods 26. Nr. 4. 92—93. Okt. 1947. Holcroft & Co.) KREITZ. 6492

W. S. Zeitlin, Beschleunigung der Zementation von Stahl in festen Einsatzmitteln. Angaben über die bei der Zementation anzuwendenden Temp., die Konstruktion der Einsatzkästen u. die Einbringung der Gegenstände in diese. Es wird empfohlen, die Kästen bei rund 980° in den Ofen einzubringen u. diese Temp. bis zur Durchwärmung der Kästen zu belassen u. dann bei 950—960° zu zementieren. Diese Arbeitsweise ergibt eine verhältnismäßig kurze Behandlungsdauer. (Вестник Машиностроения [Nachr. Maschinenbau] 27. Nr. 3. 45—52. 1947.) E. FÖRSTER. 6492

Sch. M. Bilik, Poröse Chromierung von Teilen von Innenverbrennungsmotoren. Beschreibung der Verff. zur Gewinnung eines porösen chromierten Überzuges, seiner Eigg. u. Anwendungsgebiete mit bes. Berücksichtigung der in den U. S. A. erhaltenen Ergebnisse. (Вестник Машиностроения [Nachr. Maschinenbau] 27. Nr. 2. 54—61. 1947.) E. FÖRSTER. 6492

Milton C. Shaw, Der Mechanismus des Metallschneidens durch Fließschnitt. Die Bedingungen für das Verf., wobei z. B. Alkohole Flußmittel sind, sind: hoher lokaler Druck, der sich der Härte des Metalls nähert, hohe lokale Temp., die den F. des Metalls erreicht, u. eine im Entstehen sehr reaktionsfähige, saubere Metalloberfläche. Die Fl. als „Flußmittel“ müssen beweglich sein u. mit dem Metall eine feste geschmei-

dige Verb. von niederer Scherfestigkeit eingehen. (J. appl. Physics 18. 683. Juli 1947. Cambridge, Mass., Inst. of Technol., Mech. Eng. Dept.) H. LORENZ. 6502

W. M. Agapow, *Benzin-Sauerstoff-Schneiden von Stahl unter Wasser*. Bei dem neuentwickelten Bzn.-O₂-Schneidbrenner ohne Vorwärmung des Brennstoffs wird in die innere Ringkammer der kupfernen Düse Bzn. unter 3—6 atü eingeleitet u. von zugeleitetem O₂ mit 9—15 atü zerstäubt. Die so entstehende Flamme dient zum Vorwärmen des Stahls. Nach dem Vorwärmen für das Schneiden wird durch eine zentrale innere Zuleitung O₂ zugeführt. Der Brennerkopf liegt beim Schneiden unter W. am Werkstück an. Gute Ergebnisse konnten mit diesem Brenner beim Unterwasserschnitt von genieteten Blechkonstruktionen von 100—150 mm Dicke erzielt werden. Die Vorwärmenergie beträgt für Stahldicken von 10—22 mm etwa 6—10 kW. Der O₂-Verbrauch für die Vorwärmung betrug bei einer Düsenöffnung von 0,4 mm bei 5 atü 6 m³/h und bei 14 atü 14,4 m³/h. In der Arbeit werden die Vergleichswerte der Schnittgeschwindigkeiten u. des Materialverbrauchs für Schnittlängen von 1 m bei verschied. Schneidart unter W. angegeben. (АВТОГЕННОЕ ДЕЛО [Autogene Ind.] 1947. Nr. 7. 16—19. Juli.) VOLLENBRUCK. 6502

K. W. Ljubawski, *Die Reaktion von Silicium und Mangan beim automatischen Schweißen von kohlenstoffarmem Stahl unter Flußmitteln*. Auf Grund von chem. Unterss. u. Festigkeitsprüfungen des Grundstahls u. des aufgeschweißten Stahls, sowie von Unterss. über den Einfl. des Mn- u. Si-Geh. im Flußmittel, von Schweißungen kohlenstoffarmen Stahls unter passiven u. akt. Flußmitteln wurden folgende Ergebnisse erzielt: Die Wrkg. von Si u. Mn beim Schweißen mit einem Flußmittel wird durch die Zus. des Flußmittels des Grundmetalls u. der Elektrode beeinflußt. Bei einigen Ausgangskonz. für Si u. Mn im Schmelzbade kann man die Zus. des Flußmittels so wählen, daß das Flußmittel passiv bleibt. Das Flußmittel kann bezüglich eines oder mehrerer Elemente passiv bleiben. Das Schweißen eines unberuhigten Stahls führt zur Kornbdg. im Schweißgut, wenn mit einem passiven Flußmittel u. einer Elektrode aus gleichem Stahl geschweißt wird, wobei FeO mit C reagiert. Es besteht jedoch die Möglichkeit, die Schmelze zu beruhigen, wenn mit einem passiven Flußmittel u. mit Elektroden geschweißt wird, die einen genügend hohen Si-Geh. (oder auch Si u. Mn zusammen) aufweisen. Beim Schweißen von kohlenstoffarmen Stahl mit einem passiven Flußmittel hat dieses bas. Eigg. u. ist infolgedessen wenig befähigt, FeO zu binden. Daher sind solche Flußmittel sehr empfindlich gegen auch nur geringe Mengen von Oxyden oder Rost hinsichtlich der Porenbildung. Beim Schweißen von kohlenstoffarmem Stahl mit einem aktiven Flußmittel mit genügend hohem SiO₂-Geh. (auch MnO) bildet sich Si u. Mn auf Kosten des Fe. Die Regenerierung von Si u. Mn kann zur Beruhigung des Stahls führen. Somit besteht die Möglichkeit, unberuhigte Stähle unter einem akt. Flußmittel entsprechender Zus. mit kohlenstoffarmen Elektroden zu schweißen. Das entstehende FeO wird von der Schlacke gelöst, gelangt aber auch ins Schweißbad u. oxydiert. Dies hat zur Folge, daß schädliche disperse Silicateinschlüsse in der Schweißnaht entstehen. Die Verringerung des O-Geh. (Silicateinschlüsse) im Metall beim Schweißen mit akt. Flußmitteln erfordert Zusätze zum Flußmittel, die seinen Fl.-Grad verringern. Die Erhöhung des FeO-Geh. in der Schlacke infolge Red. des Si u. Mn ergibt eine um so geringere Oxydation des Metallbades, je höher der MnO-Geh. im Flußmittel ist. (АВТОГЕННОЕ ДЕЛО [Autogene Ind.] 1947. Nr. 7. 1—10. Juli.) VOLLENBRUCK. 6506

P. G. Shilin und M. Je. Gluschak, *Bestimmung der Staubfraktionen der Trockenkomponenten in der Elektrodenproduktion*. Da bei der Aufbereitung der trockenen Komponenten für Schweißelektroden, je nach Eigenart der verwandten Stoffe, oft große Mengen an allzu feinkörnigen Fraktionen anfallen, die die Weiterverarbeitung stören, ist es erforderlich, möglichst kurzfristig die staubförmigen Anteile der Masse zu bestimmen. Vff. halten die übliche Best. der Siebfeinheit auf trockenem Wege nicht für zweckmäßig u. bringen eine eingehend beschriebene App. in Vorschlag, bei der die mit einer 3%ig. KMnO₄-Lsg. aufgeschlämmte Einwaage der gemahlenelektrodenmasse auf ein nutschenartig angeordnetes 6400-Maschen/cm²-Sieb gebracht u. vermittels einer Vakuumpumpe abgesogen wird. Aus der Höhe des durch Quecksilbermanometer kontrollierten Vakuums ergeben sich die Anteile der durch das Sieb hindurchgesaugten pulverförmigen Fraktion. (АВТОГЕННОЕ ДЕЛО [Autogene Ind.] 1947. Nr. 7. 26—28. Juli.) v. MICKWITZ. 6506

A. A. Jerochin, *Grundtypen von dickumhüllten Elektroden zum Schweißen von kohlenstoffarmen Stählen und von Stählen erhöhter Festigkeit*. Vff. bespricht verschied. Typen amerikan. Schweißelektroden, wie „lime ferritic“ u. „lime type“, die mit einer Umhüllung auf der Basis Kreide-Flußspat versehen sind, sowie verschied. Typen deutscher Schweißelektroden, wie „Agil“, „Blau-Grau“ mit einer Umhüllung aus 56% Fe-Oxyden,

Rest Mn-Erz u. Silicate, Typ „S“, „Anker“, „Blau-Rot“, „Schwarz-Weiß“ u. „Trumpf“. Es werden die Anwendungsmöglichkeiten sowie die Vor- u. Nachteile der einzelnen Typen untersucht. (Автогенное Дело [Autogene Ind.] 1947. Nr. 10. 30—31. Okt.)
R. RICHTER. 6506

N. A. Rybtschinski, *Kaltschweißen von Gußeisen*. In den Autogen-Schweißereien von Dnepropetrowsk wurden Schweißverf. für Gußeisen entwickelt, bei denen die Festigkeit der Schweißnaht die des Grundwerkstoffs bedeutend übertrifft. Weißfleckigkeit trat beim Schweißen im Gußeisen nicht mehr auf, u. das Gußeisen war an der Schweißnaht gut schneidbar. Es wurden hierzu Elektroden aus Bimetalldraht von 3,5—4 mm \varnothing u. 350—400 mm Länge verwendet. Sie bestanden aus verkupfertem Stahldraht, der von außen mit einem 0,1—0,2 mm dickem Anstrich aus 15—25% Wasserglas u. 75—85% Kreide versehen war. Im Notfall wurden auch anstatt Bimetall nur Stahldraht genommen, der mit 0,75 mm dickem Kupferblech umwickelt war. Die Stromstärke war 120—150 A, bei 60—80 V Spannung. Geschweißt wurde ohne Vorwärmung (Kaltschweißung). Es wurden Fehler wie Risse u. Poren zugeschweißt. Bei größeren Teilen wurde mit verkupfernten Elektroden vorgeschweißt u. mit gewöhnlichen Elektroden fertiggeschweißt. Brüche in gußeisernen Stücken wurden mit V- u. X-Nähten eingespannt verschweißt. Dichtigkeitsprüfungen der Nähte wurden mit Petroleum u. Kreideanstrich ausgeführt. (Автогенное Дело [Autogene Ind.] 1947. Nr. 7. 28. Juli.)
VOLLENBRUCK. 6506

P. I. Schorin, *Kaltschweißen von Gußeisen mit kombinierten Elektroden*. Inhaltsgleich mit der C. 1948. II. 1123 referierten Arbeit. (Вестник Машиностроения [Nachr. Maschinenbau] 27. Nr. 5. 54—56. 1947.)
E. FÖRSTER. 6506

R. T. Gillette, *Widerstandsschweißung*. Neuere Entw. der verschied. Verf. der Widerstandsschweißung einschließlich der Abrennschweißung. Angaben über die Widerstandsschweißbarkeit der verschied. Gruppen von Stählen u. aller überhaupt in Frage kommenden Metalle u. Legierungen. (Materials and Methods 26. Nr. 5. 97—108. Nov. 1947. General Electric Co.)
KREITZ. 6506

H. E. Dixon, *Grundlagen bei der Widerstandsschweißung von Metallblechen*. (Vgl. C. 1947. 1498.) Vf. beschreibt abschließend die Al-Legierungen unter Berücksichtigung der Zus. der Legierungen. (Sheet Metal Ind. 24. 1430—35. Juli 1947.)
FRIEDEMANN. 6506

H. Brooks, *Punktschweißung einiger Aluminium- und Magnesiumlegierungen*. Bericht über Unterr. an Al-Mg-Legierungen mit 5 bzw. 7% Mg, Al-plattiertem Duralumin (Alclad) u. zwei Mg-Legierungen mit 1,7% Mn bzw. 6% Al in bezug auf ihre Schweißbarkeit. Die Prüfung der Schweißpunkte erfolgte mittels stat. Scherprüfung u. dynam. Dauerprüfung. (Sheet Metal Ind. 24. 1436—40. 1442. Juli 1947.)
REINBACH. 6506

A. N. Pogromski, *Kontaktschweißen von Röhren aus ЭУ-257-Stahl*. Für den Bau eines Kessels für 300 atü u. 600° wurde als Überhitzerwerkstoff der austenit. Stahl ЭУ-257 (Cr 13,6, Ni 13,5, W 2,25%) gewählt. Bei der Abrennschweißung der Überhitzerrohre aus diesem Stahl traten keinerlei Schwierigkeiten auf. Die Rohre wiesen an der Schweißnaht Festigkeiten von 59,0 kg/mm² auf, außerhalb der Schweißung 57,5 kg/mm². Durch Abschrecken der Schweißnähte von 1100—1150° wurde ein einheitliches Gefüge erzielt. Die Wärmebehandlung kann unmittelbar nach dem Schweißen auf der Schweißmaschine erfolgen. Die unbedeutende Oberflächenoxydation der Rohre im Bereich verhältnismäßig hoher Schweißtemp. weist im Vgl. zu anderen für diesen Zweck gebräuchliche Stahlmarken auf hohe Warmbeständigkeit dieses Stahls hin. (Автогенное Дело [Autogene Ind.] 1947. Nr. 7. 21—24. Juli.)
VOLLENBRUCK. 6506

Frank E. Clarke und **Robert C. Adams**, *Messen der Metallpolierleistung*. Beschrieben werden eine Poliermaschine u. Prüfverf., die geeignet sind, den Einfl. der einzelnen die Politur bewirkenden Mittel zu vergleichen. 4 Abbildungen. (ASTM Bull. 1947. 57—62. Aug. Annapolis, Md., U. S. A., U. S. Naval Engineering Experiment Station, Chemical Laboratory.)
MARKHOFF. 6508

A. M. Pali und **Ja. B. Fridman**, *Die Bearbeitbarkeit durch Schneiden und die Mikrostruktur von Legierungen*. Es wurde bei Bearbeitung von Legierungen eine zweifache elast. Deformation beobachtet, eine allg. bei im ganzen Stück bearbeiteten Werkstücken u. eine lokale bei Hobelanwendung. Plast. Deformation äußert sich in einer Streckung der Körner des Materials, ihrer Verfestigung u. eine Wärmeentwicklung. Für ein leichtes Abbrechen des Spans sind eine minimale Plastizität des bearbeiteten Materials oder leicht schmelzende Zusätze zu ihm erforderlich. Stähle mit grobem Perlitkorn lassen sich besser als feinkörnige bearbeiten. Die Gleichmäßigkeit der bearbeiteten Oberfläche mit korrigierter Perlitstruktur ist bei richtigen Schneidbedingungen

größer, als bei blättrigem Perlit. Für gute Bearbeitbarkeit ist heterogene Struktur erwünscht. Die an die Mikrostruktur geknüpfte Bearbeitbarkeit läßt sich durch Wärmebearbeitung beeinflussen, durch die z. B. die Ferriteinschlüsse von Stählen verkleinert werden. (Вестник Машиностроения [Nachr. Maschinenbau] 27. Nr. 3. 26—44. 1947.) E. FÖRSTER. 6510

K. A. Nessmejanowa, *Verfahren der chemischen Bearbeitung von Eisen- und Stahlgegenständen zur Entfernung von Rost und Hammerschlag*. Die Gegenstände werden mit 20%ig. H_3PO_4 abgebeizt, mit fließendem W. abgewaschen, mit Boraxlsg. (1:100) neutralisiert u. anschließend mit 70—80° heißer 25%ig. Seifenlsg. (20 g/Liter W.) u. $NaNO_2$ oder KNO_2 (1 g/Liter W.) behandelt. (Вестник Машиностроения [Nachr. Maschinenbau] 27. Nr. 5. 73—74. 1947.) E. FÖRSTER. 6512

Samuel Spring und Louise F. Peale, *Über den Mechanismus der Metallreinigung bzw. -entfettung*. Inhaltsgleich mit der C. 1949. I. 1415 referierten Arbeit. (Better Enameling 18. 6—7. 29/5. 1947. Philadelphia, Pa., Frankford Arsenal.) J. FISCHER. 6512

Richard D. Hoak, *Industrieabfälle: Abfallpickelflüssigkeit*. (Vgl. Science [New York] 101. [1945.] 940.) Trotz der über 80 vorgeschlagenen Verff. zur Verwertung der Pickelflüssigkeit, des bei der Entfernung der Oxydschuppen von bestimmten Stahlprodd. vor der Verarbeitung entstehenden Gemisches von $FeSO_4$ u. verd. H_2SO_4 , existiert noch keine befriedigende Meth. für deren Behandlung. Bibliographie u. eingehende Diskussion vgl. НОДЪЕ (C. 1940. I. 1262). Die im Laboratoriumsmaßstab am MELLON-Institut durchgeführten Verss. über dieses Problem werden kurz beschrieben; sie sind erfolgversprechend, erlauben aber noch kein abschließendes Urteil. (Ind. Engng. Chem., ind. Edit. 39. 614—18. Mai 1947. Pittsburgh, Pa., Mellon Inst.) BEHRLE. 6512

N. T. Kudrjawzew und I. G. Ssolnzewa, *Elektrolytische Eisenniederschlagung auf nichtrostenden Stählen*. Die das Festhaften von Eisen auf nichtrostendem Stahl störenden Überzüge von Cr_2O_3 werden durch 1minütige Behandlung mit 25%ig. HCl bei 20° u. einer Stromdichte von 8—10 Amp/dm² entfernt, worauf ein festhaftender 0,15 mm dicker Überzug von Eisen in 1,5 Std. bei einer Stromdichte von 8—10 Amp/dm² mit einer Lsg. von 400 g $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ /Liter in 0,05—0,1n H_2SO_4 elektrolyt. niedergeschlagen wird. Die Plattierungsschicht kann durch heißes Aufwalzen von Eisenplatten verstärkt werden. (Вестник Машиностроения [Nachr. Maschinenbau] 27. Nr. 8. 64—67. Aug. 1947.) E. FÖRSTER. 6516

H. Kalpers, *Plattierte Werkstoffe für die Fett-, Seifen- und chemische Industrie*. Herst. u. Eigg. solcher metall. Verbundwerkstoffe. (Seifensieder-Ztg., Parfümeur, chem.-techn. Fabrikant 73. 116—17. Juni 1947.) PANGRITZ. 6516

J. J. Lander und L. H. Germer, *Herstellung von Molybdän-, Wolfram- und Chromüberzügen durch thermische Zersetzung ihrer Carbonylverbindungen*. Überblick über die Herst. u. Eigg., bes. die Härte u. Haftfestigkeit von Mo-, W- u. Cr-Überzügen, die durch therm. Zers. ihrer Carbonyle erhalten wurden, ihre Prüfung, die bei der Herst. möglichen Fehler u. zweckmäßige Vorbehandlung der Oberfläche von Stählen. Schrifttumsangaben. (Metals Technol. 14. Nr. 6. Amer. Inst. Mining metallurg. Engr., techn. Publ. Nr. 2259. 1—42. Sept. 1947. Murray Hill, N. J., Bell Telephone Laborr.) HOCHSTEIN. 6516

N. Ss. Gorbunow, I. D. Judin und N. A. Isgaryschew, *Die mechanischen Eigenschaften von Chromdiffusionsschichten*. (Vgl. C. 1948. II. 1337.) Es wird die Mikrohärtigkeit von Cr-Diffusions-Deckschichten auf Fe gemessen. Das Auftragen der Schichten erfolgte in Cl-Atmosphäre nach GORBUNOW-JUDIN (Chrom-Diffusions-Deckschichten, 1946, russ.). Die Cr-Schichten auf Fe sind etwa von derselben Härte wie der Grundstoff, je mehr C das Fe enthält, um so härter ist die Cr-Schicht, sie ist auf Gußeisen so hart, daß sie Glas schneidet: augenscheinlich bilden sich Cr-Carbide. (Доклады Академии Наук СССР [Ber. Akad. Wiss. UdSSR] [N. S.] 55. 419—21. 11/2. 1947. Inst. für physikal. Chem. der Akad. der Wiss. der UdSSR.) v. WILPERT. 6518

R. Kerr, M. Angles und K. W. Caulfield, *Elektrolytische Verzinnung*. 2. Mitt. *Der Einfluß der Überzugsdicke auf die Porigkeit und den Korrosionswiderstand des Überzugs*. (1. vgl. ANGLES u. Mitarbeiter, C. 1946. II. 979.) Bei gleicher Vorbehandlung von Stahl vor dem elektrolyt. Verzinnen wurde kein Unterschied der Porigkeit u. des Korrosionswiderstandes der aus $SnSO_4$ u. der aus $Na_2[Sn(OH)_6]$ -Lsgg. erhaltenen Überzüge festgestellt. Bei allen Korrosionsverss. zeigte sich, daß der Korrosionswiderstand sich mit steigender Schichtdicke erhöht. (J. Soc. chem. Ind. 66. 5—7. Jan. 1947. Greenford, England, Tin Research Institute.) MARKHOFF. 6524

K. W. Caulfield, R. Kerr und R. M. Angles, *Elektrolytische Verzinnung*. 3. Mitt. *Der Einfluß der Beizbedingungen auf die Porigkeit und den Korrosionswiderstand der Zinn-*

schicht. (2. vgl. vorst. Ref.) Die Qualität von elektrolyt. Se-Überzügen aus alkal. u. sauren Bädern auf Stahl wurde mittels des Thiocyanat- u. anderen Tests nach folgenden Vorbehandlungsarten untersucht: Beizen in verschied. Säurelsgg., anod. Ätzen in H₂SO₄ u. anod. Beizen in H₂SO₄ mit Sparbeizzusatz. Es wurde festgestellt, daß der Einfl. der Beizart auf die Eigg. der aus alkal. Bädern erzeugten Schichten gering ist, während die Eigg. der aus sauren Bädern erzeugten Sn-Schichten durch Art der Beizlsg. u. die Beizdauer erheblich beeinflußt werden. Mit steigender Beizdauer verschlechtern sich die Ndd. sehr schnell. Beizen aus HCl eignen sich für alkal. u. für saure Bäder, da die Beizdauer die Ndd. nicht beeinflußt. Empfohlen wird für Sn-Ndd. aus alkal. Bädern Beizen in 6%ig. H₂SO₄ mit Sparbeizzusatz 20—30 Sek. u. für Sn-Ndd. aus sauren Bädern anod. Beizen in 42%ig. H₂SO₄ mit einer Stromdichte von 200 Amp/sq. ft (21,6 Amp/dm²). (J. Soc. chem. Ind. 66. 7—11. Jan. 1947.) MARKHOFF. 6524

W. A. Iwanow, *Cyanisierung von Instrumenten mit einer Paste.* Die Paste, die durch Vermischen von 50% Holzkohlepulver, 25% Soda u. 25% gelbem Blutlaugensalz mit einer 15%ig. wss. Lsg. von techn. Sirup bis zur sahnartigen Konsistenz erhalten wird, trägt man in 6—8 mm dicker Schicht auf das zu behandelnde Instrument auf. Die Cyanisierung wird an Instrumenten aus legierten u. C-haltigen Stählen bei 780—820° unter unmittelbarer Abschreckung in W. u. bei Instrumenten aus Schnelldrehstählen bei etwas niedrigerer Anlaßtemp. durchgeführt. Die cyanisierte Schicht hatte eine Dicke von 0,1—0,15 mm. (Вестник Машиностроения [Nachr. Maschinenbau] 27. Nr. 6. 71—72. Juni 1947.) E. FÖRSTER. 6534

Per Nycander und Gustav Nilson, *Einige Gesichtspunkte über die Korrosion des Eisens in der Erde und den entsprechenden Korrosionsdruck.* Die Korrosion von Stahlgelästen, die in die Erde eingelassen sind, erwies sich als geringer als die Korrosion der Stahlbauten unter W. oder an der offenen Luft. Besitzt jedoch die Erde einen hohen %-Satz an Säure oder Salz mit freiem Sauerstoff, muß mit einer beträchtlichen Korrosion in Form von Einfurchungen gerechnet werden. Der Einfl. bituminöser Überzüge wird diskutiert. Es werden Erfahrungsstatsachen, die über einen längeren Zeitraum an der schwed. elektr. Fernleitung mit verschied. Überzügen gemacht worden sind, mitgeteilt. (I VA 18. 28—30. 1947.) GERHARD SCHMIDT. 6538

Oscar Scarpa, *Über Korrosionen metallischer Glieder durch Einwirkung von Wechselströmen und deren Überlagerung mit Gleichströmen.* Übersichtsbericht. Vagabundierende Wechselströme (I) korrodieren im Boden verlegte Rohrleitungen weniger als Gleichstrom (II). Gefährlich ist aber gleichzeitige Überlagerung der I mit II u. bes. aggressive, physikal. chem. Beschaffenheit des Bodens. (Ric. sci. Ricostruzione 17. 917—18. Juni 1947. Mailand, TH, Ist. di elettrochim.) STEINER. 6538

Oscar Scarpa, *Neue Untersuchungen über die elektrochemische Korrosion von Rohren aus Stahl, Gußeisen, verzinktem Eisen und Blei unter dem Einfluß von Wechselströmen.* Unters. der Korrosion von Rohren unter dem Einfl. von Wechselströmen (42 Perioden, Einw.-Dauer 7500 Std.) in Mailänder Leitungswasser ergeben für Bleirohre keinen Angriff, während die Korrosion der übrigen untersuchten Rohre zwingt, für in der Erde verlegte Kanalisationsrohre eine zusätzliche Korrosion durch Wechselströme in Rechnung zu setzen. (Ric. sci. Ricostruzione 17. 1628—30. Nov. 1947. Milano, Ist. di Electrochim. del Politecnico.) RUMPF. 6538

M. H. Brown, W. B. DeLong und J. R. Huld, *Korrosion durch Chlor und durch Chlorwasserstoff bei hohen Temperaturen.* Eine Reihe der üblichen Ingenieurmaterialien wie Ni, Mg, Mo, Pt, Cu, Stahl, Gußeisen, Al, Au u. Ag sowie Legierungen wie z. B. Monelmetall wurden in Kurzzeitverss. trockenem Cl₂ sowie HCl bei hohen Temp. ausgesetzt, um die Korrosionsbeständigkeit u. Grenztemp. der Verwendbarkeit dieser Stoffe zu ermitteln. Am verwendbarsten waren unter diesen Bedingungen Ni u. Legierungen mit hohem Ni-Gehalt. Pt u. Au waren in HCl bei hoher Temp. beständiger als Ni, nicht aber in Cl₂. Für einige Materialien wurde auch der Einfl. der Verdünnung dieser Gase mit Luft, SO₃ oder Wasserdampf auf die Korrosion untersucht. (Ind. Engng. Chem., ind. Edit. 39. 839—44. Juli 1947. Wilmington, Del., du Pont de Nemours & Co.) BEHRLE. 6538

G. W. Akimow und A. I. Golubew, *Untersuchung der Tätigkeit von mikrogalvanischen Elementen auf der Oberfläche von Zink während der Korrosion.* Im Jahre 1830 sprach DE LA RIVE als erster die Vermutung aus, daß die Korrosionsgeschwindigkeit von Zn durch die Tätigkeit von Mikroelementen verursacht wird, die auf der Oberfläche des Zn durch Verunreinigungen erzeugt werden. Eine Bestätigung dieser Theorie durch direkte Best. solcher Mikroelemente war bisher noch keinem gelungen. Vff. erbringen nunmehr diesen experimentellen Beweis an einer Legierung von Zn mit 1,5 Gew.-% Fe. Als Elektrolyt diente 0,05nHCl. Vermessen wurde die Verteilung der lokalen Potentiale an den Legierungsbestandteilen FeZn₇ u. Zn. (Доклады Академии

Hayk CCCP [Ber. Akad. Wiss. UdSSR] [N. S.] 56. 603—05. 21/5. 1947. Inst. für physikal. Chem. der Akad. der Wiss. der UdSSR u. Allunions-wiss. Forschungsinst. für Flugzeugmaterialien.)
KORDES. 6538

F. Patat, *Zur Korrosion der in überkritischem Wasserdampf gelösten Phosphorsäure und ihrer Salze*. Die zu den Verss. benutzten Geräte werden im einzelnen beschrieben. Es werden Ag, Cu, V_2A -, V_4A - u. Hochdruckstahl N8 geprüft. Aus den Ergebnissen läßt sich folgende Nutzenanwendung ziehen: Die an sich gute Beständigkeit des wärme-festen Hochdruckstahls wird man mit Rücksicht auf mögliche Sonderfälle u. die Schwierigkeit etwa nötiger Reparaturen bes. bei großtechn. Anlagen nicht ausnützen können. Man ist vielmehr auf die Auskleidung mit einem korrosionsfesten Stoff angewiesen. Hierfür kommen die erwähnten Cr-Stähle in Betracht sowie Cu, wobei aus verarbeitungstechn. Gründen die Wahl zu Gunsten des Cu ausfällt. Allerdings ist es dann erforderlich, den O_2 aus den eingespeisten Fl. zu entfernen. Jedoch wird beim Arbeiten mit organ. Stoffen in der Regel infolge Ausblg. oberflächlicher Schutzschichten ein zusätzlicher Korrosionsschutz erreicht. (Österr. Chemiker-Ztg. 48. 83—85. März/April 1947. Innsbruck, Univ., Chem. Inst.)
WESLY. 6538

Hellmuth Weis, *Der chemische und anstrichtechnische Korrosionsschutz des Magnesiums*. Behandlung von Mg mit HNO_3 oder HF unter Zugabe von Chromsalzen u. anderen Oxydationsmitteln hat die Nachteile, daß Mg durch Lsg. verloren geht, die Oberfläche des Metalls aufgeraut wird u. die aufgebrauchte Schutzschicht leicht abbröckelt. Günstige Effekte gibt elektrolyt. Oxydation in alkal. Lsg., doch muß die poröse Deckschicht mit Anstrich oder Einbrennlack versehen werden. Wege zur Verbesserung der Deckschicht sind geeignete Legierungskomponenten (Mn, Ce) u. Verwendung geeigneter Katalysatoren (TiO_2) sowie von Anionen (Fluorid, Oxalat, Carbonat, Phosphat), die mit Mg unlös. Verbb. bilden. Die ca. 0,005—0,040 mm dicken Schutzschichten werden mit Anstrichmittel behandelt, dessen $p_H > 7$ liegt u. das sogar etwa freies Alkali enthalten kann, da Mg zwar säureempfindlich, aber alkali-beständig ist. Auch sollen die Anstrichmittel kein Formaldehyd, Cl oder HCl abspalten, da Mg auch dagegen empfindlich ist. Günstig sind eingebraunte Phenolharz-überzüge im Resitzzustand sowie Anstrichstoffe, die Mg-organ. Verbb. oder Mg-Verbb. als Katalysator enthalten. (Mitt. chem. Forsch.-Inst. Ind. Österreichs 1. 42—44. Febr. 1947. Salzburg.)
SCHEFFELE. 6538

Je. M. Saretzki, *Über den Mechanismus der korrosiven Rissebildung bei Magnesiumlegierungen*. Grundfaktoren bei der Rissebildung sind: 1) Anod. Zonen an den Grenzen u. Gleitflächen der Kristallite; 2) adsorptive Verminderung der Festigkeit; 3) Mikroeinschnitte, deren Einfl. auf die Korrosion der Elektron-Legierung bei der Entw. dieser Mikrospalten untersucht wird. — Runde Musterstücke (Durchmesser 15 mm) wurden auf Torsion geprüft. In Ggw. von Korrosionsmitteln (0,5mol. NaCl + 0,05mol. $K_2Cr_2O_7$) zeigte die Bruchfläche eine Neigung zur Achse, die Oberfläche des Prüfstücks war mit einem Netz von Makrospalten bedeckt, die einen Winkel von 45° bildeten; ohne die korrodierende Lsg. war die Bruchfläche senkrecht zur Torsionsachse, keine Makrorisse. Zur Prüfung auf Dehnung wurden die Muster in der Lsg. auf der AMSLER-Maschine belastet, später ohne die Lsg. bis zum Abreißen ausgezogen. Mit steigender Einw.-Dauer der korrodierenden Lsg. trat erst ein Ansteigen, später Fallen der Festigkeit auf, zugleich ein Übergang von tangentialen Bruch zum Abriß. (Доклады Академии Hayk CCCP [Ber. Akad. Wiss. UdSSR] [N. S.] 58. 607—10. 1/11. 1947. Allunions-Inst. für Flugzeugmaterialien.)
v. WILPERT. 6538

C. J. Bushrod, *Beitrag zu quantitativen Folgerungen von Hanawalts Theorie über die Korrosion von Magnesium-Legierungen*. Die von HANAWALT, NELSON u. PELOUBET entwickelte Theorie, zur Erklärung des Einfl. von Spuren Fe u. anderer Verunreinigungen auf das Korrosionsverh. von Mg-Legierungen wurde auf quantitativer Basis nachgeprüft. Es wird gezeigt, daß die früher erhaltene Gleichung mit den experimentellen Ergebnissen übereinstimmt, wobei 2 Legierungen verschied. Fe-Geh. benutzt wurden. Bei näheren Verss. mit verschied. Verunreinigungen stellte sich heraus, daß die Theorie nicht richtig ist. (J. Inst. Metals 73. 567—72. Mai 1947. Bentham, Lancaster, George Angus and Co., Ltd.)
GOY. 6538

E. Zurbrügg, *Das Korrosionsverhalten des Aluminiums als Werkstoff in der chemischen Industrie*. Es werden kurz die wichtigsten Faktoren behandelt, welche für die Korrosion des Al von Bedeutung sind. Das günstige Korrosionsverh. des Al ist durch eine sehr beständige Schutzschicht aus Oxyd verursacht. Durch chem. oder elektrochem. Oxydation kann diese Schutzwirkg. noch erhöht werden. Der Einfl. von Legierungsbestandteilen u. der Einfl. der Wärmebehandlung wird erörtert. Die Angriffswirkg. von Säuren, Laugen u. Salzsgg. kann durch sogenannte Inhibitoren, wie

Wasserglas oder Na-Chromat, stark zurückgedrängt werden. Die Berührung mit edleren Metallen sowie mit Ionen wesentlich edlerer Metalle, bes. Cu, Ni, Ag, Hg u. Pb, muß vermieden werden. (Chimia [Zürich] 1. 74—76. 12/4. 1947. Neuhausen, Forschungslabor. der AIAG.)
TÖDT. 6538

Norman Hackerman und D. A. Shock, *Oberflächenschichten auf Stahl in Naturgaskondensatquellen*. Die zuerst von BACON u. BROWN (Oil Gas J. 41. [1943.] 91) beschriebene Korrosion beim Betrieb von Hochdruckkondensatbrunnen fand sich in zunehmender Menge bei Naturgasquellen. Bei ihrer Unters., auch in einem Laboratoriumsapp., ergaben sich mindestens 3 Typen von Oberflächenschichten auf Stahl, nämlich eine poröse, ziemlich fest haftende Schicht, die Veranlassung zur ernstesten Art des Angriffs gibt, eine poröse aber nur lose aufsitzende Schicht, die in großen Oberflächen leicht vom Gasstrom entfernt werden kann, u. eine nichtporöse haftende Schicht, die das Grundmetall wirksam schützt. Die Unterschiede werden mit der Ggw. eines Hemmungsstoffs in der KW-stoffphase erklärt, der den Säureangriff verzögert. (Ind. Engng. chem., ind. Edit. 39. 863—67. Juli 1947. Austin, Univ. of Texas.)
BEHRLE. 6538

W. M. Gawrilko, *Einfluß der chemischen Korrosion bei Bohrlöchern*. Rohre u. Filtereinrichtungen in Tiefbrunnen zur W.-Förderung werden durch elektr. wie auch chem. verursachte Korrosionen innerhalb der Grundwässer beeinträchtigt. Bes. gefährdet im Pumpwasser gelöstes H₂S ungeschützte Stahlrohre u. Filtersiebe sowie Körbe. Ausreichenden Schutz gegen den Angriff solcher aggressiver Wässer bringen Schutzanstriche oder die Verwendung von korrosionsbeständigem Material. (Разведка Недр [Lagerstättenforschung] 13. Nr. 6. 56—59. Nov./Dez. 1947.)
v. MICKWITZ. 6538

W. Ss. Kalman, *Zur Berechnung des kathodischen Schutzes von nichtisolierten Rohrleitungen*. Die Grundlage der Berechnung ist eine Analyse der Verteilung des in der Rohrleitung fließenden Stromes u. der Mindeststromdichte, die noch für einen Korrosionsschutz ausreicht. Dabei spielt der spezif. Widerstand des Erdbodens eine ausschlaggebende Rolle. Die Ergebnisse werden in Form eines Diagramms zusammengefaßt. (Нефтяное Хозяйство [Petroleum-Wirtsch.] 25. Nr. 5. 54—58. Mai 1947.)
REINBACH. 6538

O. Friesinger und O. Sandler, *Rostgrad — Korrosionsgrad*. Die Abschätzung des Rostgrades auf Grund der in Deutschland genormten Abstufung der Rostgrade wird meist nur ungenau möglich sein. Es wird zur Ausschaltung der Fehlerquellen eine neue Art der Korrosionsprüfung vorgeschlagen: Gereinigte u. gewogene Stahlblättchen werden mit den zu prüfenden Anstrichmitteln bestrichen, nach 8tägigem Trocknen in ein bes. Prüfgerät gebracht, hier jeweils 1—4 Tage mit einem Sprühnebel (3% Cl₂, 3% SO₄²⁻, 1% H₂O₂ (30%), Rest [Wiener] Leitungswasser) beschickt, auf ihren „Rostgrad“ nach dem einschlägigen Normenblatt geprüft, mit Bzl. vom Anstrichfilm befreit, auf ihren „Korrosionsgrad“ (verrostete Fläche) untersucht u. zur Ermittlung des Gewichtsverlustes ausgewogen. Ein Vgl. der so erhaltenen verschied. Werte zeigt, daß die Best. des Korrosionsgrades prakt. zu den gleichen Ergebnissen über die Verwendbarkeit verschied. Anstriche wie die genauen Verf. der Best. der Gewichtsabnahme führt. Die Best. des Korrosionsgrades gibt hinreichend genaue Aufschlüsse über Eignung u. Dauerhaftigkeit eines Anstriches. (Österr. Chemiker-Ztg. 48. 163—65. Juli/Aug. 1947. Wien, Städt. Prüf- u. Untersuchungsanstalt.)
WESLY. 6540

E. Schlesinger, *Eine Apparatur zur Prüfung der Beständigkeit von Werkstoffen in Benzin und anderen leicht brennbaren Agenzien*. Es wird ein Glasgerät beschrieben, das zur Prüfung von Stählen, Sintermetallen, Leder, Kunstharzen u. anderen Werkstoffen auf ihre Beständigkeit gegen Benzin u. ähnliche brennbare Fll. geeignet ist. (Österr. Chemiker-Ztg. 48. 124—25. Mai/Juni 1947. Kapfenberg, Gebr. Böhler u. Co. A.-G.)
WESLY. 6540

A. C. Scholp, B. J. Conta und C. D. Russell, *Bestimmung von Kolbenrandniederschlägen*. Zur Messung des Korrosionsverh. u. der Niederschlagsbldg. von Mineralölen in Verbrennungsmotoren dient auch die Best. der Kolbenniederschläge. Diese lassen sich in 2 Klassen einteilen, die in organ. Lösungsm. lösl., die einen hellbraunen etwas durchscheinenden Film darstellen, u. die unlösl., die ein dunkler „angebackener“ Überzug sind. Zur Best. der ersteren sind 3 Verf. angegeben, Best. des Gewichts nach Herauslösen mit Aceton, Best. der Gewichts-differenz u. Ermittlung mittels eines App. für magnet. Dickenmessungen vor u. nach Entfernung des Nd. mit einem acetonebenetzten Tuch. Für Reihenunters. von unlösl. Ndd. ist ein Verf. angegeben, das die Spannung beim Abreißen eines durchgeleiteten Stroms mißt. (Analytic. Chem. 19. 466—71. Juli 1947. Beacon, N. Y., Texas Co.)
BEHRLE. 6540

IX. Organische Industrie.

František Šorm, *Über die Entwicklungsmöglichkeiten einer organisch-chemischen Industrie in der Tschechoslowakei.* (Sborník Masarykovy Akad. Práce 21, 57—64. 1947.) STAHL. 6550

A. L. Henne, *Die Erdölnebenprodukte als Grundstoffe für die organisch-chemische Industrie.* Übersicht (Vortrag). (Ind. chim. belge 12, 35—38. April/Mai 1947. Columbus, O., Univ.) DÖHRING. 6550

A. W. Toptschijew und Ja. M. Pauschkin, *Die Bedeutung der Fluorverbindungen als Katalysatoren bei Alkylierungsreaktionen.* (Synthese von Isoparaffinen und Alkylbenzolen.) Zusammenfassender Überblick über die wichtigsten Alkylierungskatalysatoren. Bes. akt. sind mol. Verb. von BF_3 mit W. u. Phosphorsäuren, wie $\text{H}_2\text{O} \cdot \text{BF}_3$, $\text{H}_3\text{PO}_4 \cdot \text{BF}_3$ u. $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 2 \text{BF}_3$. $\text{H}_3\text{PO}_4 \cdot \text{BF}_3$ ruft eine sek. Alkylierung hervor. Bei Alkylierung von Isopentan mit Propen in Ggw. von $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 2 \text{BF}_3$ bei 20° wird ein Reaktionsgemisch mit 60% Isooctan erhalten. Bromzahl 0—2. Das Verhältnis von Olefin zu Paraffin beträgt 1:3—4. Die Alkylierung von Bzl. mit Propen bei n. Druck mit $\text{H}_3\text{PO}_4 \cdot \text{BF}_3$ ergab theoret. Ausbeute an Isopropylbenzol (Frakt. 145—155°; Octanzahl 100) D_{20}^{25} 0,8632; n_D^{20} 1,4928. (Нефтяное Хозяйство [Petroleum-Wirtsch.] 25, Nr. 6, 54—59. Juni 1947.) TROFIMOW. 6578

I. A. Mussajew und G. D. Galpern, *Platinierter Kohle bei der analytischen Hydrierung und Dehydrierung von Kohlenwasserstoffen.* Vff. beschreiben einen Pt-Katalysator, hergestellt durch Absorption einer Lsg. von $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ auf Kohle mit anschließender Red. bei $150—210^\circ$ im H_2 -Strom, der bei $50—200^\circ$ quantitativ Bzl. in Cyclohexan (I) u. umgekehrt bei $300—325^\circ$ I in Bzl. überführt. (Известия Академии Наук СССР, Отделение Технических Наук [Bull. Akad. Sci. URSS, Cl. Sci. techn.] 1947, 805—08. Inst. für fossile Brennstoffe der Akad. der Wiss. der UdSSR.) v. КУТЕРОВО. 6584

A. Ss. Nekrassow und A. A. Nagatkina, *Über die Hydrolyse von Isopropylchlorid.* Bei der Hydrolyse von Isopropylchlorid zwecks Gewinnung von Isopropylalkohol (I) mit 20% NaOH in Ggw. von Oleinsäure als Emulgator wurde als optimale Reaktions-temp. 175° gefunden. Die Ausbeute an I betrug 28% bei einer Reaktionsdauer von 570 Minuten. (Известия Академии Наук СССР, Отделение Технических Наук [Bull. Acad. Sci. URSS, Cl. Sci. techn.] 1947, 803—04. Inst. für fossile Brennstoffe der Akad. der Wiss. der UdSSR.) v. КУТЕРОВО. H 560

Roman Mečír, *Isolierung von Glutathion aus Hefen.* Die Meth. von Pirie (Biochem. J. 24, [1930.] 51) zur Isolierung von Glutathion (I) wurde erneut modifiziert. Gegenüber den Modifikationen von SCHROEDER u. Mitarbeitern (C. 1939, II, 4260) werden um 10—90% höhere Ausbeuten erhalten. — 1 kg feinst zerkleinerte Bäckerhefe (Brauerhefe, Torulopsis utilis) werden 30 Min. mit 4 Litern Aceton vermischt, filtriert; die getrocknete M. übergießt man mit 2 Liter dest. W. u. fügt der Suspension 200 g Infulsoriererde zu. Nach 30 Min. langem Rühren wird filtriert, das 1400 cm^3 -Filtrat sofort im Vakuum auf die Hälfte eingengt. Temp. darf 45° nicht überschreiten. Etwa sich abscheidendes Eiweiß wird abfiltriert u. Filtrat mit $5n\text{H}_2\text{SO}_4$ angesäuert. Man suspendiert 0,3—0,5 g zerkleinertes CuO , filtriert weißen Nd. nach 20 Min. ab, wäscht mit 100 cm^3 dest. W., durch das man N_2 oder CO_2 geleitet hat, u. suspendiert in 50 cm^3 Wasser. Durch diese Suspension läßt man 5—10 Min. H_2S durchstreichen, dann 10 Min. lang CO_2 oder N_2 u. bringt das Filtrat vom CuS im Vakuum zur Trockne. Die Restfeuchtigkeit entfernt man im Vakuum über H_2SO_4 . Die gewonnene glasige M. löst man in 10 cm^3 dest. entgastem W., fügt 5 cm^3 A. zu u. bewahrt über NaOH unter Vakuum auf. I kristallisiert über Nacht aus. Man filtriert u. wäscht mit absol. A., während aus der Mutterlauge durch Eindampfen zur Trockne u. Wiederholung der Operationen unter Verminderung der Wassermenge weiteres I isoliert wird. (Chem. Listy Vědu Průmysl 41, 41, 10/2, 1947.) H. FREYTAG. H 950

P. H. Hope und E. Esperon M., *Verteilung des Nicotins im Wasser-Petroleumgemisch.* Bei der Best. der Verteilung von Nicotin in W.-Petroleumgemischen ergab sich bei niedriger Konz. (0,1—1%) prakt. der gleiche Verteilungsgrad (0,9—1), bei höheren % geht er bis zu 2,3. Bei 1% Nicotin wurde auch der Einfl. von Säuren untersucht u. mit zunehmender Säurekonz. ein Anwachsen des Verteilungskoeff. festgestellt, bis der N im Pyrrolidinring neutralisiert war. Mit steigendem Alkaligeh. sinkt der Verteilungskoeff. u. wird bei 5 Äquivalenten NaOH im Liter prakt. = 0. Die Verhältnisse bei der Herst. von Nicotinsulfat aus alkal. Tabaklaugen durch Dest. u. Ansäuern werden diskutiert. (An. Escuela nac. Ci. biol. 4, 391—403, 15/8, 1947. Mexico, Esc. Nac. de Cienc. Biol., Labor. de Biochem.) KUNZMANN. H 3500

X. Färberei. Organische Farbstoffe.

R. Haller, *Die Färberei als wissenschaftliches Problem*. Besprochen werden die älteren Färbetheorien, die Theorie von WITT sowie neuere Färbetheorien. Im weiteren Verlauf seiner Ausführungen gibt Vf. einen Beitrag aus eigenen Verss. zur Frage der Färbevorgänge u. zwar auf Basis physikal. Kondensation. (Chimia [Zürich] 1. 77—80. 12/4. 1947. Riechen bei Basel.) P. ECKERT. 7002

H. Alan Standing, John O. Warwicker und Hector F. Willis, *Die Diffusion direkter Farbstoffe in Cellulose*. Bei dem Färben von Cellulose mit direkten Farbstoffen aus wss. Lsgg. diffundiert ein Teil des Farbstoffs in die Poren der gequollenen Cellulose u. löst sich in dem darin enthaltenen Wasser. Voraussetzung ist, daß die Poren erheblich größer sind, als die Farbstoff-Anionen. Ein anderer Teil adsorbiert sich an die Cellulose. Vff. entwickeln die Theorie mathemat. u. finden, daß sie nur zutrifft, wenn die Konz. des Elektrolyten im Bad hoch ist, daß sie hingegen völlig versagt, wenn sie niedrig ist. Vff. versuchen den Grund hierfür mathemat. zu finden. (J. Textile Inst. 38. T 335—T 349. Okt. 1947. British Cotton Industry Res. Association.) FRIEDEMANN. 7002

A. I. Awrunina und A. Ss. Frolow, *Über die Vorbereitung von Kunstseidengeweben zum Färben*. Die Gleichmäßigkeit der Anfärbung kunstseidener Gewebe hängt wesentlich vom Grad u. von der Gleichmäßigkeit der Faserquellung ab. Unterss. über die Gleichmäßigkeit der Quellung in Abhängigkeit vom Quellungsmedium, der Temp. u. der Zeitdauer führten zu dem Ergebnis, daß die Vorbehandlung mit einer Netzmittellsg. (2—3 g/Liter), mit der Lsg. einer Oleinseife (5 g/Liter) oder mit der Lsg. von calcinierter Soda (bis 1 g/Liter) bei 60° u. 40 Min. Mindestdauer am zweckmäßigsten ist. Für helle Farbtöne ist die Seifenbehandlung, für dunkle die Sodabehandlung zu empfehlen. (Текстильная Промышленность [Textil-Ind.] 7. Nr. 3. 35—36. März 1947.) SOMMER. 7016

H. E. Fierz-David, *Alte Farbstoffe und neue Textilien und neue Farbstoffe und alte Textilien*. Alizarin, das umständlich zu färben u. nicht rein weiß ätzbar ist, mußte dem Naphthol AS weichen. Cochenille ist fast verschwunden, ebenso der antike Purpur. Neue Textilien, wie die Kunstseiden, die im Vgl. zu den Naturfasern eine geringe Polymerisationszahl haben; vollsynthet. Fasern, wie Nylon und Terylene. Faserveredelung: Mercerisieren, Knitterfestmachen, Bleichen. Wolle: Chlorung u. Mottenschutzmittel (Eulan, Mitin). Neuere Farbstoffe: die Echkupfer-Farbstoffe (I. G.) u. die Cuprophe-nylfarbstoffe (GEIGY), Naphthol AS, Indigosole usw. Neues Indigo-Schnellfärbeverf. (DU PONT). Neuere Druckverf.: Pigmentdruck, der Oremadruk (CIBA), das amerikan. Aridye-Verf. u. andere. (Chimia [Zürich] 1. 194—99. 15/10. 1947. Zürich.) FRIEDEMANN. 7020

A. Frey-Wyssling, *Anisotrope Diffusion von Direktfarben in Fasern*. Zusätzlich zur Adsorption, die Direktfarben z. B. der Benzidinreihe, aus kolloiden Lsgg. durch Cellulosefasern erfahren, muß noch eine Diffusion innerhalb der Faser treten. Es wird gezeigt, daß hierbei die Freisetzung der schon adsorbierten Farbstoffmoll. durch neu eintretende Moll. erfolgt, die nun um einen gewissen Abstand nach dem Innern weiterwandern, um dort erneut adsorbiert zu werden. Dabei können diese Benzidinmoll. nur perpendikular, nicht parallel zur Faserachse diffundieren. Bei kationakt. Farbstoffen wie Gentianviolett konnte der geschilderte Vorgang einer anisotropen Diffusion nicht erreicht werden. Die Verss. wurden in der Weise durchgeführt, daß die Fasern in einem hydrophoben Medium (Canadabalsam) eingebettet wurden; die Fasern erlauben nun an ihren Enden den Zutritt der Farblösungen. AgNO₃ dringt ein u. verursacht eine charakteristische Färbung der Faser durch Red. zu Ag. (J. Polymer Sci. 2. 314—17. Juni 1947. Zürich, Eidgen. Techn. Hochsch., Labor. Pflanz. Physiol.) WITTELSBACH. 7020

W. G. Abozin, *Über die Wechselwirkung von Wolle und Baumwolle mit dem Natriumsalz von Indigoweiß beim Küpenfärben*. In der gebräuchlichen Indigohydrosulfitküpe ist durch potentiometr. Analyse schnell u. genau die Konz. des freien NaOH, der an Sulfid u. Indigoweiß (I) gebundenen Na-Ionen, der gesamten Na-Ionen u. somit auch die vom Fasergut gebundenen (I) u. adsorbierte NaOH-Menge bestimmbar. Letztere ist vom p_H der Küpe abhängig u. besteht aus einem fest haftenden u. einem wechselnden leicht auswaschbaren Anteil. Die Best. der von der Faser adsorbierten NaOH-Menge wird dadurch erschwert. Bei Pufferung durch Zusatz von Na₂HPO₄ wird das p_H u. die adsorbierte NaOH-Menge um einen für das Wollfärben günstigen Betrag erniedrigt. Nach Aufnahme einer bestimmten NaOH-Menge durch die Faser stellt sich ein während des Färbens konstant bleibendes Gleichgewicht zwischen in der Küpe befindlichem u. von der Faser adsorbiertem NaOH ein. Vf. empfiehlt daher eine 1std. Wollvorbehandlung in der gepufferten Küpe ohne I. Durch die Küpenanalyse wird bestätigt (vgl. PORAI-KOSCHTJ u. Mitarbeiter [1934.]), daß auf Wolle nur das Anion von I aufzieht, auf Baumwolle dagegen (sehr wenig) I als Salz; hier wirkt I somit etwas substantiv. Wäh-

rend der Titration der Küpe mit HCl scheidet sich das saure Salz des Leukoindigos aus. Die gleichzeitig eintretende Erhöhung des p_H -Wertes kann verschieden erklärt werden: Entweder durch Verringerung der H-Ionen-Konz. infolge der Ausscheidung des sauren Salzes, oder es erfolgt eine partielle Umlagerung des sauren Salzes aus der Enol- in die Ketoform. Bei den Titrationen wurden eine Glas- u. eine Kalomelelektrode verwendet. (Журнал Общей Химии [J. allg. Chem.] 17(79). 1876—87. Okt. 1947. Leningrad, Technol. Inst., Labor. für Farbstoffe.)

SCHMIDT-JOHANSEN. 7020

N. P. Batzyn, R. A. Kotik und Ss. P. Miklaschewski, *Photomechanische Gravierung von Walzen für Baumwolldrucke*. Die besten Ergebnisse wurden bei Anwendung von chromiertem Leim als farbmpfindlicher Schicht mit nachfolgender Zwischenlage auf gelbbrauner Färbung erhalten. Das Abbeizen geschah sowohl mit wss. wie mit alkoh. $FeCl_3$ -Lösung. (Текстильная Промышленность [Textil-Ind.] 7. Nr. 3. 29—32. 1947.)

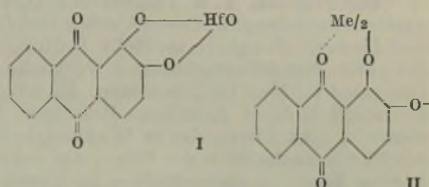
E. FÖRSTER. 7022

W. H. Brunner, *Moderne Synthesen von Thioindigo farbstoffen*. Kurze Beschreibung der Synthesen von Indanthrenbrillantrosa R u. BBL, Diäthoxythioindigo, Indanthrenviolett RRN u. a. (Österr. Chemiker-Ztg. 48. 177—80. Sept.-Okt. 1947. Innsbruck.)

L. LORENZ. 7066

Herman A. Liebhaftsky und Earl H. Winslow, *Eine spektrophotometrische Untersuchung der Hafniumalizarinlacks*. Die Spektren von Hafniumalizarinlacks im Gebiet von 4000—7000 Å werden bei wechselnden Hf- u. Alizarinkonz. untersucht. Der Lack

erweist sich als definierte chem. Verb. im mol. Verhältnis 1 : 1. Zur Lackbildg. werden die Partner meistens nicht vollständig verbraucht. Der Hf-Alizarinlack ist, im Gegensatz z. B. zum Fe^{+++} -Lack, stabil gegen H^+ (Ausnahme: Schwefelsäure). Daraus wird auf Struktur I geschlossen im Gegensatz zu II bei den anderen Metallverbindungen. (J. Amer. chem. Soc. 69. 1130—34. Mai 1947. Schenectady, N. Y., General Electric Co., Res. Labor.)



Magdalena R. Alde, Francisco Agcaoili und Rosa J.-Cochico, *Jatropha curcas Linn. (Tuba) als eine Quelle natürlicher Farbe*. Die färbenden Bestandteile der Blätter u. Stengel wurde mit kochendem W. extrahiert u. zur Sirupkonsistenz bzw. Trockne eingedampft. Mit den Extrakten wurde Baumwollgarn nach verschied. Methoden gefärbt u. die Eigg. des gefärbten Garnes festgestellt. Die Ergebnisse waren zufriedenstellend. (Philippine J. Sci. 77. 55—60. Mai 1947. Manila, Bureau of Sci.) v. GIZYCKI. 7082

W. A. Alexander, *Eine Farbreaktion bestimmter Azofarbstoffklassen mit Kupfer*. Verd. wss. Lsgg. (bis 0,05 %) einiger sulfonierter, vom α - oder β -Naphthol abgeleiteter Azofarbstoffe geben auf Zusatz verd., schwach saurer Cu-Salzlsgg. (10^{-3} — 10^{-4} mol) bei p_H 8,5 (Abstumpfen mit Na-Acetat) einen charakterist. Farbumschlag, der als empfindlicher Nachweis für Cu-Ionen dienen kann. Von Anionen stört CN^- auch in geringen Konz., Phosphate u. Silikate bei Konz. $> 10^{-3}$ molar. Von Kationen gab nur Ni eine ähnliche, aber weniger empfindliche Reaktion. Andererseits sind für das Auftreten des Farbumschlages gewisse Struktureigentümlichkeiten bei dem Azofarbstoff notwendig, so daß die Rk. auch zu dessen Klassifizierung verwendet werden kann. Die Prüfung einer größeren Anzahl von Azofarbstoffen (tabellar. Zusammenstellung s. Orig.) ergab, daß die α -Naphtholderiv. die Azogruppe in 2-Stellung u. Sulfonatgruppen in 4- u. (oder) 5-Stellung u. die β -Naphtholderiv. die Azogruppe in 1-, die Sulfonatgruppen in 3- u. 6-Stellung enthalten, wenn sie die Farbkr. geben. Die 8-Stellung kann durch Sulfonat oder Hydroxyl besetzt sein; die übrigen substituierbaren Stellen scheinen geringeren Einfl. zu haben. Die β -Naphtholderiv. sind sehr viel empfindlicher als die α -Naphtholderivate. In den meisten Fällen erfolgt der Farbumschlag von rot nach gelbbraun. Gegen die Auffassung, daß die Farbkr. durch Komplexbldg. verursacht wird, spricht die Tatsache, daß Azofarbstoffe mit bekannten Cu-Komplexen die Rk. nicht geben u. daß entsprechend verd. Lsgg. von Cu-Komplexen reaktiver Azofarbstoffe viel tiefer gefärbt sind, als die Lsgg. der Farbstoffe nach Zusatz von Cu-Salzlösung. Außerdem geben in o-Stellung zur Azogruppe mit $COOH$ oder NH_2 substituierte Farbstoffe, die ebenfalls Cu-Komplexe bilden, die Farbkr. nicht. (Analyst 72. 56—60. Febr. 1947. Glasgow, Roy. Techn. Coll.)

MANTHEY. 7086

XI_a. Farben. Anstriche. Lacke. Naturharze.

D. Cannegieter, *Die Polymerisation der trocknenden Öle und der Einfluß von SO_2 auf diesen Vorgang*. Der Viscositätsanstieg bei der Leinölstandöl-Bldg. verläuft nach

der Gleichung $\log n_{t_2} - \log n_{t_1} = K \cdot (t_2 - t_1)$ (n_1 u. n_2 Viscositäten bei den Erhitzungszeiten t_1 u. t_2 in Min., K Polymerisationskonstante). Zwischen der Standölbldg. bei Leinöl u. Holzöl besteht kein grundsätzlicher therm. Unterschied; der prakt. Unterschied wird auf die verschied. K -Werte u. die Anfangsviscositäten zurückgeführt. Die Polymerisationswärme Q kann aus den K -Werten für ein Öl aus der Gleichung $\log K_2 - \log K_1 = Q/R \cdot (1/T_1 - 1/T_2)$ (K_1 u. K_2 Polymerisationskonstanten bei den absol. Temp. T_1 u. T_2) berechnet werden. Q hat für alle Öle etwa den gleichen Wert. Wahrscheinlich ist die Standölbldg. auf eine DIELS-ALDER-Rk. zurückzuführen. Die K -Werte bei langsam polymerisierenden Ölen können durch Durchleitung von SO_2 gesteigert werden, welches Gas offenbar den Übergang der Doppelbindungen in konjugierte Stellungen katalysiert. (Chem. Peintures 10. 75—81. März 1947.) WILBORN. 7096

Om Prakash, T. R. Sharma und D. Y. Athawale, Dehydratation von Ricinusöl und dessen Anwendung in Anstrichfarben und Lacken. 1. Mitt. Dehydratation von Ricinusöl. Dehydratation von Ricinusöl mit H_2SO_4 , Na-Bisulfat, K-Bisulfat, Pb-Ricinoleat, Zn-Ricinoleat u. Cu-Sulfat bei 250—260°. Die Ungesättigtheit des Endprod. wurden beurteilt nach JZ. (HANUS), Acetylz., A.-Löslichkeit. Resultate: Beste Wrkg. hat 1% Na-Bisulfat bei $250 \pm 5^\circ$ in CO_2 -Atmosphäre. Reaktionsdauer etwa 90 Minuten. — 31 Literaturzitate. (Ind. News Edit. J. Indian chem. Soc. 10. 89—100. 1947. Kanpore, H. B. Technol. Inst., Oil Res. Labor.) SCHEIFELE. 7096

Om Prakash, T. R. Sharma und D. Y. Athawale, Dehydratation von Ricinusöl und dessen Anwendung in Anstrichfarben und Lacken. 2. Mitt. Anwendung in Anstrichfarben und Lacken. (1. vgl. vorst. Ref.) Prüfung von dehydratisiertem Ricinusöl auf Trockenfähigkeit, Standölverkochung u. Verkochung mit Harzen zu Lacken. Sikkativierung des Öles mit Pb-, Mn-, Co-Linoleaten. Lackkombination mit Kopalen, Harzester, Kalkharz sowie mit Holz- u. Leinölen. Resultate: Dehydratisiertes Ricinusöl ist als Lacköl geeignet u. gibt Filme, die in W.-Festigkeit dem Holzöl etwas nachstehen. Störend ist häufig ein Nachkleben der Filme, das durch Mischung mit Leinöl (bis zu 50%) beseitigt werden kann. Kopale dürften in Kombination mit dehydratisiertem Ricinusöl die besten Lacke ergeben. (Ind. News Edit. J. Indian chem. Soc. 10. 101—106. 1947.) SCHEIFELE. 7096

W. Zysskowski, Zur Frage der technologischen Synthese filmbildender Ätherderivate bei der Oxydation von Petroleum bei hoher Temperatur. Auf Grund des Studiums einer Reihe von homologen Katalysen entwickelt Vf. eine techn. Anlage für die Oxydation von Petroleum bei 160—170°. An Hand eines Schemas wird der Prozeß erläutert u. auf die eventuell auftretenden Schwierigkeiten hingewiesen. Die erhaltenen Prodd. können als Austauschstoffe für trocknende pflanzliche Öle dienen. (Журнал Прикладной Химии [J. appl. Chem.] 20. 277—82. 1947.) ТРОФИМОВ. 7096

J. F. H. van Eijnsbergen, Umrechnungs-Nomogramme für amerikanische Firnischkochzahlen. Je 1 Nomogramm gibt die Beziehung zwischen °F u. °C (150 — 350° C) u. zwischen „gallon-length“ (= Verhältnis Öl:Harz in amerikan. Gallonen je 100%) u. kg Harz je 100 kg Öl an. (Chem. pharmac. Technik 3. 41—42. 15/10. 1947. N. V. Chem. Industrie „Synres“ Lak en Verfechn. Ontwikkelingslabor.) WESLY. 7106

—, **Umrechnungsnomogramme.** (Vgl. vorst. Ref.) Von mehreren Seiten wird das zur Umrechnung der Harz-Öl-Mischung bestimmte Nomogramm bemängelt. Statt der Beziehung „kg Harz je 100 kg Öl“ sollte die gebräuchliche, umgekehrte Beziehung „kg Öl je 100 kg Harz“ gewählt werden. Ein entsprechendes Nomogramm wird angegeben. (Chem. pharmac. Technik 3. 104. 30/11. 1947.) WESLY. 7106

A. W. Pamfilow und Je. G. Iwantschewa, Umwandlungen von Farbfilmen. 1. Mitt. Mechanische Eigenschaften pigmentierter Ölfilme. Untersucht wurden Filme aus Leinölfirnis bei Raumtemp., 70° u. unter atmosphär. Bedingungen bei Zusatz von Cr_2O_3 , ZnO , Fe_2O_3 , Pb_2O_4 , PbO , Bleiweiß u. TiO_2 auf Zerreißfestigkeit in kg/mm^2 u. Elastizität. Es zeigte sich, daß durch die Pigmentierung die mechan. Festigkeit der Filme wesentlich erhöht wird. Die herrschende Ansicht, wonach die Rk. zwischen Pigment u. Bindemittel unter Bldg. von Linoleaten die mechan. Festigkeit erhöht, ist nicht ganz richtig. Es tritt eine rasche zeitliche Verschlechterung, bes. bei atmosphär. Bedingungen, ein, so daß mechan. Festigkeit u. Elastizität nach kurzer Zeit schlechte Werte aufweisen. Am raschesten geschieht dies in Ggw. von ZnO u. Pb -Oxyden. (Журнал Прикладной Химии [J. appl. Chem.] 20. 676—84. Juli 1947. Gorki, Ind.-Inst., Labor. für Lackfarben.) E. FÖRSTER. 7106

D. R. Wiggam, Entwicklungstendenzen bei Schutzanstrichen. Da in USA die Herst. von Alkydharzen wegen Verknappung an Phthalsäure behindert ist, wendet sich Nitrocelluloselacken wieder die Aufmerksamkeit zu. Erhöhung des Festkörpergehalt. durch Abbau der Nitrocellulose (I) (Lacke ausreichender Haltbarkeit mit I 35 eP), Verwendung starker Löser, Erhöhung des Zusatzes an Harzen (nichttrocknendes Alkydharz,

für außenbeständige Metallacke ca. 1—3 Alkydharz auf I), I-Streichlacke von Viscosität 175 eP (50—60 Fordbecher No. 4), hohem Geh. an Nichtlösern zur Vermeidung des Hochziehens, guter Verlauffähigkeit bei 90 Min. Trockenzeit; geeignete Löser: Methylcarbitol, Methylamylacetat, Octylacetat, Trimethylcyclohexanon. Verdünner: Troluol, Terpentinöl, Varsol. I-Papierlacke für Walzenauftrag auf Basis von I $\frac{1}{2}$ Sek., 18—23 eP, 5—6 Sekunden. Für Überzug von Leder, Papier, Textilien dienen I-Emulsionen, Lack-W-Phase etwa 2,5:1, typ. Formel: (a) Lackphase: RS-I-Butanol (65:35) 34,6%, rohes Ricinusöl 22,5, Xylol 20, Methylisobutylketon 22,9; (b) W-Phase: dest. W. 88,3%, Aceton 10, Duponol ME 0,5, sulfoniertes Ricinusöl 1, Methylcellulose CMC hochviscos 0,2. Alkalifeste, kältebeständige, elektr. isolierende Äthylcelluloselacke (II-Lacke) dienen als Kabelacke, Verschlusslacke für Papier, Linoleumlacke, Druckfarben für Textilien u. Vielfarbenrucke, Flugzeuglacke, Holz-Porenfüller. Typ. II-Lackfarbe: II N-22 6,4%, Aroclor 5460 6,4, TiO₂ 4,2, Menthylphenol 0,06, Toluol 67, Äthanol 16; typ. II-Möbellack: II G-14 9,8%, Superbeckacit 1001 9,8, rohes Ricinusöl 1,3, Diamylphthalat 0,8, Toluol 16,3, Äthanol 62. Für Papierauftrag bei 160—175° dient ein Prod. aus II N-14 20, Carnaubawachs 6, Fractol A6, Opalwachs 15, Paraffin 50° 8, Cellolyn 102 45, Menthylphenol 1, Dibutylxalat 1. Ein ähnliches Material zum Schutz blanker Maschinenteile (Plastic Peel): II 25, Ricinusöl 10, Lopor 62, Paraffin 3, Menthylphenol 1. Na-Salz der Carboxymethylcellulose (CMC) dient bes. als Stabilisator für Öl-in-W-Emulsionen, Acetylcellulose (AC) kommt zur Anwendung in bei 60—80° fl. werdendem Gel-Lack für Walzen- oder Tauchauftrag der Zus.: AC PL-1 16,7, Santicizer M-17 13,3, Äthanol 58, dest. W. 12. Auch läßt sich AC mit u. ohne Wachszusatz auf Farben-Entfernungsmittel verarbeiten. Chlorparaffin dient als feuerhemmendes Imprägniermittel, Weichmacher für Vinyl-Kunststoffe sowie zusammen mit fetten Ölen in Außenanstrichfarben vom Typus: Leinöl 40%, Cl-Paraffin 20, ZnO 10, TiO₂ 20, Kreide 10. (Paint Ind. Mag. 62. 339—50. Okt. 1947. Wilmington, Del., Hercules Powder Co.)

SCHEIFELE 7106

J. E. O. Mayne, *Die Anwendung metallischer Pigmente in Korrosionsschutzanstrichen.*

Ein Metall-Pigment gewährt kathod. Schutz, wenn es unedler als Fe u. in metall. Kontakt mit Fe ist. Solches anod. Pigment schützt Fe auch an Rissen u. Fehlstellen des Anstrichs. Al, Mg, Zn sind unedler als Fe, Cu ist edler, Sn u. Pb sind im Potential von Fe nur wenig verschieden. Zur Prüfung auf metall. Kontakt zwischen den trockenen Me-Teilchen wurden Al, Mg u. Zn-Pulver zu Tabletten gepreßt u. deren elektr. Leitfähigkeit mittels Avometer bestimmt. Zn-Staub u. Mg-Pulver erwiesen sich als guter Leiter (10—50 Ohm Widerstand), Al-Pulver zeigte wahrscheinlich durch Oxydfilmbldg. Widerstände von über 100 000 Ohm. Zur Prüfung auf metall. Kontakt im Anstrichfilm wurden die Me-Pulver mit Polystyrolack (20% Nichtfl.) gemischt u. Leitfähigkeit sowie Elektrodenpotential der trockenen Farbfilme ermittelt. Messung der Leitfähigkeit mit zwei gegeneinander isolierten Weichstahlblöcken, deren gemeinsame Oberfläche durch den Farbfilm verbunden wurde. Während Al-Farbfilm (91—90% Al) u. Mg-Film (91% Mg) keine Leitfähigkeit zeigten, ergab Zn-Farbfilm (90% Zn) Stromstärken von 34—53 Mikroampere. Zur Potentialmessung wurden die mit Kratzmarken versehenen, 24 Std. getrockneten Farbfilme auf Stahlblech in Seewasser getaucht u. mit Ventilpotentiometer gegen eine gesättigte Calomel-Elektrode in Zeitabständen untersucht. Al u. Mg zeigten sich im Farbfilm edler, Zn unedler als Fe u. schützten die Ritzstellen noch nach 3 Monaten. Zn-Staubfarben gewähren demnach Fe unter gewissen Bedingungen einen wirksamen kathod. Schutz. (J. Soc. chem. Ind. 66. 93—95. März 1947. Cambridge, Dep. of Metallurgy, Corrosion, Res. Section.)

SCHEIFELE 7106

J. F. H. van Eijnsbergen, *Neuere Fortschritte auf dem Gebiete der Grundfarben für Metalle.* Betrachtungen über die Anforderungen an Grundanstriche u. den heutigen Stand ihrer Erfüllung. (Chim. Peintures 10. 265—70. Sept. 1947. 304—07. Okt. 1947.)

WILBORN 7106

J. F. H. van Eijnsbergen, *Neuzeitliche Metallgrundierungen.* (Vgl. vorst. Ref.) Übersicht über die an Metallgrundierungen zu stellenden Anforderungen: Sie müssen sein: einfach auftragbar, haftend an Untergrund u. Deckschicht, dicht, dehnbar, rostverhindernd, wasserfest, witterungsbeständig, schnell trocknend u. durchhärtend, überstreichbar mit Deckfarben, gesundheitsunschädlich, in nassem Zustand aufnahmefähig für Spuren Fett u. (oder) W. u. dürfen nicht eindicken, gelatinieren, einsinken oder in anderer Weise an Verarbeitbarkeit verlieren. (Chem. pharmac. Technik 2. 105—07. 15/1. 117—18. 30/1. 133. 15/2. 143—44. 28/2. 1947. Haarlem, Chem.-Techn. Adviesbureau Dr. J. Rinse en W. Dorst.)

WESLY 7106

H. Masselle, *Zur Korrosion, Verschmutzung und Erhaltung der Schiffsböden.* Zusammenfassender Bericht über die Erfahrungen mit anwuchsverhindernden Unterwasserfarben für Kriegs- u. Handelsschiffe; Beispiele aus der Praxis der Schifffahrt über

Verluste an Fahrtgeschwindigkeit u. Mehrverbrauch an Brennstoff infolge biolog. Verschmutzung der Schiffsböden (Bewuchs). Die Zus. von 2 Typen Unterwasserfarben der franz. Marine ist angegeben; sie enthalten als anwuchsverhindernde Gifte Hg- u. Cu-Verbb. (antifouling). Für den Korrosionsschutz mittels Metallüberzügen kommt prakt. nur die Verzinkung in Frage. Für die Heckteile, Ruder, Schiffsschrauben usw. wird elektrolyt. Korrosionsschutz durch Zinkplatten erreicht. Prüfverf. für Unterwasserfarben u. Verarbeitung einschließlich Vorbehandlung der Bleche. (Peintures, Pigments. Vernis 23. 231—35. Aug. 1947.) TOBLDTE. 7106

Maurice Dérivé, *Einige Resultate über die Infrarottrocknung.* Die Trocknungszeiten u. -temp. sind für die älteren Trocknungs-Verf. u. für die Infrarottrocknung für verschied. Lacksorten u. verschied. Anwendungsgebiete in Tabellen gegenübergestellt. Die Trockendauer wird bei an der Luft trocknenden Lacken durch Infrarotbehandlung auf etwa $\frac{1}{30}$, bei Emaillelacken auf etwa $\frac{1}{10}$ der sonst erforderlichen Zeit reduziert. (Chim. Peintures 10. 355—56. Nov. 1947.) SYDOW. 7106

Maurice Dérivé, *Lackrocknung durch Infrarotstrahlung.* (Vgl. C. 1949. I. 626.) Wrkg. der IR-Strahlung im Anstrich. Optimale Strahlung zwischen 10 000 u. 20 000, bes. zwischen 12 000 u. 16 000 Å. Anforderungen an die Lampen. Histor. Entw. der IR-Strahlung. Verh. der verschied. Lacke. (Chim. Peintures 10. 72—74. März 1947. 98—102. April 1947.) WILBORN. 7106

Maurice Dérivé, *Polymerisation von Lacken auf Basis hitzehärtender Harze durch Infrarot.* (Vgl. C. 1949. I. 1049.) Vf. zeigt, daß der Endpunkt der Aushärtung von Resolharzlacken durch die Fluoreszenz unter der Analysenquarzlampe erkannt werden kann. (Chim. Peintures 10. 320—23. Okt. 1947.) WILBORN. 7106

Sadhan Basu, *Diffusion und Achsenverhältnis von Schellack und dessen Bestandteilen.* Die viscosimetr. ermittelten Werte für das Achsenverhältnis von Schellack, hartem u. weichem Schellackharz entsprechen gut denjenigen, die bei Diffusionsmessungen gefunden werden. Die Dimensionen der Schellackpartikeln wurden für gestreckte Sphäroide ermittelt (a) große Achse, b) kleine Achse) Weichharz zu a) 44,80, b) 6,74; Hartharz a) 91,92, b) 7,86; entwachster Schellack a) 68,05, b) 6,61 A. E. (J. Indian chem. Soc. 24. 263—67. Juli 1947 Indian Lac Res. Inst., Bull. Nr. 70. 263—67. 1947. Namkum, Ranchin, Indian Lac Res. Inst.) SCHEIFELE. 7140

Milos Mladenovic, *Über die Harzsäuren aus Manila-Elemiharz.* Übersicht unter bes. Berücksichtigung der Arbeiten des Vf. u. von Ruzicka. — 27 Literaturangaben. (Гласник Хемиског Друштва, Јубиларији Број 1897—1947 [Bull. Soc. chim. Belgrade, Nr. jubilaire 1897—1947]; 169—83. Belgrad, Inst. für pharmaz. Chemie.) LEBTAG. 7140

G. A. Vassiliev, *Die trockene Destillation von Harzölen in Gegenwart von Aluminiumchlorid.* Die physikal.-chem. Unters. (RAMAN-Spektr.) der bei der trockenen Dest. von Harzölen in Ggw. von AlCl₃ erhaltenen Fraktionen zeigt, daß diese aus Paraffin-, Naphthen- u. aromat. KW-stoffen bestehen. Die Ergebnisse werden mit denen verglichen, die man mit Terpentinöl, Erdöl u. Kolophonium in der Gasphase erhält. Die sich bei der trockenen Dest. abspielenden Rkk. sind im wesentlichen gleichzeitig verlaufende Dehydrierungs- u. Hydrierungsvorgänge. Die trockene Dest. wird erklärt durch die Bldg. der hypothet. freien Radikale = CH₂ u. ≡ CH u. deren unverzüglich erfolgende Polymerisation unter Entstehung von leichteren u. H-reicheren KW-stoffen. Theorie u. prakt. Ergebnisse stimmen gut miteinander überein. (Bull. Soc. chim. France, Mém. [5] 14. 657—64. Juli/Aug. 1947.) WESLY. 7150

H. K. Sondhi, Bharat Bhushan, K. C. Gulati und M. L. Joshi, *Untersuchungen über indisches Terpentiniöl.* 4. Mitt. *Darstellung von p-Cymol.* 2. Mitt. (Vgl. C. 1946. II. 315.) Spaltung des Cyclopropanring der Carene gelingt bei 500° mit teilweise dehydratisiertem Gips als Katalysator. Das Pyrolysat besteht hauptsächlich aus Monocyclenen. (Ind. News Edit. J. Indian chem. Soc. 10. 17—23. 1947. Lahore, F. C. Coll., Techn. Chim. Labor.) SCHEIFELE. 7150

H. K. Sondhi, Bharat Bhushan, K. C. Gulati und M. L. Joshi, *Untersuchungen über indisches Terpentiniöl.* 5. Mitt. *Darstellung von reinem p-Cymol und p-Menthan.* (4. vgl. vorst. Ref.) Rohes Terpeneol wird bei 500 ± 15° über teilweise entwässertem Gips der Pyrolyse unterworfen, ähnlich wie bei der Spaltung von Carenen. Dehydratation u. Dehydrierung des Terpeneols erfolgen gleichzeitig. Bei Behandlung des Pyrolyseprod. mit konz. H₂SO₄ in der Kälte fällt reines p-Cymol an. Hydrierung des rohen p-Cymols in der Dampfphase über feinverteiltens Ni liefert reines p-Menthan. (Ind. News Edit. J. Indian chem. Soc. 10. 24—28. 1947.) SCHEIFELE. 7150

V. Čupr und J. Šimáček, *Elektrochemische Prüfung der als Antikorrosionsanstriche verwendeten Öle.* Eine einfache u. schnelle Prüfung wurde entwickelt, die auf der Mes-

sung der durch die Hygroskopizität verursachten Leitfähigkeitsänderungen der untersuchten Ölschichten beruht. Die galvan. Kette wurde aus Fe- u. C-Elektroden gebildet u. als Elektrolyt diente ein gehärtetes Filterpapier, das mit geprüfem Öl getränkt wurde u. 10 cm hoch über einem Wasserspiegel befestigt wurde. Die Leitfähigkeitsänderungen wurden in Abhängigkeit von der Zeit mit Hilfe eines Lampenvoltmeters gemessen. Die Brauchbarkeit der Meth. wurde an 9 verschied. Ölproben ermittelt. (Chem. Listy Vědu Průmysl 41. 178—82. Aug. 1947. Brno, Masarykova univ., pfiřodovéd. fak., Ústav theoret. a fys. chem.) J. HORÁČEK/Prag. 7158

W. Kopaczewski und G. Dupont, Beitrag zur Untersuchung der Euphorbiaceen-Harze. 1. Mitt. *Extraktion und Geschichtliches*. Übersicht über die untersuchten Euphorbiaceen u. ihre Latexpromuktion (zwischen 2000 u. 500 g pro Baum u. Jahr) u. die Zus. der wesentlichen Latex-Sorten (allg. 60—70% W. + Kautschuk, Harze, Proteide, Zucker, Gummi u. Mineralstoffe). Die Verhältniszahlen der Inhaltstoffe wechseln stark mit Varietät u. Ernte. In vielen Fällen wird das Latexgel (Trockensubstanz ca. 32,9—33,4%) durch Pilze umgebildet u. aus einer zunächst bröckeligen Substanz in eine schwammartige elast. M. umgebildet, welche zu ca. 68,5% aus acetone-lösl. Harzen besteht. — Die Unters. der Euphorbiaceenharze ist, nach der angeführten Literatur beurteilt, nicht sehr weit fortgeschritten. Einige neuere Arbeiten beschäftigen sich mit *Triterpenalkoholen*, wie z. B. *Amyrinen*. (Bull. Soc. chim. France, Mém. [5] 14. 909—11. Sept./Okt. 1947.) BASFELD. 7160

G. Dupont, W. Kopaczewski und Brodski, Beitrag zur Untersuchung der Euphorbiaceen-Harze. 2. Mitt. *Latex der Euphorbia resinifera*. (1. vgl. vorst. Ref.) Während mit Hilfe der Kristallisations-Meth. lediglich das Vorhandensein von 2 alkoh. Harzkomponenten nachgewiesen werden konnte, ließen sich diese chromatograph. als α - u. β -Euphol identifizieren. Die α -Konstituente entspricht dem von NEWBOLD u. SPRING aus einer nicht näher beschriebenen Euphorbiacee extrahierten Euphol, während die β -Konstituente sich hinsichtlich ihrer physikal. Daten von dem durch die genannten Vff. als 2. Alkohol extrahierten Euphorbol wesentlich unterscheidet, woraus geschlossen wird, daß es sich bei der von NEWBOLD u. SPRING verarbeiteten Euphorbiacee um eine andere Varietät gehandelt hat. — Die chromatograph. Analyse ergibt für α - u. β -Euphol etwas weniger C-Geh. als der Zus. C₃₀H₅₀O entspricht. Die Analysen würden eher auf C₂₉ oder C₂₈ hindeuten, während jedoch die Analyse des Acetats sowie einiger anderer Deriv. eindeutig für C₃₀H₅₀O spricht. Die beiden Alkohole machen 71,7% des Gesamtharzes aus, der Rest besteht aus dem chem. noch nicht aufgeklärten *Resen*. (Bull. Soc. chim. France, Mém. [5] 14. 1068—71. Nov./Dez. 1947.) BASFELD. 7160

Georges Dupont und Marc Julia, Beitrag zur Untersuchung der Euphorbiaceen-Harze. 3. Mitt. *Harz der Euphorbia balsamifera*. (2. vgl. vorst. Ref.; vgl. auch C. 1948. II. 541.) Der Latex von Euphorbia balsamifera (8 m Höhe) enthält 83,6% Harze neben 11,8 kautschukartigen u. 4,5 hydrolysierbaren Bestandteilen. Nach Verseifen des Harzes zur Zerstörung der Ester wurde chromatograph. ein schön krist. Körper nachgewiesen, der sowohl mittels direkter Kristallisation des Prod. in Methanol als auch mittels eines Acetylierungsprod. im Bz.-A.-Gemisch erzielt werden konnte. Er stellt den Hauptbestandteil des Harzes dar u. ist ein Alkohol mit der Summenformel C₃₀H₅₀O; F. 175°. Er unterscheidet sich weitgehend von den Euphollen der Euphorbia resinifera. Seine physikal. Konstanten weisen eine bemerkenswerte Ähnlichkeit mit „*Germanicol*“ auf, einem kugelförmig von SIMPSON (C. 1946. II. 1798) aus *Lactarium germanicum* extrahierten Alkohol. (Bull. Soc. chim. France, Mém. [5] 14. 1071—73. Nov./Dez. 1947.) BASFELD. 7160

XIb. Plaste (Kunstharze. Plastische Massen).

L. A. Bushell, Grundlagen der Kunststoffindustrie. Die Chemie der Kunststoffe. Kurze Angaben über die Kunststoffindustrie mit einigen histor. Daten, Anwendungsmöglichkeiten u. einigen statist. Zahlen über den Verbrauch in den Vereinigten Staaten. — Übersicht über den Chemismus bei der Bldg. von Kunststoffen u. Kunstharzen des Phenolformaldehydtyps, der Polymerisationsharze des Vinylchloridtyps u. der Kunststoffe auf der Basis von Cellulosederivaten. (South African ind. Chemist 1. 12—13. Sept. 35—37. Okt. 1947. Johannesburg.) WEISE. 7170

Francisco García Estartú, Kautschuk oder plastische Massen? Der Zusammenhang zwischen den Eigg. plast. Massen u. den Dimensionen, in denen sich ein Makromol. aufbaut, wird erörtert; auch bei linearen Strukturen kann Härbarkeit auftreten — verursacht durch Bindungskräfte zwischen den Makromoll. — gleichviel ob sie langgestreckt oder kugelförmig sind, so bei o-Kresylresol, das seiner Struktur nach (Besetzung einer akt. Stellung) lineare Polykondensationsprodd. bilden müßte, aber erhärtet. Bei

Kautschuk u. seinen Derivv. sind durch ihre Struktur u. die techn. Eingriffe verschied. Grade der Verkettung möglich, so daß Prodd. mit verschied. Eigg. resultieren, die an Stelle von Kunststoffen verwendet werden können. (Afinidad [3] 24. 245—48. Nov./Dez. 1947. Iso-Vitrificados E. Vilaseca.)
v. DECHEND. 7170

P. Bourgois, *Einige Neuheiten und Verbesserungen im Gebrauch der plastischen Massen*. Hinweis auf die Verwendung von Kunststoffen, denen Düngemittel inverteilt werden u. die durch langsame Zers. die künstliche Düngung von trop. Böden ermöglichen. Die Verwendung synthet. Harze zur Herst. einwandfreier Verbb. zwischen Metallen, keram. MM. u. Kunststoffen u. Verarbeitungs- u. Anwendungsformen von *Bakelit*, *Polyäthylen*, *Plexiglas* u. *Polyvinylchlorid* werden besprochen. (Ind. chim. belge 12. 128—32. Aug./Sept. 1947. Zuen, Manufacture Lacollonge.)
ILLNER. 7170

Caron, M. Millot und L. Jacqué, *Anwendung der Dilatometrie auf die Untersuchung hitzehärtbarer Harze und davon abgeleiteter Produkte*. Vff. bringen, zunächst ohne Deutung der Phänomene, in Tabellen- u. Kurvenform Meßergebnisse, die sie mittels des Differential-Dilatometers von CHEVÉNAUD an normierten Proben von Kunstharzen, Preßmassen (in Form kalt gepreßter Tabletten von 6 mm Durchmesser u. 25 mm Länge, zylindr.) u. Preßteilen (Probesschnitte von 3 mm quadrat. Querschnitt u. 50 mm Länge) festgestellt haben. Danach zeigen Kunstharze nach anfänglicher Streckung bei einer charakterist. Temp. (*point de chute*, *point de ramollissement*, Abfall- oder Erweichungspunkt) ein scharf ausgeprägtes Anhalten u. Absinken der Dilatometerkurve, das bei Temp. (22—40°) erfolgt, die weit unter dem Tropfpunkt (79—90°) liegen. Als Ursache wird der Geh. an niedermol. Bestandteilen betrachtet. Das Gesamtbild der Kurve scheint individuell verschied. für einzelne Harzchargen des gleichen Typs zu sein. Ganz ähnlich verhalten sich Preßmassen (ungehärtet), nur daß der Erweichungspunkt wesentlich höher liegt (65—80°). Bei gehärteten Preßteilen beobachtet man erhebliche Unterschiede, je nachdem die Probe aus der Mitte oder vom Rande des Fertigteiles entnommen ist (75—165°). Außerdem geht aus den Kurven der erhebliche Einfl. des Verhältnisses zwischen Harzgeh. u. Füllstoffgeh. auf die Lage des Erweichungspunktes hervor. (Ind. Plastiques 3. 461—63. Dez. 1947. Paris, Labor. de l'école polytechn. et du centre d'étude des matières plast.)
DANNENBAUM. 7170

J. Hemmersbach, *Einfluß der Spritztemperatur auf die Wirtschaftlichkeit des Spritzgußverfahrens und auf die mechanischen Festigkeiten der Spritzgußteile (Nachtrag und Berichtigung)*. Vf. weist als Nachtrag zu seiner Arbeit (vgl. C. 1947. 1418) auf Ergebnisse von H. BECK (Maschinenbau, Betrieb 19. [1940.] 437) über den Einfl. der Verarbeitungsbedingungen auf die Festigkeit von Spritzgußmassen hin u. berichtigt Druckfehler. (Kunststoffe 37. 244. Okt./Dez. 1947.)
SCHNELL. 7170

V. L. Simril, *Innere Weichmachung: Der Einfluß der chemischen Struktur*. Die innere Weichmachung wird durch den Einbau von Molekülteilen in die Hauptvalenzkette bedingt, die die inner- u. zwischenmol. Kräfte u. damit die Ordnung des Polymeren herabsetzen. Nach kurzer Besprechung der physikal. Methoden, die zur Messung der inneren Weichmachung benutzt werden, wird an Hand zahlreicher Unterss. versucht, Beziehungen zwischen der chem. Struktur der inneren Weichmacher u. den Eigg. der weichgemachten Prodd. aufzustellen. (J. Polymer Sci. 2. 142—56. April 1947. Buffalo, N. Y., Du Pont de Nemours u. Co., Rayon Dep.)
W. BROSER. 7170

Arthur K. Doolittle, *Anwendung einer mechanischen Theorie der Lösungsmittelwirkung auf Weichmacher und Weichmachung*. Nach kurzem Überblick über die thermodynam. Theorien der Lösungsm.-Wrgk. wird eine mechan. Theorie entwickelt, nach der eine Harzlg. als ein dynam. Gleichgewicht zwischen der Tendenz der Lösungsm.-Moll., das Harz zu lösen u. dem Bestreben der Harzmoll., sich miteinander zu dreidimensionalen Aggregaten zu vereinigen, aufgefaßt wird. Der Weichmacher verhindert als nicht flüchtiges Lösungsm. diese Aggregation. Bei tiefen Temp. stimmt das Verh. weichgemachter Filme gut mit dem Lösungsvermögen der Weichmacher überein. (J. Polymer Sci. 2. 121—41. April 1947. South Charleston, West Virg., Carbide and Carbon Chem. Corp.)
W. BROSER. 7170

R. F. Boyer und R. S. Spencer, *Der Einfluß von Weichmachern auf die Einfriertemperaturen von Hochpolymeren*. Zusammenfassende Arbeit über den Einfl. von Weichmachern auf die Einfriertemp. u. ähnlicher Erscheinungen. In gewissen Temp.- u. Konz.-Gebieten nimmt die Einfriertemp. linear mit der Weichmacher-Konz. ab. Dies steht in Übereinstimmung mit der Theorie von ZHURKOV (C. R. [Doklady] Akad. Sci. URSS. 47. [1945.] 475), die jedoch keine Rückschlüsse über die Natur der Weichmacher erlaubt. Auf empir. Wege läßt sich jedoch zeigen, daß die „brittle“-Temp. sich als Funktion der Lösungsm.-Polymer-Wechselwirkungskonstanten μ darstellen läßt. Da μ aber auch für die Verträglichkeit maßgebend ist, folgt, daß die Wirksamkeit u. die

Verträglichkeit der Weichmacher eng miteinander verbunden sind. (J. Polymer Sci. 2. 157—77. April 1947. Midland, Mich., Dow Chem. Comp.) W. BROSER. 7170

M. C. Reed, *Übersicht über die Weichmacher für Vinylharze*. Die Weichmacher müssen im großen Konz.-Bereich mit dem Vinylchlorid-Acetat-Harz verträglich sein. In den meisten Fällen sind außerdem noch geringe Flüchtigkeit, geringe Extrahierbarkeit durch W. u. Öl, sowie gute chem. Stabilität erforderlich. Für bes. Anwendungszwecke sind bes. Forderungen hinsichtlich der elektr. Eig., der Entflammbarkeit usw. zu stellen. Ferner werden physik. Testmethoden, die zur Bewertung der Weichmacher herangezogen werden können, kurz beschrieben. (J. Polymer Sci. 2. 115—20. April 1947. Bound Brook, N. J., Bakelite Corp.) W. BROSER. 7170

William Aiken, Turner Alfrey jr., Arthur Janssen und Hermann Mark, *Das Kriechverhalten weichgemachten Vinylits VYNW*. Das viscos-elast. Verh. weichgemachten Vinylits VYNW wird mittels des „tensile creep test“ untersucht. Dazu wird ein temperierter Filmstreifen einer Zugspannung unterworfen u. die Verlängerung als Funktion der Zeit gemessen. Dabei ergibt sich, daß verschied. Weichmacher auch unterschiedliche Kriechkurven ergeben. Aus der flachen Kriechkurve bei Trioctylphosphat-Weichmachung wird auf die Überlegenheit dieses Weichmachers gegenüber dem Trikresylphosphat, das eine steile Kriechkurve zeigt, geschlossen. Ferner werden Mischungen verschied. Weichmacher untersucht. Charakterist. für weichgemachte Harze des Polyvinyltyps ist das Vorliegen einer dreidimensionalen Gel-Struktur, die ein irreversibles viscoses Fließen verhindert. (J. Polymer Sci. 2. 178—98. April 1947. Brooklyn, N. Y., Polytechn. Inst., Inst. Polymer Res.) W. BROSER. 7170

J. P. W. Houtman, *Die Polymerisation olefinischer Verbindungen mit Friedel-Crafts-Katalysatoren*. Isobuten u. Lsgg. von Isobuten in Äthylen polymerisieren bei tiefen Temp. unter dem Einfl. von BF₃ u. AlCl₃ auch bei sorgfältigem Ausschluß von Wasser. Die Polymerisation scheint langsamer zu verlaufen als in Ggw. geringer Wassermengen. Vf. nimmt an, daß die Kettenstart-Rk. so verläuft, daß das freie Elektronenpaar des Olefins durch den Katalysator an einem der beiden C-Atome der Doppelbindung fixiert wird, wodurch ein Dipol entsteht, der weitere Monomerenmol. anzieht, die unter Bildung von Makromoll. angelagert werden. Das Ausbleiben der Polymerisation mit FRIEDEL-CRAFTS-Katalysatoren bei manchen Monomeren in Abwesenheit von W. wird durch ster. Hinderung erklärt. (J. Soc. chem. Ind. 66. 102—03. März 1947.)

SCHNELL. 7172

Ludvík Helwich, *Polytetrafluoräthylen, die neue plastische Masse „Teflon“*. (Chem. Listy Vědu Průmysl 41. 93—94. 10/4. 1947.)

STEINER. 7172

Hilton A. Atlas und Robert S. Aries, *Vinylharze als Verbraucher von C₂H₂ und C₂H₄*. *Vinylidervv.*, mit der charakterist. Gruppe H₂C=CHX, umfassen Polystyrole, Methylacrylate, Vinylacetat, -alkohol, -formal, -butyral, -chlorid u. die Copolymeren der genannten Verbindungen. Ersatz von H durch andere Gruppen führt zu Isobutylen, Methylmethacrylat u. Vinylidenchlorid. Man unterscheidet sechs Klassen: Harze aus Vinylacetat u. -chlorid, Copolymerer dieser beiden Verb., Vinylaldehydharze, Vinylalkohol u. Vinylidenchloridharze. Alle Harze sind thermoplast. u. — mit Ausnahme des Vinylalkohols — in organ. Lösungsm. löslich. Aus Vinylalkohol können monomere Ester nicht hergestellt werden. *Vinylacetat* wird aus C₂H₂ u. Essigsäure in Ggw. von Katalysatoren hergestellt. *Vinylchlorid* wird entweder durch direkten Zusammentritt von C₂H₂ u. HCl dargestellt oder durch Chlorung von C₂H₄ u. Alkalibehandlung bzw. Pyrolyse bei 400—600°. Aus den beiden Verb. lassen sich Copolymerisate herstellen. Monomeres *Vinylidenchlorid (1,1-Dichloräthylen)* wird aus *1,1,2-Trichloräthan* durch Rk. mit Alkali hergestellt. Der *Polyvinylalkohol* entsteht durch Verseifung von Polyvinylacetat. *Polyvinylacetat* wird durch Kondensation von Polyvinylalkoholen u. Aldehyden unter Mitwirkung saurer Katalysatoren hergestellt; am wichtigsten ist das Acetal aus *Butyraldehyd*. Unter den Ausgangsmaterialien für Vinylharze nehmen C₂H₂ u. C₂H₄ die erste Stelle ein. Die Weichmacher gehen meist vom Phthalsäureanhydrid aus, so *Diöctylphthalat* u. a. Weniger wichtig sind Trikresylphosphat, Ricinusölderiv. u. Prodd. auf Petroleumbasis. Vff. besprechen zum Schluß das Acetylen, seine Herst. u. seine Verwendung. (Chem. Engng. 54. Nr. 3. 101—03. 120. März 1947. Brooklyn, N. Y., Polytechnic Inst. of Brooklyn.) FRIEDEMANN. 7172

Paul Voigt, *Schweißen von weichem Polyvinylchlorid (Weich-Igelit)*. Zum Verschweißen von Weich-Igelit mit Werkstoffdicken von mehr als 4 mm wird das Heißluft-Schweißverf. (vgl. P. VOIGT, C. 1948. II. 541) angewendet. Bei Werkstoffdicken zwischen 0,2 u. 4 mm wird das Verschweißen mittels eines elektr. beheizten Lötkolbens mit flachem Kupfermundstück durchgeführt. (Kunststoffe 37. 210—12. Okt./Dez. 1947. Halle/Saale.)

SCHNELL. 7172

Henri Gibello, *Vom Vinylidenchlorid abgeleitete synthetische Harze und plastische Massen*. Übersicht: Herst. von Vinylidenchlorid u. seine Weiterverarbeitung zu den Kunststoffen *Saran* (DOW CHEMICAL Co.) u. *Geon* 200, 202, 203, 100 u. 101 (GOODRICH CHEMICAL Co.); deren Eigg. u. Verwendung. (Ind. Plastiques 3. 81—87 u. 129—36. April 1947.) FRIEDEMANN. 7172

R. Thiers, *Organisches Glas*. Übersicht über Herst., Eigg. u. Verwendung von aus Polymerisaten von Acryl- u. Methacrylestern bestehenden organ. Gases (Flexiglas). (Meded. vlaamsche chem. Verschen 9. 20—28. Jan. 1947. Gent, Univ., Labor. voor organ. scheikunde.) WESLY. 7172

Kurt Hultsch, *Zur Säurehärtung der Phenolharze. Untersuchungen auf dem Gebiet der Phenol-Formaldehydharze*. 11. Mitt. (10. vgl. C. 1948. I. 1455.) Nach einer kurzen Einführung über die Hitzehärtung von Phenolharzen wird an Hand von Modellrkk. die unter dem Einfl. von stärkeren Säuren sich vollziehende Härtungsrk. von Phenolresolen herausgestellt. Anwendungsgebiete sind z. B. die Herst. von säurefesten Behälterauskleidungen u. Vergußmassen sowie für Lacke zum Überziehen von Gegenständen größerer Abmessungen oder solcher, die aus hitzeempfindlichem Material (Holz, Pappe) bestehen. Als Säurekatalysator kann Salzsäure oder auch p-Toluolsulfonsäure verwendet werden. Die bei dieser Härtungsart auftretenden Rkk. führen alle zu Methylenbrückenbildung. Ferner ist die Möglichkeit der Wiederabspaltung von Formaldehyd aus Dioxidibenzyläther u. Übergang in Dioxidiphenylmethanverbb. gegeben. Zwischenstufen sind dabei Phenolalkohole, Phenole u. Chinonmethide. Ferner werden Wärmetönung u. Rk.-Zeit verschied. Methylenbrückenbildungsrrk. besprochen. Insgesamt läßt sich an Hand von Modellvers. ersehen, daß die Rkk. der Methylenbrückenbildung um so langsamer u. weniger exotherm verlaufen, je mehr Methylolgruppen u. je weniger freie Kernwasserstoffatome im Ausgangsprod. vorhanden sind. Die Überführung von Dimethylenätherverbb. in Methylenbrücken unter Abspaltung von CH₂O läuft bei gewöhnlicher Temp. träge ab. Erst bei gleichzeitiger Erwärmung dürfte prakt. nur noch Methylenbrücken vorliegen. (Kunststoffe 37. 205—08. Okt./Dez. 1947. Wiesbaden-Biebrich, Chem. Werke Albert.) K. MEIER. 7176

Paolo Cova, *Superphenolharze*. Besprechung der Eigg. von Superbeckacite 2100 mit Angaben über die Anwendungstechnik, bes. über das Verkothen mit verschied. trocknenden Ölen. (Ind. Vernice 1. 81—92. Aug./Dez. 1947.) K. FABER. 7176

Alfred Max Paquin, *Harnstoff und Sulfamid als Ausgangsmaterialien für neuartige Kunststoffe*. 2. Mitt. (1. vgl. C. 1948. I. 1256.) 1 Mol Harnstoff (I) bildet mit 1 Mol Äthylenoxyd (II) bei 100—135° unter Abspaltung von NH₃ u. CO₂ ein hochmol. wasserlös. Harz, das als Weichmacher, Textil- u. Färbereihilfsmittel u. mit wenig W. als Glycerinersatz verwendet werden kann. Ähnliche Reaktionsprodd. werden auch mit Thioharnstoff, Butylharnstoff (Harz unlösl. in W.) u. Phenylharnstoff (hydrophiles, elast. Harz) erhalten. Äthylendiamin bildet mit II bei 10° Mono- u. Dioxäthyläthylendiamin. Bei 90—95° bildet sich unter NH₃-Abspaltung ein hochmol. wasserlös. Harz, das u. a. als Zusatz zu Casein-Kunststoffen, Polyamiden usw. verwendet werden kann. Mono- u. Dioxäthyläthylendiamin bilden beim Erwärmen mit I unter NH₃-Entw. harzartige Produkte. Aus Polyäthylendiamin u. Propylenoxyd bildet sich bei 100° eine weichharzartige Masse. Das so erhaltene Prod. bildet beim Erhitzen mit Guanidinnitrat unter NH₃-Abspaltung ein wasserlös. harzartiges Prod., das als Textil- u. Färbereihilfsmittel verwendet werden kann. Ähnliche Prodd. werden auch erhalten bei Umsetzung von Methylharnstoff mit II u. weitere Umsetzung mit I, durch Umsetzung von 1 Mol I mit 2 Molen Propylenoxyd u. weitere Umsetzung mit I u. durch Umsetzung von 1.4-Diamidobenzol mit II u. weitere Umsetzung mit I. Bei Erhitzen von I mit Sulfamid erhält man ein in W. lösl., in A. unlösl. Weichharz, das bes. als Zusatz zu Caseinkunstharzen geeignet ist, da es bei der CH₂O-Härtung wasserunlösl. wird. I bildet mit Dibutylsulfamid ein bes. als Weichmacher geeignetes in W. fast unlösl. in Lösungsm. lösl. Weichharz. Aus I u. Maleinsäure entsteht unterhalb 140° Hydrouracilcarbonsäure, C₅H₄O₄N₂, Zers.-Temp. 177°, gefunden C 37,81, H 3,93, N 17,59. Mit Thioharnstoff wird entsprechend Hydrothiouracilcarbonsäure (IV), C₅H₄O₃N₂S, Zers.-Temp. 243°, gefunden C 34,43, H 3,57, N 16,01, S 18,28, gebildet. Aus I u. Crotonsäure bildet sich unterhalb 155° 4-Methylhydrouracil (III), C₅H₆O₂N₂, F. 218° (aus A. krist.), gefunden C 46,48, H 6,34, N 21,72. Aus Guanidinnitrat u. Crotonsäure entsteht beim Erhitzen in W. in Ggw. von HCl 4-Methylhydroiminouracil (V), C₅H₆ON₃, Zers.-Temp. 179—180°, gefunden C 47,16, H 7,17, N 32,92. Aus I u. Acrolein entsteht in A.-W. in Ggw. von HCl Ureidopropylharnstoff, C₃H₁₀O₂N₄, gefunden C 37,82, H 6,41, N 35,28. Entsprechend bildet sich aus I u. Crotonaldehyd 1-Methyl-3-ureidopropylharnstoff, C₆H₁₂O₂N₄, gefunden C 41,67, H 7,07, N 32,51, Zers.-Temp. 250° (aus A. krist.), aus Thioharnstoff u. Crotonaldehyd 1-Methyl-3-thioureidopropyl-

thioharnstoff (VI), C₆H₁₂N₄S₂, Zers.-Temp. 175°, gefunden C 35,40, H 5,97, N 27,31, S 31,27 u. aus Sulfamid u. Crotonaldehyd 1-Methyl-3-sulfamidopropylensulfamid, C₄H₁₂O₄N₄S₂, F. 154° (Zers.) (aus A. krist.), gefunden C 20,14, H 4,98, N 23,02, S 26,76. Aus III wird mit einer Na₂CO₃ enthaltenden CH₂O-Lsg. bei 75—85° 1.3-Dimethylol-4-methylhydrouracil erhalten. Das entwässerte Prod. bildet mit Octadecylalkohol in Benzophenon in Ggw. von Eisessig bei 260—285° unter Abspaltung von W. ein als Textilhilfsmittel brauchbares Weichharz. Entsprechend wird aus Äthylendiharnstoff u. CH₂O Tetramethyloläthylendiharnstoff, C₈H₁₄O₆N₄, F. 137—138° (aus Methylalkohol krist.), gefunden C 37,42, H 5,43, N 21,34, erhalten. Durch Erhitzen dieser Verb. mit Ölsäureamid in Dibenzylketon in Ggw. von Eisessig auf 260—285° wird unter NH₃-Entw. eine weiche Masse erhalten, die als Textilhilfsmittel verwendet werden kann. Die entsprechend hergestellte Verb. 1.5-Dimethylol-2-methyl-4-ureidopropylenharnstoff ist ein Harz, das als Weichmacher u. Textilhilfsmittel verwendet werden kann. Als Sparbeizen können die harzartigen Substanzen verwendet werden, die durch Erhitzen der Verbb. III, IV, V u. VI auf hohe Temp. entstehen. Beschreibung der Verss. mit Ansatzmengen. (Kunststoffe 37. 165—72. Aug. 1947. Frankfurt/Main.)

SCHNELL. 7180

J.-M. Ruskamp, *Harnstoffharze und Melaninharze*. Ausgangsstoffe, Herst.-Verff. mit einem Ausblick auf die Produktionsmöglichkeiten in Holland, die verschied. Harztypen, Weichmacher für diese Harze, Verträglichkeit mit anderen Harzen, ihre physikal. u. techn. Eigg. u. ihre Verwendung werden besprochen. (Chim. Peintures 10. 336—42. Nov. 1947.)

SYDOW. 7180

Maurice Jamey, *Thiolatex*. Übersicht über Geschichte, Herst., Verarbeitung u. Anwendungen des Thiolatex (wss. Dispersion von Thioplasten). (Ind. chim. belge 12. 90—93. Juni/Juli 1947. Prod. Chim. de Ribécourt.)

SCHAFF. 7184

Henri Gibello, *Die Silicone*. (Vgl. APPELL, C. 1946. II. 1289.) Verwendung zu dichten Überzügen von keram. Massen, Isolatoren, durch Einbrennen von fl. Siliconen bei 160°. Lacke u. Zemente zum wasserdichten Imprägnieren von Glas- u. Asbestgeweben werden 4—6 Std. bei 230—260° eingebrannt. Silicone eignen sich für Farb-anstriche auf Heizkörpern, als Korrosionsschutz für heiße Gasröhren u. Motorenteile. Für Schnelltrocknung wird auch Co-Sikkativ verwendet (nicht Blei). Als Pigmentstoffe werden empfohlen Carbonschwarz, CdS, Al, Monestral-Blau u. -Grün, Ti-Oxyd, Fe-Oxyd, Mg-Silicat, Talk. Die gummiartigen Silicone (Silastics) ähneln dem Naturkautschuk. Wegen der hohen Herstellungskosten ist zur Zeit eine ausgedehntere Anwendung noch nicht möglich. (Ind. Plastiques 2. 358—64. 3. 6—9. Jan. 1947.)

ZELLNER. 7188

S. L. Bass, *Silicone — ein neuer Kontinent in der Welt der Chemie*. Kurze, hinweisende Darst. der Eigg. u. techn. Verwendbarkeit der Silicone. — 12 Literaturangaben. (Smithsonian Instn. Publ., Rep. 1947. 229—34, herausgegeben 1948. Nachdruck aus Electr. Engng. 66. [1947.] Nr. 4.)

L. KLENK. 7188

H. G. Emblem, *Industrielle Anwendung von Organosiliciumverbindungen*. Überblick in großen Zügen über die Chemie der Silicone. (Chem. Products. chem. News 11. 6—8 Nov./Dez. 1947. Silicon [Organic] Developments Ltd.)

PETTERS. 7188

Eirik Samuelsen, *Organische Siliciumderivate*. Zusammenfassender Vortrag über Entw. u. Eigg. mit bes. Berücksichtigung der Silicone. (Tidsskr. Kjemi, Bergves. Metallurgie. 7. 84—86. Juni 1947.)

R. K. MÜLLER. 7188

L. A. Bushell, *Härtbare Preßkunststoffe*. (Vgl. 1947. E. 1993.) Allg. Angaben über die Herst. von Phenol-Formaldehydharzen u. ihre Verarbeitung zu Preßpulvern. Beschreibung der hauptsächlich verwandten Füllstoffe, Schmiermittel, Pigmente in bezug auf die Eigg. der mit ihnen erhaltenen Preßpulver, mit einem typ. Beispiel für die Herst. eines Preßpulvers mit Holzmehl als Füllstoff. Hinweis auf Kresol-Formaldehydharze, Anilin-Formaldehydharze, Phenol-Furfurolharze. Allg. Angaben über Preßpulver unter Verwendung von Harnstoff-Formaldehydharzen, Melamin-Formaldehydharzen, ihre Herst., Eigg. u. Verwendungsmöglichkeiten. (South African ind. Chemist 1. 51—53. Nov. 1947.)

WEISE. 7204

W. Nichols, *Plastische Massen in der Technik. Neuerliche Entwicklung von hervorragender Bedeutung für die Industrie*. Holoplast hat als Grundlage eine bes. Qualität Kraft-Papier, mit synthet. Harzen imprägniert. Physikal. Eigg. u. Prüfungsergebnisse über Stärke u. Steifheit, Dehnung, Elastizitätsmodul in Längs- u. Querrichtung u. einige Anwendungen (Schiffsbauindustrie, Eisenbahnwagen, elektr. Schalter usw.) sind angegeben. (Machinery Lloyd [continent. Edit.] 19. Nr. 11/A. 38—45. 31/5. 1947. Mem. Inst. Plastic Ind.)

SCHLÄGER. 7204

W. Nichols, *Plastische Massen in der Technik. Aus Papierbrei vorgebildete Moulagen und Nachbildung von Laminierungen*. Detaillierte Beschreibung von Vorteil u. bequemer

Handhabung der aus Papierbrei zu bildenden Moulagen u. ihrer anschließend vor allem durch die **BAKELITE LTD.** kürzlich entwickelten Laminierungen, wobei das Optimum einer Reihe von physikal. Eigg. erreicht wird. (Machinery Lloyd [continent. Edit.] 19. Nr. 22/A. 38—44. 1/11. 1947.)

SCHLÄGER. 7204

P. A. Small, *Die Diffusion von Weichmachern aus Polyvinylchlorid*. Beschreibung von Verss. zur Messung der Verluste an Weichmachern aus Weichmachern enthaltenden Preß- u. Walzfolien von Polyvinylchlorid in strömender Luft u. im Hochvakuum unter von den n. Verhältnissen abweichenden Bedingungen, bes. in Hinsicht auf die Diffusion der Weichmacher in der Gasphase u. der festen Phase als bestimmenden Faktoren. Kurze Angabe des Verf. mit Dibutyl-, Dihexyl-, Dioctylphthalat, Dibutylsebacat, Butylacetylricinoleat, Trikresylphosphat als Weichmachern. In strömender Luft Vgl. von Folien verschied. Dicke, mit verschied. Geh. an Weichmachern u. bes. verschied. Temperaturen. Im Hochvakuum entsprechend. Hier die Entw. einer Formel für die Diffusionskonstante, graph. Angabe derselben für verschied. Weichmacher, wechselnde Mengen derselben, ihre Beziehung zur Viscosität der Weichmacher, sowie Beziehung zwischen der Aktivierungsenergien der Diffusion u. der Viscosität. Bestimmend für den Verlust an Weichmachern ist unter den gewöhnlichen Verbrauchsverhältnissen die Diffusion derselben in der Gasphase, wobei der Verlustgrad abhängig ist vom Dampfdruck des Weichmachers, wobei das Butylacetylricinoleat eine konstitutionell bedingte Ausnahme bildet. Mit steigender Temp. wird eine Temp. erreicht bei der infolge von Verlusten an Weichmachern in den oberen Schichten der Folie die Diffusion der Weichmacher in der festen Phase den Verlustgrad bestimmt. Die Temp. liegt mit steigendem Mol.-Gew. der Weichmacher höher. Entsprechend wirkt ein extrem starker Luftstrom. Für Schnellmethoden zur Best. des Verlustes an Weichmachern sollen Bedingungen gewählt werden, in denen die Diffusion in der Gasphase für den Verlust bestimmend ist. (J. Soc. chem. Ind. 66. 17—19. Jan. 1947. Welwyn, Imperial Chem. Industrie Ltd., Dep. of. Res.)

WEISE. 7210

E. Gerald Meyer und **Myron A. Elliott**, *Elektroden aus leitendem Lack für dielektrische Messungen*. Zur Messung der dielekt. Eigg. von *Polystyrol* (I) wurden $\frac{1}{8}$ in. dicke Scheiben von I durch Aufsprühen eines Ag-Sols mit einer leitenden Schicht überzogen. Für die DK. von I wurde so zwischen 1 u. 30 MHz der Wert 2,57 erhalten; die dielekt. Verluste von I sind für 1 u. 10 MHz unmeßbar klein u. betragen für 30 MHz ca. 0,0005. Die Ergebnisse stehen im Einklang mit anderen Messungen, die unter Verwendung von Sn-Folien erhalten wurden. Zur Darst. des Ag-Sols wurden 30 g der Ag-Paste Nr. 4133 (DU PONT DE NEMOURS) mit 20 cm³ trockenem Aceton gemischt u. die Mischung 15 Min. zentrifugiert (2000 Umdr./Min.). Nach Abgießen der überstehenden Fl. wurde der Nd. mit 20 cm³ absol. A. aufgerührt; das so erhaltene Sol ist gebrauchsfertig. (ASTM Bull. 1947. 63—64. Aug. Philadelphia, Pa., A. S. T. M. Headquarters.)

FUCHS. 7210

H. S. Lilley und **D. W. J. Osmond**, *Die Bestimmung von Methylolgruppen und Dibenzylätherbindungen in Phenolalkoholen und Phenolharzen*. 1. Mitt. *Methylol-Gruppen*. In Phenylalkoholen u. Phenolharzen werden Methylol (CH₂OH)-Gruppen volumetr. bestimmt. Die Meth. beruht auf der Oxydation der CH₂OH-Gruppen mit J₂ zu HCOOH. Die Hauptrk. verläuft in alkal. Lsg. schnell u. quantitativ: 1) R·CH₂OH + J₂ + H₂O → RH + HCOOH + 2 HJ. Eine langsame u. unvollständige Nebenrk. entsteht bei Anwesenheit von freiem Phenol: 2) RH + J₂ → RJ + HJ. Um deshalb das Ergebnis unabhängig von Rk. 2) zu machen, wird, wie folgt, gerechnet: A = x — y u. B = m — n. Wenn x = 2/3 m u. y = 2 n ist, wird x = B — 1/2 A. Hierbei ist A = ganzer J₂-Verbrauch (x durch Oxydation, y durch Substitution) u. B = gebildete Säure durch Titration mit KJO₃ (m durch Oxydation, n durch Substitution). Mit abnehmendem CH₂OH-Geh. nimmt die Genauigkeit der Meth. ab: 0,5 · 3% Streuung bei 30 · 10% CH₂OH. — Harze mit niedrigem CH₂OH-Geh. werden in CCl₄ gelöst (20 g/Liter), Harze mit hohem CH₂OH-Geh. oder reine Phenylalkohole (3—5 g/Liter) werden in H₂O oder verd. Alkali unter Zugabe von CCl₄ gelöst. — Verf.: 1) Lösen, 2) Zugabe 20 cm³ 0,5nNaOH, 3) Zugabe 25 cm³ 0,2nJ₂, 4) 20—30 Min. rühren, 5) 20 cm³ 0,5n-H₂SO₄ u. 50 cm³ H₂O, 6) erste Titration mit 0,2nNa₂S₂O₃, 7) Zugabe 20 cm³ 0,5n KJO₃, 8) zweite Titration mit 0,2n Na₂S₂O₃. — Ergebnis: % Methylol (als CH₂O) = (3 f [1/2 t₁ — t₂] — F)/mg Einwaage, wobei f = Faktor für 0,2nNa₂S₂O₃, t₁ u. t₂ = cm³ für erste u. zweite Titration sind. F = Nullwert (x = 0) = f (1/2 t₁ — t₂). (J. Soc. chem. Ind. 66. 340—41. Okt. 1947. Reading, Berks., Univ.; Slough, Bucks, Imp. Chem. Ind.)

KLEFFNER. 7210

H. S. Lilley und **D. W. J. Osmond**, *Die Bestimmung von Methylolgruppen und Dibenzylätherbindungen in Phenolalkoholen und davon abgeleiteten Phenolharzen*. 2. Mitt. *Ätherbindungen*. (1. vgl. vorst. Ref.) Beim Härten der Phenolalkohole entstehen zu-

nächst Dibenzyläther, deren Best. auf der Spaltung der Ätherbindung durch HBr u. der Ermittlung des Br-Geh. der Spaltprodd. beruht (Br-Meth.). Da die hierbei entstehenden CH₂Br-Verbb. unbeständig sind, entwickelten Vff. eine Meth., die auf der Best. des bei der Spaltung entstehenden W. mittels KARL-FISCHER-Reagens (I) beruht (W.-Meth.). Aus KBr u. o-Phosphorsäure entwickelter, gasförmiger, von W. u. Br sorgfältig befreiter HBr wird in die Lsg. des zu untersuchenden Äthers oder Harzes in trockenem Chlf. geleitet u. das abgeschiedene W. in zwei mit Aceton-Kohlensäureschnee gekühlten, trocknes Chlf. enthaltenden Flaschen aufgefangen u. darin nach Beendigung der Rk. (30 Min.) mit I titriert. Bei der Berechnung ist der Geh. an Methylolgruppen in Abzug zu bringen. — Die Prüfung der Meth. an reinen Dibenzyläthern ergab gute Übereinstimmung mit der Theorie. Die an ammoniakal. kondensierten Harzen aus p-tert.-Butylphenol erhaltenen CH₂-O-CH₂-Werte stimmen gut mit denen der Br-Meth. u. den aus der Elementaranalyse der Äther errechneten (C-H-Meth.) überein. An mit Na₂CO₃ bzw. mit HCl u. anschließend mit Na₂CO₃ kondensierten Harzen versagt die Br-Meth., während die W.-Meth. mit der C-H-Meth. übereinstimmende Werte ergibt u. den Einfl. der Kondensationsart auf die Struktur der Harze erkennen läßt. (J. Soc. chem. Ind. 66. 425—27. Dez. 1947. Reading, Berks., Univ. u. Slough, Bucks., I. C. I., Ltd.) GROHN. 7210

XII. Kautschuk. Guttapercha. Balata.

Michel Hooreman und Francis Lepetit, *Anwendung der proteolytischen Fermente auf die Thermosensibilisierung von Hevea Latex*. Die Stabilität des Latex (I) ist wesentlich dadurch bedingt, daß die in der Emulsion befindlichen Kautschukkügelchen von an ihrer Oberfläche adsorbiertem Eiweiß umhüllt sind. Vff. untersuchten die optimalen Bedingungen, unter denen es gelingt, durch fermentativen Abbau dieses Proteins frischen, mit Ammoniak u. Zinkoxyd versetzten I durch Erhitzen auf 50° im W.-Bad zur Koagulation zu bringen. Am geeignetsten erwies sich 2tägige Einw. von 0,2%ig. Pankreasextrakt bei 18°; so behandelte I ist für die unmittelbare Herst. gegossener Kautschukwaren brauchbar. (Bull. Soc. Chim. biol. 29. 936—39. Okt./Dez. 1947. Paris, Inst. Pasteur, Serv. des Fermentations, Prof. Lemoigne, Inst. Franc. du Caoutchouc, Centre de Recherches.) HANSON. 7222

B. Dogadkin, S. Tarassowa und A. Passynski, *Über Strukturänderungen des Kautschuks durch Einwirkung von molekularem Sauerstoff*. 3. Mitt. Die Eigenschaften von abgebautem Naturkautschukvulkanisat. (2. vgl. C. 1947. E. 134.) Aus der durch Absetzen von ZnO befreiten Vulkanisatauflösung in Xylol (l. c.) fällt Aceton ca. 70% der Substanz als klebrige M. aus, die in allen Kautschuklösungsm. lösl. ist. Der S-Geh. dieser M. stimmt mit dem S-Geh. des unaufgelösten Vulkanisats überein. Hieraus wird auf eine gleichmäßige Verteilung des S im Vulkanisat geschlossen. Der O-Geh. beträgt ca. 50 mg pro 1 g Substanz, wovon 3,77 mg auf Carboxylgruppen entfallen. Auf jede Carboxylgruppe kommt ein KW-stoffrest mit dem Äquivalentgewicht von ca. 8000. Im Gegensatz zur „NK“ (Naturkautschuk)-Lsg. verläuft die Konz.-Abhängigkeit der Viscosität dieser M. in CCl₄ bis zu 6% linear. Für die Konstante $k = \eta_{sp}/vc$, wobei η_{sp} die spezif. Viscosität, v das spezif. Volumen u. c die Konz. der Lsg. sind, wird der Wert 48 bei 20° gefunden u. daraus nach SIMHA das Verhältnis der Rotationshalbachsen für die Teilchen zu 24 errechnet. Im Vgl. zum entsprechenden Wert für „NK“ (117—123) wird die geringe Längenausdehnung der abgebauten Teilchen deutlich. Auch die Intensität der Lichtstreuung in Xylol verläuft mit der Konz. linear. Daraus wird gefolgert, daß die Teilchen massiv gebaut u. wenig solvatisiert sind. Das Mol.-Gew. nach POLSON in CCl₄ beträgt 3600. Die Verteilungskurve des Diffusionskoeff. nach LAMM verläuft im Gegensatz zur Solfraktion des „NK“ flacher infolge der bes. Teilchenstruktur. Im Mittel bestehen die Teilchen aus 4 bis 5 miteinander verbundenen Ketten zu je 10 bis 12 Isoprengruppen. Die Festigkeit des abgebauten Prod. ist sehr gering (7,2 bis 7,5 kg/cm²) gegenüber dem ursprünglichen Wert von 190—200 kg/cm². (Журнал Общей Химии [J. allg. Chem.] 17 (79). 2222—27. Dez. 1947. Moskau, Lomonossow-Inst. für feinchem. Technol.) ZELENTIN. 7222

Harold N. Taylor und Charles F. Bonilla, *Adsorption von Butadien an Aktivkohle*. Es wird geprüft, inwieweit die schon von früheren Forschern untersuchte Adsorption von Butadien (I) an akt. Kohle sich eignet zur Wiedergewinnung von I aus den Abgasen der Herst. des synthet. Kautschuks GR—S. Eine Standardaktivholzkohle nimmt bis zu 60% ihres Gew. an I auf. Das adsorbierte I polymerisiert sich in Kohle merklich bei 100° (wohl nur zum Dimeren), aber unterhalb 80° ist die Polymerisation stark eingeschränkt. Es sind Berechnungen der techn. Ausführbarkeit gegeben. (Ind.

Engng. Chem., ind. Edit. 39. 871—76. Juli 1947. Baltimore, Md., Johns Hopkins Univ.)

BEHRLE. 7224

J. E. Pittenger und **G. F. Cohan**, *Die Anwendung der Nitrilkautschuk-Vinylharz-Kombination*. Unter der Bezeichnung „Geon-Polyblend“ wurde eine Kombination aus Geon-Polyvinylchloridharz u. Hycar-Nitrilkautschuk, einem polymeren Acrylnitrilharz, in verschied. Mengenverhältnissen geschaffen, die die Vorteile beider Komponenten in sich vereinigt, u. bes. widerstandsfähig gegen Alterung ist. Es wird im allg. in Folien von $\frac{3}{8}$ in. Dicke hergestellt; die Härte kann einerseits durch Vulkanisierung der Hycar-Komponente gesteigert, andererseits durch Zusatz von Weichmachern für die Polyvinyl-Komponente wie z. B. Dioctylphthalat verringert werden; im übrigen wirkt Hycar in gewissem Grade schon wie ein Weichmacher für Geon. Für beide Komponenten können auch die üblichen Mittel zur Erhöhung der Widerstandsfähigkeit gegen Oxydation, Wärme- u. Lichteinw. nebeneinander angewandt werden, z. B. Pb-Stearat, SN3 u. VIN3 für den Harzanteil u. Agerit-Stalit für den Kautschukanteil. Auf diese Weise lassen sich die chem. u. physikal. Eigg. von Geon-Polyblend so vielseitig variieren, daß man daraus sowohl dünne Folien für Verpackungszwecke als auch harte Massen für Werkzeuge wie Hammerköpfe herstellen kann. Die Eigg. von Gemischen mit verschied. Zus. sind in 4 Tabellen u. 3 Diagrammen zusammengestellt. Fertiggemischtes Polyblend kann auch als Zusatz zu Polyvinyl- u. Polyacrylprodd. verwendet werden, um deren Eigg. zu variieren. Es ist zu 25—30% im Methyläthylketon lösl.; die Lsgg. werden zum Überziehen u. Imprägnieren von anderem Material verwendet. Geon-Polyblend wird vorzugsweise zur Herst. von Gegenständen verwendet, für die man bisher Leder benutzte, ferner als Material für elektr. Isolierung, Bucheinbände, Röhren, Installationsmaterial, Werkzeuge, Griffe usw. (Mod. Plastics 25. 81—86. Sept. 1947. Cleveland, O., U. S. A., B. F. Goodrich Chemical Co.)

KALIX. 7224

Wm. H. Aiken, *Neue thermoplastische Kunststoffe*. Beschreibung der neuen Sorten von Pliolit: S1 u. S2 sind synthet. Kautschukarten, S3, S5, S6 u. S7 Copolymerisate. Zur Herst. von S1 wird Naturkautschuk mit Katalysatoren erhitzt, so daß er weniger ungesätt. wird u. sich in ein bernsteingelbes, geruchloses, hartes u. sprödes Harz verwandelt, das in aliphat., aromat. Terpen- u. chlorierten KW-stoffen lösl. ist u. zur Herst. von wasserfesten Imprägnierungen, Heißklebmassen u. zur Modifizierung von Balata u. Naturkautschuk verwendet wird. Lsgg. davon sind unbeschränkt mischbar mit solchen von Wachsen, Paraffin u. Kunstharzen in Mineralölen. Auch Isopren kann auf die gleiche Weise wie Naturkautschuk in ein Harz nach der Art von Pliolit S1 verwandelt werden. Pliolit S2 hat ähnliche Eigg. wie S1, nur eine geringere Adhäsionskraft. (Mod. Plastics 24. 100—102. Akron, O., U. S. A., Goodyear Tire & Rubber Co.)

KALIX. 7224

J. Le Bras, *Antioxydantien und Desaktivatoren*. Vf. untersuchte Alterungsschutzmittel für Kautschuk u. erörtert ihre Wirksamkeit. Bei einer Kombination von Antioxydantien, wie Phenyl- β -naphthylamin, u. Desaktivatoren, wie Mercaptobenzimidazol, wird eine verstärkte Verzögerung der Oxydierbarkeit u. gleichzeitig eine verstärkte Unschädlichmachung des absorbierten O₂ bewirkt, so daß die Schutzwirkg. größer ist als die jeder einzelnen Komponente. (Ind. chim. belge 12. 83—89. Juni/Juli 1947. Inst. Franç. Caoutchouc, Centre des Recherches.)

SCHÄFF. 7226

Harper, *Technische Anwendungen von Vulkanpre A*. Der Chemismus der Bldg., die Eigg. u. die Verarbeitungsformen von Vulkanpre A werden besprochen. Tabellen über die Beständigkeit gegen Lösungsm., über die Gasdurchlässigkeit u. über die physikal. Eigg. im Orig., Rezepte von Vulkanpre A-Mischungen für Benzinschläuche, elast., regendichte u. abnutzungsfeste Kautschuküberzüge, für Leder- u. Kunstlederlacke, für kalt- u. warmvulkanisierte, gummierte Gewebeanstriche werden mitgeteilt. (Ind. chim. belge 12. 121—27. Aug./Sept. 1947. Imp. Chem. Ind. Ltd., Rubber Serv., Labor. Backley.)

ILLNER. 7230

D. E. Williams und **W. F. Johnson**, *Schnellmethode zur Probenahme von Latices aus Polymerisationsgefäßen, welche unter Überdruck eines Monomeren stehen*. Die von Vf. beschriebene „Ejektionsmeth.“ zur Probenahme von Latex aus Polymerisationsgefäßen unter Überdruck hat gegenüber der von MEDALIA (C. 1946. II. 491) angegebenen Meth. den Vorteil, daß die Proben wiederholt gezogen werden können. (J. Polymer Sci. 2. 346—48. Juni 1947. Minneapolis, Minn., Univ.)

SCHÄFF. 7248

Geoffrey Gee, *Zugfestigkeit von reinen Naturkautschukvulkanisaten*. Die Zugfestigkeit einer Reihe von reinen Naturkautschukvulkanisaten wurde untersucht. Es wird gezeigt, daß die Hauptmerkmale durch die Annahme erklärt werden können, daß die nach einer bestimmten Prüfmeth. gemessene Zugfestigkeit direkt vom Ausmaß der Kristallisation bei der Bruchdehnung zusammenhängt. Der wichtigste Faktor bei der Best. der Zugfestigkeit ist der Vernetzungsgrad. Sehr stark vernetzter Kautschuk ist

schwach, da die zur Dehnung erforderliche Kraft so groß ist, daß der Kautschuk bricht, bevor die Dehnung groß genug wird, um Kristallisation hervorzurufen. Im allg. verursacht die Vulkanisation auch Rkk., welche durch strukturelle Veränderungen die Kristallisation verhindern. Dadurch wird die Zugfestigkeit herabgesetzt, u. zwar bes. bei hohem Vernetzungsgrad. Diese Überlegungen können auch die Effekte der Quellung u. der Prüftemp. erklären u. werden ferner auf andere Befunde bei der Vulkanisation u. auf das Altern angewendet. (J. Polymer Sci. 2. 451—62. Okt. 1947. Welwyn Garden City, Herts., Brit. Rubber Prod. Res. Assoc.) SCHÄFF. 7248

I. M. Kolthoff, C. W. Carr und Betty J. Carr, *Äthylalkohol/Toluol/Wasser-Gemisch als Lösungsmittel für die Extraktion von nichtpolymeren Verbindungen aus GR-S*. Eine Mischung aus 70 (Vol.-Teilen) A., 30 Toluol u. 10 W. stellt ein für die Extraktion organ. Verbb., wie Fettsäuren, Seifen usw., aus GR-S geeignetes Lösungsm. dar. Die Mischung zeigt die gleiche Extraktionsgeschwindigkeit wie die azeotrope A./Toluol-(70/30)-Mischung, extrahiert aber im Gegensatz zu diesem Azeotrop nur etwa den zehnten Teil an niedermol. Polymeren. Zur Best. geringer GR-S-Mengen im Extrakt wird ein Verf. beschrieben, das auf der quantitativen Fällung des JCl-Additionsprod. des Kautschuks aus einer Chlf.-Lsg. durch A.-Zugabe beruht. Auf Grund dieser Ergebnisse wurde eine Meth. zur Best. des Kautschukgeh. von GR-S ausgearbeitet. (J. Polymer Sci. 2. 637—42. Dez. 1947. Minneapolis, Minn., Univ., School of Chem.) SCHÄFF. 7248

A. E. Juve, H. Boxser, D. F. Reahard jr., S. R. Doner, J. F. McWhorter, C. G. Cashion, G. D. McCarthy und R. M. Howlett, *Der Einfluß einer durch Konvektion bewirkten Luftzirkulation auf die Alterung synthetischer Kautschuke in Einzelbehältern bei höheren Temperaturen*. Bericht über Ergebnisse einer Gemeinschaftsunters. verschied. Laboratorien, denen zufolge die Reproduzierbarkeit der Resultate von Alterungsverss. in Einzelbehältern (bei 250—300° F.) durch Luftzirkulation während der Verss. verbessert werden kann. Es ist hierbei jedoch zu beachten, daß diese Modifikation gleichzeitig eine Verschärfung der Prüfbedingungen darstellt. (ASTM Bull. 1947. 51—53. Aug. Philadelphia, Pa., A. S. T. M., Headquarters.) WINIKER. 7248

XIII. Ätherische Öle. Parfümerie. Kosmetik.

L. Thuriaux, *Ein neues aus den Blüten von Cymbopogon densiflorus gewonnenes ätherisches Öl*. Durch Dest. der Blüten der im Congo sehr verbreiteten Gramineenart, die auch als Andropogon densiflorus (Steud) bzw. A. schoenanthus var. densiflorus (Hack) bezeichnet wird, werden etwa 2% eines trocknenden äther. Öls von gelber Farbe u. stechendem Geruch erhalten. D_{20}^{20} 0,9430—0,9438, n_D^{20} 1,4909—1,4918, SZ. 5, VZ. 17—19, Acetylzahl 123. (Bull. Inst. roy. colonial belge 18. Nr. 1. 348—53. 1947. Elisabethville, Lab. de Chim. du Com. Spec. du Katanga.) STEINER. 7262

Gustavo A. Fester, *Ätherische Öle aus einheimischen Pflanzen der Republik Argentinien und der Grenzgebiete*. Übersichtsbericht über die Inhaltsstoffe von *Lippia turbinata* Griseb., *L. integrifolia* Griseb. Hieron., *L. polystachia* Griseb., *Hedeoma multiflora* Benth., *Bystropogon mollis* Kth. *Micromeria odorum* Hieron., *M. boliviana* Benth. u. *Tagetes minuta*, *T. nonariensis* Pers. u. *T. glandulosa* Link. (Ciencia é Invest. 3. 237—40. Juni 1947. Santa Fé, Arg. Fac. de Quím. Ind. y Agric.) KUNZMANN. 7262

Hsing-Yun Fan, Chung-Lo Liu und Shao-Tsung Yang, *Untersuchung über Eucalyptusöle*. 1. Mitt. Gewinnung der ätherischen Öle und Bestimmung ihrer physikalischen und chemischen Konstanten. In Kunming, Prov. Yunnan, geerntete Blätter von *Eucalyptus globulus* (I) geben bei W.-Dampf-Dest. 1,08—1,63%, von *Euc. robusta* (II) 0,35—0,40% äther. Öl. Eig. von I roh u. rektifiziert D_{20}^{20} 0,9097, 0,9083, n_D^{20} 1,4655, 1,4616, E. unter 15°, VZ. 7,42, 11,01, SZ. 1,00, 0,39, lösl. in 1,18, 1,11 Vol. 70%ig. A., 55,58, 64,03% Cineol, kein Phellandren, von II n_D^{20} 0,8654, n_D^{20} 1,4690, VZ. 5,12, SZ. 0,78, lösl. in 40 Vol. 70%ig. A., 13% Aldehyde u. Ketone, kein Phellandren u. Cineol. (Sci. Rep. nat. Tsing Hua Univ., Ser. A 4. 519—22. Okt. 1947. Peiping, China, Inst. of Agric. Res.) MÜHLMEISTER. 7262

Lindsay H. Briggs und William I. Taylor, *Das ätherische Öl von Dacrydium Kirkii*. Öle von *Dacrydium Kirkii*, die im September u. November auf Neuseeland gesammelt u. 4 Jahre in verschlossenen Gefäßen lichtgeschützt aufbewahrt waren, wurden einer fraktionierten Dest. unterworfen. Zuerst wurde unter 10 mm Druck dest., wobei 31 Fraktionen innerhalb eines Siedebereiches von 38—142,5° aufgefangen wurden. Dann wurde der Rückstand unter 5 mm Druck dest., wobei 3 Fraktionen zwischen 125,5 u. 135,5° abgetrennt wurden, u. schließlich wurde der Rest unter 0,01 mm Druck dest., wobei 6 Fraktionen zwischen 100 u. 127° erhalten wurden. Der dabei verbliebene Rückstand, der etwa 13% der Gesamtmenge betrug, wurde nicht weiter untersucht.

Die Verluste betragen etwa 7%. Aus den einzelnen Fraktionen wurden 12 Verb. isoliert u. identifiziert, unter denen sich Terpene, Sesquiterpene, Diterpene, Terpenalkohole, Terpenester u. Terpenketone befanden.

Versuche: *d*- α -Pinen (65%), aus der Fraktion vom Kp.₁₀ 38°. Geht bei der Oxydation mit KMnO₄ in Pinonsäure (F. 69—70°) über. — *Myrcen* (4%), aus der Fraktion vom Kp.₁₀ 49,5—51°. Bildet mit Maleinsäureanhydrid ein Additionsprod. vom F. 33—34°. — *d*-Limonen (2%), aus der Fraktion vom Kp.₁₀ 56° (Tetrabromderiv., F. 104°). — *Bornylacetat* (1%), aus der Fraktion vom Kp.₁₀ 91—101,5°. Wird verseift zu *d*-Borneol (F. 208°). — *Carvon* (Spuren), aus der Fraktion vom Kp.₁₀ 110,5—116,5° (2,4-Dinitrophenylhydrazon, F. 187—188°). — *Sobrerol* (Spuren), C₁₀H₁₆O₂, aus der Fraktion vom Kp.₁₀ 118,5—127° (F. 148—149°). — Ein *Sesquiterpen* (1,5%), aus der Fraktion vom Kp.₁₀ 116—127°. Geht durch Erhitzen mit Pd in Azulen (blaues Öl, Trinitrobenzolverb., F. 150—151,5°) über. — *l*-Cadinen (1%), aus der Fraktion vom Kp.₁₀ 129,5—130° (Dihydrochlorid, F. 117—118°; Pikrat, F. 112—113°). — Ein *Sesquiterpenalkohol* (4%), aus der Fraktion vom Kp.₅ 125—134°. Geht durch Erhitzen mit Pd in Cadalen (Pikrat, F. 112—113°) über. — Ein *Sesquiterpenalkohol* (Spuren), C₁₅H₂₆O, aus der Fraktion vom Kp.₅ 134,5—135,5° (F. 42—43°). — Ein *Sesquiterpenalkohol* (1,5%), aus der Fraktion vom Kp._{0,01} 100—112°. Geht durch Erhitzen mit Pd in Cadalen (Pikrat, F. 112—113°) über. — *Phyllocladen* (1%), aus der Fraktion vom Kp._{0,01} 116 bis 127° (F. 95—96°). (J. org. Chemistry 12. 551—57. Juli 1947. Auckland, Neuseeland, Auckland Univ. Coll.)

NOUVEL 7262

G. A. Fester, E. A. Martinuzzi und M. A. Gargallo, Einige ätherische Öle aus San Luis und Cordoba. Unters. der äther. Öle von 4 in Cordoba u. San Luis vorkommenden Pflanzenarten. Das äther. Öl von *Tagetes pilifolia Lagasca* (I) enthält *d*-Limonen, Citral, einen Aldehyd unbekannter Konst., vielleicht C₁₀H₁₆O. Das äther. Öl von *Bystropogon mollis Kth.* (II) enthält *Menthol*, *Menthon*, *Pulegon*, *d*-*Isomenthon*, zwei feste Säuren, darunter eine zweibas., vielleicht von der Formel C₆H₄O₄. *Hedeoma multiflora Benth.* (III) enthält *l*-Limonen, *Pulegon* u. *Menthon*. Das äther. Öl von *Lippia turbinata Gris.* (IV) enthält *d*-Limonen, *Sesquiterpene* u. *Phenole* (1,4,2-Xylenol), Ausbeute bei I 0,7—0,9%, D.₄²⁶ 0,889, n_D¹⁵ 1,4051, [α]_D²⁵ +35,5°. In einem Fall wurde bei II gefunden: D.₁₅ 0,914, n 1,4717. Bei III betrug die Ausbeute 0,6—55%, D.₄¹⁹ 0,912, n_D¹⁹ 1,4729, [α]_D¹⁹ +3,04°. Bei IV war die Ausbeute 0,15—20%, D.₄²² 0,9393, n_D²¹ 1,50274, [α]_D²² +69,12°. (Rev. Fac. Quím. ind. agric., Santa Fe, Argentina 15/16. 51—68. 1946/47.)

KUNZMANN 7262

René Salgues, Die Riechstoffe der Magensteine. Vf. berichtet über Unters. an Steinen, die gelegentlich in den Mägen von Nagetieren vorkommen, die sogenannten Bezoare; Aufzählung der Tiergattungen, bei denen derartige Gebilde anzutreffen sind, ihr Aussehen u. ihre Ausmaße. D. 0,44; Zus. (in %): Proteine 62, Fett 3, Kohlenhydrate 10, S 4, andere Mineralstoffe 21. An Aminosäuren wurden nachgewiesen: *Glykokoll*, *Alanin*, *Leucin*, *Glutaminsäure*, *Arginin*, *Lysin*, *Tyrosin*, *Tryptophan*, *Histidin* u. *Cystin* (Angabe des %-Geh. bei den verschied. Tieren). Alle untersuchten Steine zeigen einen deutlichen Moschgeruch; *Indol* u. *Skatol* wurden nachgewiesen, ferner *Muscon* (0,5—1%). — Auch bei verschied. Fischen lassen sich im Magen steinartige Gebilde nachweisen; Zus.: Proteine 76, Fett 4, Kohlenhydrate 1, S 2,2, andere Mineralstoffe 16,8%. An Aminosäuren wurden die gleichen, wie oben bei den Nagern angegeben, nachgewiesen, wenn auch deren prozentuale Zus. eine andere ist. Als Riechstoffe wurden nachgewiesen *Indol* u. *Skatol*, ein *Keton*, *p*-*Kresol*, eine nichtphenol. Substanz, C₁₀H₁₆O, die mit Campher isomer ist, *Benzoe*- u. *p*-*Oxybenzoesäure*. Das Keton u. die nachweisbaren Sterinabkömmlinge scheinen die eigentlichen Geruchsträger zu sein. (Ind. Parfumerie 2. 378—84. Dez. 1947.) H. P. FIEDLER 7268

Louis Ramseyer, Beitrag des Allondon-Werkes zur Entwicklung der Parfümerie. Im Rahmen der Entw. synthet. Riechstoffe erarbeiteten die ALLONDON-Werke verschied. Patentverff., vor allem zur Reindarst. von Alkoholen über deren Borsäureester, Synth. von aromat. KW-stoffen durch Ersatz der Chloride der FRIEDEL-CRAFTS-Synthesen durch die Borate, Vermeidung der Polymerisation von Aldehyden, Darst. von „Gallicol“ (reinstem Phenyläthylalkohol). (Ind. Parfumerie 2. 248—50. Aug. 1947.)

PEUKERT 7276

M. N. Havrenne, Parfüme und Seifen. Klassifikation in äther. Öle u. in synthet. Parfüme. Besprechung des Ranziditätsfaktors u. der Stabilität der Aldehyde: Ketone, Phenole, Alkohole, Ester u. Säuren. Kurze Darst. der chem. Unters. (freie Säuren u. Phenole) sowie Geruchsprüfung. (Ing. Chimiste [Bruxelles] 29. 97—110. Dez. 1947. de Forest, Bruxelles.)

H. FREYTAG 7276

S.-H. Renard, Zur Kosmetik der Eingeborenen in Afrika. Haarfärbemittel, Schminken, Hautpflegemittel. (Ind. Parfumerie 2. 263—65. Aug. 1947.) PEUKERT 7284

H. Czetsch-Lindenwald, *Testung von Pudergrundlagen*. Um die geeignetste Pudergrundlage der verschied. kosmet. u. therapeut. Puder zu finden, gibt Vf. eine Reihe von Testen an. W.- u. Ölaufnahmefähigkeit werden in der ENSLIN-App. geprüft. (Die angegebenen Kurvenbilder sind vertauscht. Der Ref.) Die Kühlwrkg. einzelner Puder beruht auf der Wärmeleitfähigkeit u. -kapazität des Puders. Zum Schluß wird eine Tabelle angegeben, in der die Pudergrundlagen nach ihrer Eignung, einen bestimmten Wirkstoff am besten zur Geltung zu bringen, angeordnet sind. Untersucht wurden: Kieselgur, MgO, MgCO₃, Zinkoxychlorid, TiO₂, Bi-Nitrat, Bolus, Talkum, Stearate u. verschied. Stärkesorten. (Mitt. chem. Forsch.-Inst. Ind. Österreichs 1. 58—60. Mai 1947. Sachendorf bei Knittelfeld.) GRAT. 7284

R. Grignard, *Lichtabsorption und Bau der organischen Moleküle*. Voraussetzung für die Wirksamkeit eines die Sonnenstrahlen absorbierenden Stoffes ist das Vorhandensein eines Benzol- oder Naphthalin-Rings als Grundchromophor, an welchen (als Hilfs- oder Komplementchromophor) CO- u./oder NH₂-Gruppen geknüpft sind. Vf. bringt ein Verzeichnis der als Sonnenschutzmittel benutzten Stoffe mit Angabe der geeigneten Dosierungen u. bespricht die Beständigkeit der Substanzen bei Belichtung. (Parfumerie mod. 39. 69—74. Febr. 1947.) SEIFERT. 7284

E. Mahler, *Die Kosmetik der Sonnenschutzmittel*. Vf. bespricht die Anforderungen, die an Sonnenschutzmittel am Strand, beim Skisport u. im Mittel- bzw. Hochgebirge gestellt werden; ihre Zus. (mit Arbeitsvorschriften), Eigg. u. die Eignung der verschied. wirksamen Stoffe (Tannin, Methylumbelliferon, Methylsalicylate, TiO₂ u. a. (Parfumerie mod. 39. 60—64. Febr. 1947.) SEIFERT. 7284

J. Deshusses und J. Terrier, *Analyse der „Nuanceurs“ genannten Haarfarben*. Aus Handelsartikeln zur Tönung der Haarfarbe sind nach DESHUSSES Farbstoffe u. Säuren mit 95%ig. A. bei einem Rückstand von etwa 10% Dextrin extrahiert worden. Der Geh. an Bor-, Wein- oder Citronensäure betrug bis 85%. Bei Anwesenheit von Leukobasen kamen 0,2% SO₂ vor. 23 Farbstoffe wurden capillaranalyt. bestimmt. (Mitt. Gebiete Lebensmittelunters. Hyg. [Bern] 38. 367—70. 1947. Genf, Labor. cantonal de chim.) GUDE. 7284

Sébastien Sabetay, *Über die Bestimmung tertiärer Alkohole in ätherischen Ölen*. Vf. verwahrt sich gegen die Behauptung von NAVES (C. 1946. II. 2479), daß er die Rk. von tert. Alkoholen mit NaNH₂ als allg. Best.-Meth. für diese Alkohole angegeben habe. (Helv. chim. Acta 30. 287. 1/2. 1947. Neuilly sur Seine.) OHLE. 7286

Paul Langlais und Louis-Jean Bollinger, *Eine neue Methode der Gehaltsbestimmung an Aldehyden*. Die bisher gebräuchlichen Methoden zur Gehaltsbest. an Aldehyden geben fehlerhafte Ergebnisse bes. bei gealterten Prodd., da sie den Anteil von Polymerisaten in diesen mitbestimmen. Vff. benutzen die Rk. der Aldehyde mit organ. prim. Basen (vor allem *Anilin*) unter Bldg. von Aldiminen als neue Best.-Meth. u. belegen durch Reihenanalysen deren Brauchbarkeit (Tabb. im Original). Gegenüber den Methoden von SABBETAY, STILLMANN u. REED, RECLAIRE u. FRANK oder BUTENZORG, deren Werte starke Unterschiede zeigen, gibt die neue Meth. Übereinstimmungen mit $\pm 0,5\%$. Auch die neue Meth. erfaßt Polymerisate in gealterten Prodd., der Fehler ist jedoch durch Dest. des Analysenmaterials u. Best. des Aldehyd-Geh. im Destillat eliminierbar. Ketone wirken wenig störend in Gemischen, da sie nur sehr schwer mit *Anilin* reagieren. Ein Zusatz von Katalysatoren (ZnCl₂, HgCl₂ oder AlCl₃) ermöglicht eine nachträgliche Best. des Ketongeh. im gleichen Reaktionsgang. Bei geringem Aldehyd-Geh. (unter 10%) zeigen sich Fehler, die durch Verbesserung des Verf. vermieden werden sollen. (Beschreibung des App. u. der Methode.) (Ind. Parfumerie 2. 251—56. Aug. 1947. Grasse, Établ. Charabot et Cie., Labor. de Recherches.) PEUKERT. 7292

XIV. Zucker. Kohlenhydrate. Stärke.

M. Simon, *Die Rolle des Natriums bei der Zuckerrübe*. Na wirkt wie K fördernd auf die Entw. der Zuckerrübe. Es empfiehlt sich deshalb unter gegebenen Umständen die Düngung mit NaCl-haltigen Kalisalzen. Von größter Wichtigkeit ist die Innehaltung des nötigen Mn-Status. (Publ. Inst. belge Améliorat. Betterave 15. 69—76. Mai/Juni 1947.) GRIMME. 7406

P. W. Golowin, *Über die Kolloide bei der Zuckerfabrikation*. Vf. weist nach, daß bei der Defäkation die stärkste Verringerung der Viscosität des Saftes bei dem für eine restlose Fällung der Kolloide optimalem Kalkverbrauch zu beobachten ist. So zeigt die jeweilige Viscosität gleichzeitig die vollständige bzw. noch unvollständige Fällung an. Weiter wird festgestellt, daß der CaO-Verbrauch, je nach Zus. u. Dauer der Lagerung des Rübensaftes, infolge verschied. Verunreinigungen u. schwankendem Säuregeh. mit-

unter weit über dem theoret. möglichen liegen kann. (Сахарная Промышленность [Zucker-Ind.] 21. Nr. 12. 31—33. Dez. 1947.) v. MICKWITZ. 7412

P. M. Ssilin und S. A. Ssilina, Anomale Löslichkeit von Kalk in Zuckerlösungen bei der Defäkation. In Ergänzung zur Arbeit von GOLOWIN (vgl. vorst. Ref.) wird die Frage einer den theoret. Überlegungen widersprechenden hohen Löslichkeit von Kalk im Rübensaft erörtert. Als n. Löslichkeit bei der Defäkation mit Kalkmilch werden 0,20 bis 0,25% CaO bei Arbeitstemp. von 80° angenommen. Die Praxis hat jedoch gezeigt, daß sich oft stark übersätt. Kalksgg. bilden, wobei fast das Doppelte der theoret. Kalkmenge in Lsg. geht. (Сахарная Промышленность [Zucker-Ind.] 21. Nr. 12. 33—34. Dez. 1947.) v. MICKWITZ. 7412

B.-A. Haagensen, Anwendung von Ionenaustauschern bei der Reinigung von Zuckersäften. Das Verf. verwendet die neuen im letzten Jahrzehnt entwickelten Ionenaustauscher aus synthet. Harzen u. erzielt damit 95—98% Eliminierung der Aschen u. 60—75% der organ. Nichtzuckerbestandteile, ein um 10% über dem verarbeiteten Zucker liegendes Rendement, eine bessere Qualität der Melassen, Säfte von 96—98% Reinheit, die unter gewissen Bedingungen fast farblos u. frei von Inkrusten u. Kalksalzen sind. Das Verf. kann in verschied. Stadien der Zuckerfabrikation eingeschaltet werden, am besten bei 12—15° Brix u. umfaßt 4 Etappen: Klärung, Abkühlung, Filtration u. Deionisation. (Sucrerie belge 66. 99—110. 1.—15/1. 1947.) WALCKER. 7412

Guido Malaguzzi Valeri, Untersuchung der Kristallisation des Zuckers beim Kochen. Bestimmung der Zahl und der Endgröße der Kristalle. Angaben über die Erzeugung gleichmäßiger Kristalle im Erstprod., Nachprod. u. Raffinat. (Ind. saccarif. ital. 37/40. 85—87. Mai/Juni 1947.) E. FÖRSTER. 7416

W. W. Binkley und M. L. Wolfrom, Zuckergewinnung aus Rohr- und Rübenzuckermelassen. Vff. beschreiben die Gewinnung von Saccharose aus Rohr- u. Rübenzuckermelassen durch Anwendung chromatograph. Verfahren. Als Absorptionsmittel dienen Tonerden (Florex u. Celite), zur Entw. des Chromatogramms wurde mit A. gearbeitet. Zucker hoher Reinheit konnte in einer Ausbeute von 74% des vorhandenen Zuckers aus Rohrzuckermelasse u. von 93% aus Rübenzuckermelasse isoliert werden. (J. Amer. chem. Soc. 69. 664—65. März 1947. Columbus, Ohio-State Univ., Chem. Dep.) HEYNS. 7418

S. C. Sen, Die Bereitung von Kandiszucker. Vorschrift zur Herst. von Kandiszucker in großen Kristallen, wie sie auch im Haushalt vorgenommen werden kann. (Ind. News Edit. J. Indian chem. Soc. 10. 75—76. 1947. Pusa, Central Sugar cane Res. Stat.) Ph. FRESENIUS. 7438

H. Evans und P. O. Wiehe, Versuche über Zuckerrohrwachstum in Mauritius. Von den Krankheitsgefahren für Zuckerrohr ist die Fichtenzapfenkrankheit am wichtigsten u. wird durch organ. Quecksilberverb. bekämpft. Auch Kalkwasser ist brauchbar. (Dep. Agric., Colony Mauritius, Sugar cane Res. Stat., Bull. 1947. Nr. 19. 1—36. Zuckerrohrversuchsstation und landwirtschaftliche Abteilung.) TÖDT. 7440

Jørgen Fakstorp, Saure Hydrolyse von pflanzlichen Rückständen. Untersuchungen über die Verzuckerung von landwirtschaftlichen Abfällen. Bei der Behandlung von Stroh mit SO₂ unter Druck gehen geringe Mengen reduzierenden Zuckers in Lsg.; Anwendung von Röhreinrichtungen verbessert das Ergebnis nur wenig; der Ligninanteil wird teilweise angegriffen. Stroh u. Schalen ergeben beim Säureaufschluß beträchtliche, die Wrkg. der Hefe störende Furfuralmengen. Es ist möglich, durch stufenweise Hydrolyse mit SO₂ eine Pentosen- bzw. Hexosenfraktion frei von C₅- bzw. C₆-KW-stoffen zu erhalten, wobei die mechan. Durcharbeitung eine Rolle spielt. Der übliche Aufschluß des säurehaltigen Rückstandes mit verd. H₂SO₄ liefert beträchtliche Mengen reduzierenden Zuckers. Der Aufschluß von landwirtschaftlichen Abfällen mit reiner SO₂ verspricht wenig Erfolg, da die beiden Kohlenhydrattypen in stärkeren Lsgg. nicht getrennt werden können, der Prozentgeh. an Zucker im Aufschluß verhältnismäßig niedrig ist u. durch Gegenstrombehandlung durch Rückumwandlung noch gemindert wird. (Ingeniørvidensk. Skr. 1947. Nr. 3. 1—16. Kopenhagen, TH.) MANZ. 7442

H. A. Schuette und A. J. Ihde, Ahornzucker: Bibliographie früherer Mitteilungen. 2. Mitt. (1. vgl. C. 1936. II. 923.) Eingehende Würdigung des Schrifttums aus den Jahren 1535 bis 1933 (147 Zitate) unter besonderer Berücksichtigung der Patentliteratur. (Trans. Wisconsin Acad. Sci., Arts Letters 38. 89—184. 1946. ausgeg. 30/12. 1947. Madison, Wis.) GRIMME. 7460

H. Belval, Gefrorene Zuckerrüben. Rohrzuckerbestimmung und Aufstellung der Zuckerbilanz. In gefrorenen Zuckerrüben entsteht nach dem Auftauen eine faulige Substanz als Folge der Bldg. von Dextran (I) durch einen unbekannt. Coccus. I ist stark rechtsdrehend, durch Cu ausfällbar u. ist als weißes, amorphes, geschmackloses, wenig hygroskop., in A. unlösl., aber wasserlösl. Pulver isoliert worden. Bei der Zucker-

Best. durch Polarisation verursacht es infolge seiner starken Rechtsdrehung Fehlanalysen, da es nach der Klärung mit Pb-Acetat auch in durchsichtigen Lsgg. noch vorhanden ist. Nur eine zeitraubende Meth. ergibt richtige Resultate. (Sucrerie belge 66. 216—21. 1.—15/6. 1947.) WALCKER. 7472

L. H. Lampitt, C. H. F. Fuller, N. Goldenberg und G. H. Green, Stärken und Stärkefraktionen. 1. Mitt. Die Bestimmung von Dextrose und Maltose durch das Ferricyanid-Carbonat-Reagens mit besonderer Berücksichtigung der Wirkung anorganischer Salze. Die oxydierende Kraft des Ferricyanid-Carbonat-Reagens gegenüber Dextrose u. Maltose wird durch die Anwesenheit von NaCl u. Na-Acetat verringert. Dies geschieht schon durch solche Mengen, wie sie nach der Hydrolyse mit HCl oder mit β -Amylase in Ggw. von Eisessig-Na-Acetat als Puffer vorhanden sind. Zur Analyse sollten Zuckersgg. zuerst an den p_H -Wert des $K_3[Fe(CN)_6]-Na_2CO_3$ angeglichen werden; außerdem müßte die Einstellung des Reagens in Ggw. von soviel Elektrolyt, wie in der Zuckerslg. vorhanden ist, erfolgen. Da während der Stärkehydrolyse mit nHCl bei 100° das Reagens laufend durch die heiße Säure abgebaut wird, wird folgende Analysenmeth. empfohlen: 0,04—0,4% Stärkelsg. in nHCl wird auf dem sd. W.-Bad unter Rückfluß 3 bis 4 Std. erhitzt; das gefundene $K_3[Fe(CN)_6]-Na_2CO_3$ wird mit 1,02 oder 1,03 multipliziert, um den Verlust während des Erhitzens zu korrigieren. Die gefundene Zahl wird dann mit 0,90 multipliziert u. dadurch der endgültige Stärkewert erhalten. Auch das diffuse Tageslicht verringert die oxydative Kraft des Reagens, desgl. längeres Aufheben im Dunkeln. (J. Soc. chem. Ind. 66. 68—73. März 1947. London, Lyons Labor.) WITTELSBACH. 7490

XV. Gärungsindustrie.

H. Brahmer, Maximum-Ausbeuten bei der Züchtung von Mikroorganismen. Gegenüberstellung der Ausbeuteformeln bei der Preßhefegewinnung nach EFFRONT, CLAASSEN u. FINK unter Berücksichtigung des Eiweißgeh. der Hefe. Dieser ist von Bedeutung für die Maximum-Ausbeute, die 471 g Hefe-Trockensubstanz aus 1000 g Saccharose beträgt. Bei Verss. wurden 98% davon erreicht. Tabellen, Kurven. (Svensk Papperstidn. 50. Nr. 11 B. Festschr. tillägnad Erik Hägglund 53—60. 1947.) SCHINDLER. 7506

W. Diemair und W. Fresenius, Über Wuchshefen und ihre chemische Zusammensetzung. 1. Mitt. An Hand von Tabellen wird über Unterss. der allg. Zus. von 3 Biosynhefen u. 1 Molkenhefe unter Berücksichtigung des Gesamtlipoidgeh. u. der red. Substanzen berichtet. Die Biosynhefen werden nach dem Biosynverf. gewonnen, das auf submerser Züchtung bes. der Gattungen Aspergillus u. Oospora in Sulfitablaugen oder Molken unter Vermeidung der Bldg. von Fruchtkörpern beruht. Der Purin-N-Geh. von 7 Wuchshefen liegt zwischen 0,46 u. 0,76%, der Purin-N-Anteil am Gesamt-N-Geh. zwischen 8,1—9,4%. Als Gesamt-S-Geh. wurden 0,37—0,69% festgestellt. Der Durchschnitt von 0,4% entspräche einem Höchstgeh. von 1,5% Cystin u. Methionin, wenn andere S-Verbb. nicht vorliegen sollten. (Dtsch. Lebensmittel-Rdsch. 43. 117—19. Dez. 1947. Frankfurt/Main, Univ., Inst. f. Lebensmittelchem.) SCHINDLER. 7506

Julius Muxel, Die mikrobiologische Eiweißgewinnung. Zusammenfassender Bericht über die Gewinnung von Futterhefen u. Hefeprodukten. Beschreibung der verschied. Verff. zur Gewinnung der Ausgangsprodd. (Holzverzuckerung) u. zur Aufarbeitung der Rohprodukte. (Mitt. chem. Forsch.-Inst. Ind. Österreichs 1. 60—65. Mai 1947. Linz-Urfahr.) J. KEIL. 7506

Marvin J. Johnson, Industrielle Gärungen. Übersichtsbericht. Alkoh. Gärung (aus Getreide u. Holzprodd.), Hefeproduktion (Bäckerhefe, Futterhefe), Antibiotica (Penicillin, Streptomycin), bakterielle u. andere Gärungen (Butylen-(2,3)-glykol, Milchsäuregärung, Clostridicum-Gärungen, Citronensäure, Itaconsäure, Gluconsäure, Riboflavin).—90 Literaturzitate. (Annu. Rev. Microbiol. 1. 159—72. 1947. Madison, Wis., Univ., Dep. of Biochem.) K. MATER. 7510

Onorato Verona und Gino Florenzano, Über Anwesenheit und Vorkommen einiger Brettanomyces-Species bei der Weingärung. Zusammenfassender Bericht über das Vork. von Hefen des Brettanomyces-Typs auf Trauben u. im Wein, deren Anwesenheit jedoch dem Weingetränk infolge ihrer esterifizierenden Wrkg. bei der Nachgärung einen arom. Geschmack gibt. (Ric. sci. Ricostruzione 17. 1401—04. Sept./Okt. 1947.) SCHINDLER. 7554

Maynard A. Amerine, Die Zusammensetzung von kalifornischen Weinen auf Ausstellungen. Unters. von 399 Proben weißer Tischweine, 282 Proben roter Tischweine u. 488 Dessertweinproben, die auf verschied. Messen u. Ausstellungen 1937 bis 1939 in Kalifornien beurteilt wurden, auf Alkohol, Extrakt, Zucker, gesamte Säure, flüchtige Säure, p_H , gesamtes SO_2 (u. teilweise auch freies SO_2), Tannin, Farbe, Eisen, Acetalde-

hyd, gesamte u. flüchtige neutrale Ester, Glycerin u. teilweise Nachweis von Oxymethylfurfurol. Diskussion der Ergebnisse. (Wines and Vines 28. Nr. 1. 21—23, 42—43, 45; Nr. 2. 24—26; Nr. 3. 23—25, 42—46. 1947. Davis, Univ. von Kalifornien.)

KIELHÖFER. 7554

W. Ch. Pasjuk, Gewinnung von Weinessig aus Obst- und Beerenabfällen unter Verwendung der Reinkulturen von Hefe und Essigbakterien. An Abfällen der Apfelwein- u. Apfelsaftherst. sowie der Marmelade- u. Kompottfabrikation wird gezeigt, daß bei Anwendung der Reinkulturen von Hefe u. Essigbakterien ein guter Essig erhalten werden kann. Der Mangel an Mineralstoffen in den Weinen aus natürlichen Säften u. den Obst- u. Beerenabfällen wird durch Zugabe der von HENNEBERG empfohlenen Mineralsalze ebenso behoben wie durch Zugabe von Ammoniumsätzen. Die Kultur von Bact. aceti-1 neigt nur wenig zur Bldg. dichter u. elast. Filme, welche die Belüftung u. Vergärung erschweren. Stärker neigen dazu die Kulturen von Bact. orleanense-51-c. In den Essigbakterienkulturen mit ihrer losen Zellbindung sind die absterbenden Zellen leicht zu entfernen. Bact. Schützenbachi-28 bewirkt im Labor. u. im Fabrikbetrieb keine Oberflächenverstopfung der Späne. Die Mineralstoffaufnahme ist hier besser als bei Bact. orleanense-51-c u. 2 anderen Schützenbachi-Varietäten. Im Drehgenerator wird hiermit aus Apfelwein ein 13,5%ig. Essig im Großvers. gewonnen. Die Zugabe von Ammoniumsätzen zu den Obst- u. Beerenweinen erhöht die Säurebildg. u. Entwicklungsintensität der Essigbakterien. In den Abfallweinen sind diese weitgehend abhängig vom Aufnahmevermögen für die Mineralsalze. Der Abfall wird mit Pektinase geklärt. Die Ggw. von 0,5—1% Essigsäure erzeugt das p_H 4—3,5, verhindert die Entw. des Aspergillus niger u. aktiviert die Pektinasetätigkeit. Durch ca. 1%ig. Essigsäure wird die akt. Hefeentw. verhindert. (Микробиология [Microbiology] 16. 508—18. Nov./Dez. 1947. Moskau, Labor. der Militärgarnison.)

LEBTAG. 7564

J. Ribereau-Gayon und E. Peynaud, Das Vorkommen von Butylen-(2.3)-glykol in durch Gärung hergestellten Getränken. Butylen-(2.3)-glykol (I) bildet ein ständiges Nebenprod. der alkoh. Gärung. Es wird eine volumetr. Mikrometh. zur I-Best. in Ggw. von Glycerin (II) angegeben. I u. II werden in Ggw. von Na_2CO_3 , bei zuckerhaltigen Weinen unter gleichzeitigem Zusatz von $CuSO_4$ zwecks Oxydation entstehenden Methylglyoxals, durch W.-Dampfdest. abgetrennt u. anschließend aus dem Destillat über eine Fraktionierkolonne der fast stets vorhandene Acetaldehyd (III) abgetrennt. Die I-Lsg. wird mit 0,02n Perjodsäure oxydiert, wobei aus I quantitativ III, aus II CH_2O entsteht, überschüssiges Oxydationsmittel durch Bisulfitslg. entfernt. III-Best. in Ggw. von CH_2O : zur neutralisierten Lsg. 20 cm³ Boratlg. geben (p_H 8,5—9; 25 g Na-Borat, 25 cm³ H_2SO_4 ad 1 Liter) 0,2 g Asparagin (oder 10 cm³ 2%ig. Lsg. zusetzen) u. III abdestillieren. CH_2O wird unter Bldg. eines Pyrimidinderiv. gebunden. Die III-Best. erfolgt durch Titration seiner Hydrogensulfidverb. nach JAULMES u. ESPEZEL (Ann. Falsificat. Fraudes 28. [1935.] 325) mit 0,1n Jodslg. nach Ansäuern mit HCl. Der I-Geh. von Weinen schwankt zwischen 328—1350 mg/Liter. Außerdem enthielten diese fast stets einige mg Acetylmethylcarbinol (IV). In 4 von 6 alger. Weinen war Diacetyl (1—6 mg/Liter) nachweisbar. Biere enthielten 10—51 mg I/Liter, vergärte Fruchtsäfte 280—940 mg I u. 2—9 mg IV/Liter, Brot < 10 mg I u. 18—24 mg IV/kg. (Bull. Soc. chim. France, Mém. [5] 14. 894—96. Sept./Okt. 1947.)

K. MAIER. 7592

Robert Benesch, Anwendung des photoelektrischen Colorimeters zur Bestimmung von Phosphorsäure, speziell in Hefe. Die colorimetr. Meth. zur Best. von P_2O_5 durch Sulfo-molybdänblau nach DENIGÈS kann auf Substanzen mit einem Geh. von 1—2% angewendet werden. 0,01% werden bei Verwendung eines photoelektr. Colorimeters (Firma JOUAN) mit 5% Genauigkeit erfaßt. Die Best. von P_2O_5 in Hefe nach Veraschung (K_2CO_3 , H_2O_2) wird beschrieben. (Bull. Soc. Chim. biol. 29. 1109—14. Okt./Dez. 1947. St.-Ouen L'Aumone, Labor. des fabriques de levure, sucre et alcools.)

K. MAIER. 7592

M. D. Choperija, Vitamin C im Weintraubensaft. Die Best. von Ascorbinsäure (I) beruht bei den durchgeführten Verss. auf der Fähigkeit des Indicators Dichlorphenol-indophenol (II), 12 H-Atome unter Farbumschlag (red. Form) zu entziehen. Die Umsetzung zwischen I u. II war nicht äquivalent, vielmehr wurde empir. 1 mg I = 11,4 cm³ einer 0,001n Lsg. von II gleichgesetzt. Die Unters. der Weintrauben auf ihren I-Geh. wurde mit ihrem Reifen begonnen, der höchste I-Geh. wurde beim Durchschnitt der Weintraubensorten in der 3. Reifeperiode gegen den 20. August festgestellt. Der höchste I-Geh. von allen untersuchten Weintraubensorten, unabhängig von der Reifeperiode, lag bei 8,24%. In den reifen Trauben ging der I-Geh. zurück. (Виноделие и Виноградство СССР [Weingewinn. u. Rebzucht UdSSR] 7. 12—13. 1947. Grusin. Zweigstelle des Inst. „Magaratsch“.)

v. КУТЕПОВ. 7604

XVI. Nahrungs-, Genuß- u. Futtermittel.

H. T. Herrick, *Industrielle Verwertung landwirtschaftlicher Grundsubstanzen*. Besprochen wird die rationelle techn. Verwertung von landwirtschaftlichen Abfällen oder Überschüssen, wie Luzerne, tier. Fetten u. Ölen, Äpfeln, Getreide, Baumwolle, Früchten, Häuten, Leder u. Gerbstoffen, Ölfrüchten, Bataten, Tabak u. Kartoffeln. (Chim. et Ind. 57. 431—40. Mai 1947.) GRIMME. 7630

Charles F. Poe und Elizabeth M. Nyholm, *Die Wirkung von sauren Nahrungsmitteln auf Kochgefäße aus rostfreiem Stahl*. Bericht über Kochverss. mit den verschiedensten säurehaltigen Früchten in Gefäßen aus rostfreiem Stahl. Die Kochprodd. wurden colorimetr. nach SNELL auf Fe u. Cr, mit der Dimethylglyoximmeth. auf Ni getestet. Die in mehreren Tab. angegebenen Analysenwerte zeigen, daß die 3 Metalle prakt. unlösl. beim Kochen mit sauren Früchten sind. (Univ. Colorado Stud., Ser. D 2. 307—12. April 1947.) GRIMME. 7630

Arne Schulerud, *Der Gehalt an Phytinsäurephosphor in norwegischen Mehl- und Brotarten*. 2. Mitt. Faktoren, die die Zersetzung der Phytinsäure beim Backen beeinflussen und der Gehalt an Phytinsäurephosphor in gewöhnlichem norwegischen Brot. (1. vgl. C. 1945. I. 852.) Die Zersetzung der Phytinsäure (I) beim Backen hängt von der Getreidesorte, dem Ausmahlungsgrad des Mehles, der Temp., dem Säuregrad u. Feuchtigkeitgeh. des Teiges u. der Teigführung ab. In Ggw. von Ca wirken Säuren weniger zersetzend auf I. Ohne Ca zersetzen bes. HCl u. Milchsäure I. Mit Ausnahme von Weizenvollkornbrot sind in norweg. Broten keine bemerkenswerten Mengen I enthalten. Die Erhöhung des Ca-Geh. durch Zugabe von CaCO₃ zum Vollkornbrot ist unzumutbar, da es in Ggw. von I als unlösl. Salz ausfällt. Lediglich im hellen, prakt. I-freien Weizenbrot kann eine Zugabe von CaCO₃ den nutzbaren Ca-Geh. erhöhen. (Acta physiol. scand. 14. 1—15. 30/9. 1947.) HAEVECKER. 7674

F. Je. Budagjan, B. D. Wladimirow, L. M. Lewitski und K. A. Schtschurow, *Einfluß kleiner Mengen von Baumwollkuchen auf den menschlichen Organismus bei andauerndem Gebrauch*. Ein Zusatz von 10% Baumwollkuchen zum Roggenmehl ist für den menschlichen Organismus noch erträglich. Der Geh. an freiem giftigem Gossypol (I) im Preßkuchen beträgt 0,085%, an gebundenem, physiolog. indifferenten I 1,36%. — Beim Backen verringert sich der Geh. an freiem I auf 1/4, wodurch eine bedeutende Entgiftung erreicht wird. (Гигиена и Санитария [Hyg. u. Sanitätswes.] 12. Nr. 7. 28—33. Juli 1947. Ernährungsinstitut der Akad. der Med. Wiss. der UdSSR, Abt. für Diät u. Ernährungshyg.) TROFIMOW. 7674

A. A. Adamowa und M. A. Lebedewa, *Baumwollkuchen als zusätzliche Nahrung*. Durch den hohen Eiweißgeh. von 35—41% u. den Fettgeh. von 7,5—9% ist der Baumwollkuchen ein wertvolles Nahrungsmittel. Eine direkte Verwendung des Kuchens für die menschliche Ernährung wird durch die Ggw. von giftigem freiem Gossypol (I) (0,11—0,20%, bezogen auf die Trockensubstanz) beeinträchtigt. Verss. zeigten, daß durch Erhitzen auf 120° u. Einw. von 25% Feuchtigkeit das freie I in ungiftiges gebundenes I übergeht. Im Autoklaven bei 120° u. 25% Feuchtigkeit vollzog sich die Umwandlung in 1 Std., bei noch höheren Temp. geht die Umwandlung auch ohne Ggw. von Feuchtigkeit vor sich. (Гигиена и Санитария [Hyg. u. Sanitätswes.] 12. Nr. 7. 33—35. Juli 1947. Leningrad, Wiss. Forschungslabor. für Ernährungshyg.) TROFIMOW. 7674

G. Tondeur, *Verwendung von Baumwollsaatmehl zur menschlichen Ernährung in belgischen Kongo*. Baumwollsaatmehl ist sehr nährstoffreich u. sollte mehr u. mehr auch zur menschlichen Ernährung herangezogen werden. Dem stand bis vor kurzem der hohe Geh. an physiol. nicht unschädlichem Gossypol entgegen, der sich vor allem in den Preßkuchen auswirkte. Der Übergang zur Ölgewinnung durch Extraktion hat hier zu bedeutender Herabsetzung des Gossypolgeh. geführt. Hierbei bewährten sich vor allem Hexan, Trichloäthylen u. gewisse Alkohole. So behandelte Baumwollsaatmehle können ohne Gefahr bis zu 20% bei der Brotherst. mit verarbeitet werden, wodurch der Nährwert erheblich verbessert wird. (Bull. agric. Congo belge 38. 3—58. März 1947. Brüssel.) GRIMME. 7674

G. M. Natadse, *Über den Vitamingehalt der pflanzlichen Produkte der Grusinischen SSR*. Von Grünzeug besitzt Petersilie mit 260 mg% den höchsten Geh. an Vitamin C (I); es folgt Sellerie mit 117 mg%, Kresse 92 mg%. Radieschen enthalten 86 mg%, frische Kartoffeln 48 mg% I. Der I-Geh. beträgt bei Citronen 68,8 mg%, Mandarinen bis 50 mg%, Erdbeeren 66 mg%. An Carotin (II) enthält Koriander — 12,0 mg%, Petersilie — 8,4 mg%, Dill — 8,9 mg%. Obst u. Beeren sind allg. arm an II; so enthalten Aprikosen 0,8—3 mg%, Mandarinen 3 mg%, Pflaumen bis 9 mg% II. (Гигиена и Санитария [Hyg. u. Sanitätswes.] 12. Nr. 2. 25—29. 1947.) TROFIMOW. 7690

A. Ss. Wetscher, *Die Plastiden der Mohrrübe als Kolloidsysteme und Vitaminträger*. Analysen zweier Proben von *Mohrrübenplastiden*, erhalten durch energ. Zerreiben des Zellmaterials u. fraktioniertes Zentrifugieren des polydispersen Zellsaftsyst. mittels Superzentrifuge. Für die wichtigsten Bestandteile ergaben sich folgende Gehh. (in % des lufttrockenen Materials): Protein 22,25—31,00; Kohlenhydrate (vorwiegend Stärke) 3,58—12,98; Lipoide 26,00—34,19; Aschenbestandteile 6,63—8,98, davon P₂O₅ 2,22 bis 3,26, Fe 0,09—0,218, Cu 0,0053; Carotin 2,15—2,42; Ascorbinsäure 0,12; Feuchtigkeit 4,05—10,86. Extraktionsverss. mit Lipidlösungsmitteln zeigen, daß der größere Teil des P an Proteine, nicht an Lipoide gebunden ist. Ein kleiner Teil des Fe geht in die Lipidfraktion ein. Die Hauptbestandteile der Karottenplastiden sind also die gleichen wie die der Plastiden grüner Blätter: Proteine u. Lipoide. — Durch Elektrolyte flocken wss. Suspensionen von Mohrrübenchromoplasten aus. Die hauptsächlich wirksamen Kationen lassen sich nach der Intensität ihrer Wrkg. einteilen: 1. (Flockung innerhalb 1 Min.) Ag⁺, Pb²⁺, Fe²⁺, Ba²⁺, Cu²⁺; 2. (Flockung innerhalb 15 Min.) Co²⁺, Zn²⁺, Sn²⁺, Mg²⁺, Ca²⁺, Mn²⁺; 3. (Flockung innerhalb 24 Std.) Sn⁴⁺, Fe³⁺, Al³⁺, Na⁺, K⁺, NH₄⁺. Die ausflockende Wrkg. von CaCl₂ u. MgCl₂ (sowie wahrscheinlich einiger anderer Salze) ist reversibel. — Es folgen Vorschläge zur techn. Herst. wirkstoffreicher Plastidenpräp. (Zentrifugierung oder kombinierte Flockung u. Zentrifugierung, anschließend Sterilisierung bzw. Trocknung) sowie zu deren Verwendung als Zusätze zu den verschiedensten Nahrungsmitteln (unter anderem Broterzeugnisse, Konfekt, Margarine). (Биохимия [Biochimia] 12. 196—200. Mai/Juni 1947. Krasnodar, Inst. für Nahrungsmittelind.)
FRANKE. 7690

Eigil Etrrup Petersen und **Fritz Schönheyder**, *Untersuchungen über den Ascorbinsäureverlust unbehandelter, getrockneter Gemüse während der Lagerung*. Verss. mit *Wirsingkohl*, *Weißkohl* u. *Spinat* zeigen, daß bei konstant gehaltenen äußeren Bedingungen (Feuchtigkeit u. Temp.) die Abnahme des *Ascorbinsäure*-Geh. während der Lagerung wie eine Rk. I. Ordnung verläuft. Sie kann daher anschaulich durch die Halbwertszeit charakterisiert werden. Da die *Dehydroascorbinsäure*-Werte nur gering waren, wurden sie nicht berücksichtigt. Mit Ausnahme des *Weißkohls*, der bei 60° getrocknet wurde, sind die anderen Gemüse bei 90° getrocknet worden. Die getrockneten, pulverisierten Prodd. wurden bei 25° in Exsiccatoren über verschied. Salzlgg., die die Luftfeuchtigkeit konstant halten sollten, gelagert. Die Halbwertszeiten für die beiden Kohlarten betragen für 2% Wassergeh. noch über 600 Tage, bei 12% Wassergeh. jedoch nur noch 20 Tage. Für *Spinat* liegen die Werte bei den stark entwässerten Pulvern um die Hälfte niedriger. (Arch. Biochemistry 13. 245—52. 1947. Aarhus, Dänem., Univ., Biochem. Inst.)
LOCH. 7690

W. Price-Davies, *Ein kurzer Überblick über den Ascorbinsäuregehalt von dehydratisiertem Kohl, der in den Fabriken des Vereinigten Königreichs in der Saison 1945 hergestellt wurde*. Der *Ascorbinsäure*(I)-Geh. von dehydratisiertem Kohl, der in 17 Fabriken hergestellt wurde, wurde durch Titration mit 2,6-Dichlorphenolindophenol bestimmt; die I wurde aus den Pflanzengewebe mit 5%ig. Methaphosphorsäure in einem „Waring Blender“ extrahiert. Die statist. Analyse der Ergebnisse zeigte, daß die Fabriken, die nach den Normen des Ernährungsministeriums arbeiten, u. diejenigen, die nicht nach diesen Normen arbeiteten, dehydratisierten Kohl mit gleichem I-Geh. lieferten. Der I-Geh. von Sommerkohl, der etwas geringer als der des Frühjahrskohls ist, zeigte während der Saison nur geringe Schwankungen, wenn auch gegen Ende der Saison der I-Geh. etwas höher ist. Die prozentuale Retention der I in gekochtem, dehydratisiertem Kohl u. in gekochtem, frischem Kohl ist von derselben Größenordnung (ca. 30%). (J. Soc. chem. Ind. 66. 29—31. Jan. 1947. London, Government Labor.)
K. F. MÜLLER. 7690

Walter G. Frankenburg, *Untersuchungen über die Fermentation von Zigarrentabak*. 1. Mitt. *Das Wesen der Fermentation; Verluste von Feststoffen; Vermehrung unlöslicher Stoffe*. Es wird eine Bilanz der Gewichtsverluste des pennsylvan. *Zigarrentabaks* bei der Fermentation aufgestellt. Neben den Austrocknungsverlusten gehen von den insgesamt etwa 7—10% Trockensubstanzverlusten der größte Teil durch Oxydation zu CO₂, NH₃ u. H₂O verloren. Aus der Blattoberfläche werden anorgan. Substanzen entfernt. Ein Teil der lösl. Bestandteile wird durch die Bldg. von unlösl. Ca-Verbb. u. Tannin-Eiweißstoffen wasserunlöslich. (Arch. Biochemistry 14. 157. 1947.)
LOCH. 7734

G. Kaess, *Der Einfluß der Verpackung auf die Haltbarkeit von Tabakwaren bei hoher Temperatur und hoher relativer Feuchtigkeit*. Vf. berichtet über das Verh. verschied. Verpackungstoffe im Hinblick auf die Haltbarkeit von Tabakwaren (vgl. nachst. Ref.). (Papierfabrikant, Wbl. Papierfabrikat. 1945. 6—10. Jan.)
LIEBNER. 7734

G. Kaess, *Der Einfluß der Verpackung auf die Haltbarkeit von Tabakwaren bei hoher Temperatur und hoher relativer Feuchtigkeit*. (Vgl. vorst. Ref.) Um bei hoher Temp.

u. Luftfeuchtigkeit das Auftreten von Schimmelpilzen auf Tabakwaren zu vermeiden, wurde bei 30° u. 95% relativer Luftfeuchtigkeit das Verh. von Packungen geprüft, die mit Verpackungstoffen verschied. W.-Dampfdurchlässigkeit versehen waren. Das Wachstum von Schimmelpilzen erfolgt bei einer Lagerdauer von höchstens 2—3 Monaten, wenn der W.-Geh. am Packungsrande einen Grenzbetrag überschreitet, der dem W.-Geh. entspricht, der entsteht, wenn sich der Dampfdruck über den Tabakwaren im Gleichgewicht mit dem von Luft mit einer relativen Feuchtigkeit befindet, bei der das Pilzwachstum eingestellt wird. Bei längerer Lagerdauer haben sich (neben Blechpackungen) hochwertige Verpackungstoffe, wie Zinkfolie, kaschirt auf Luvithermfolie, mit dampfdichter Verklebung bewährt. (Wbl. Papierfabrikat. 75. 96—98. Sept./Okt. 1947.)

LIEBNER. 7734

A. van Kreveld, *Räumliche Anordnung und Wechselwirkungsenergien kleiner Teilchen*. In Fortsetzung früherer Arbeiten, in denen gezeigt wurde, daß zwischen den Fettkugeln in Milchfettemulsionen beträchtliche Kräfte herrschen, wird auf Wahrscheinlichkeitstheoret. Grundlage eine Verknüpfung zwischen der räumlichen Anordnung u. der energet. Wechselwrkg. zwischen den einzelnen Teilchen hergestellt. Die Rechnungen können auf homogene Systeme u. auf Mischungen verschied. Teilchen angewandt werden. Als Verteilungsfunktion wird die von ZERNICKE u. PRIEES benutzt. Die Rechnung wird soweit durchgeführt, daß die Wechselwirkungspotentiale aus den Verteilungsfunktionen u. damit aus den experimentellen Auszählungen ermittelt werden können. (Physica 13. 265—78. Mai 1947. Leeuwarden, Coöperative Condensfabriek Friesland, Res. Dep.)

RÜDIGER. 7756

J. C. D. White, J. A. B. Smith und C. H. Lea, *Die Wirkung einer hohen Vorerhitzungstemperatur mit oder ohne Anwendung von Äthylgallat auf die Lagerfestigkeit einer mittels eines Gray-Jensen-Trockners durch Versprühen hergestellten Vollmilchpulvers*. Bei der die Lagerfestigkeit von Vollmilchpulver steigenden Behandlung der Ausgangsmilch durch Vorerhitzung auf ca. 190° F — höhere Temp. gibt keine weitere Verbesserung — tritt als Nachteil ein „Kochgeschmack“ des Erzeugnisses auf. Die Haltbarkeit desselben läßt sich auch durch Zugabe von 0,07% Äthylgallat (I) als Fettantioxygen nicht unwesentlich erhöhen (vgl. J. Dairy Res. 14. [1946.] 378). Es wird an einer mittels eines GRAY-JENSEN-Trockners hergestellten Trockenvollmilch in den 2 verschied., unabhängig von einander untersuchenden Instituten geprüft, ob die Mitverwendung von I die Herst. eines gut haltbaren Erzeugnisses auch bei niedriger Vorerhitzung (auf 160° F), wobei „Kochgeschmack“ nicht auftritt, ermöglicht; die Lagerverss. werden bei 47°, 37°, 15° sowie bei Zimmertemp. ausgeführt. Je niedriger die Lagertemp. ist, umso stärker wirkt sich der Einfl. der höheren Vorerhitzung sowie der Zusatz von I verbessernd (sinnesphysiol. u. chem.-analyt.) aus; beide Faktoren kombiniert führen zu einer Steigerung des Effektes. Es zeigt sich aber, daß bei niedrigerer Vorerhitzung der Milch durch zusätzliche Verwendung von I ein ins Gewicht fallender Vorteil für die Praxis nicht zu erzielen ist. Für beschränkte Lagerzeiten dürfte die Kombination höhere Vorerhitzung u. Zusatz von I die Verpackung des Fertigprod. in einer indifferenten Gasatmosphäre ersetzen können. In lackierten Zinnbehältern ist die Haltbarkeit etwas besser als in solchen aus blankem Zinn. Der Temp.-Koeff. der Zers. des Milchpulvers liegt bei den Proben aus niedriger vorerhitzter Milch niedriger als bei denen aus höher vorerhitzter Milch. (J. Dairy Res. 15. 127—39. Juni 1947. Kirkhill, Ayr, Hannah Dairy Res. Inst. and Cambridge, Low Temperature Res. Station in Biochem. and Biophysics.)

TÄUFEL. 7756

H. Martel, *Verbot der Anwendung von Borsäure zur Butter- und Margarinekonservierung*. Ein vom Vf. aus gesundheitlichen Gründen gefordertes sofortiges Verbot, Borsäure ± Borate für die Konservierung von Butter u. Margarine zu benutzen, wird von der Acad. nat. de Méd. einstimmig befürwortet. (Bull. Acad. nat. Méd. 131.) ([3] 111.) 427—28. 1947.)

SCHULENBURG. 7758

Ralph P. Tittsler, George P. Sanders, Homer E. Walter, Donna S. Geib, Oscar S. Sager und Harry R. Lochry, *Wirkungen der Lactobacillen auf die Qualität des mit pasteurisierter Milch hergestellten Cheddarkäses*. Drei Typen des *Lactobacillus casei* (I), *L. arabinosus* (II), *L. pentosus* (III), *L. fermenti* (IV) u. *L. Plantarum* (V) wurden auf ihren Einfl. auf die Qualität des Cheddarkäses geprüft. Alle zeigten rasches Wachstum, das Maximum lag zwischen 2 u. 12 Wochen. *L. bulgaricus*, *L. helveticus*, *L. lactis* u. *L. acidophilus*, der Milch zugefügt, wurden nicht im reifen Käse gefunden. IV ist gasbildend u. geschmackbeeinflussend, I säuert, aber vermehrt die Proteolysis nicht, verursacht bei längerer Zeit säuerlichen Geschmack u. „kurzen“ Körper. Einige Stämme von II, III u. V begünstigen die Geschmacksbildg. ohne merkbar zu säuern. Andere Stämme hatten wenig oder keine Wirkung. (J. Bacteriol. 54. 276. Aug. 1947. Washington, D. C., Agricult. Res. Admin., Dep. of Agricult.)

KUNZMANN. 7760

L. Thuriaux, *Beitrag zur Kenntnis von an Kalk relativ reichen Futtermitteln aus Katanga: Leguminosen, Grünmasse von Süßpataten, Typha latifolia*. In mehreren Tabellen werden die Werte an Kernnährstoffen, P_2O_5 u. CaO von 10 in Katanga weit verbreiteten Leguminosen, von Süßpatatenkraut u. der Grünmasse von *Typha latifolia* mitgeteilt u. mit anderen bekannten Futtermitteln in Vgl. gesetzt. (Bull. Inst. roy. colonial belge 18. 322—31. 1947.) GRIMME. 7782

N. D. Dijkstra, *Verdaulichkeit und Nährwert von künstlich getrocknetem Gras*. Das Gras verschied. Schnittes wurde in einem rotierenden Trommeltrockner nach dem Koloröl-Syst. bei 150 u. 200° u. im ВРОЕК-Trockner bei 250, 400, 500 u. 700° Lufttemp. der Trocknung unterworfen. Es ergab sich in allen Fällen ein ziemlich großer Unterschied zwischen den bestimmten u. berechneten Werten des Geh. an verdaulichen Rohprotein. Das bei 150, 200 u. 250° getrocknete Gras lieferte für die Verdaulichkeit nahezu die gleichen Werte; eine nur kleine Differenz wurde auch bei den bei 400—700° getrockneten Grasproben festgestellt. Der mittlere Verdaulichkeitskoeff. des bis 250° getrockneten Grases betrug 66,2 u. der des ab 400° u. höher getrockneten nur 53,8. Für proteinfreie organ. Substanz waren die Koeffizienten für die erwähnten Proben 74,0 u. 70,4. Der Geh. an verdaulichem Protein bei den bei 400—700° getrockneten Proben war um 25—29% unterhalb dem theoret. Wert geblieben, bei den zwischen 150 u. 250° getrockneten um 10—11%. Zur Berechnung des verdaulichen Proteins aus dem gefundenen Protein u. dem Stärkeäquivalent der Rohfaser sowie des Rohproteins von frischem u. künstlich getrocknetem Frühjahrs- u. auch frischem Herbstgras wird eine Formel angegeben, ebenso zur Berechnung nur aus dem Rohfasergehalt. Sämtliche so ermittelten Werte lagen höher als die unmittelbar bestimmten. — Tabellen. (Veren. Exploitat. Proefzuivelboerderij Hoorn, Versl. 1947. Versl. landbouwkund. Onderz., C. Rijkslandbouwprefstat. Hoorn Nr. 54. 11. 1—48, ausgeg. 1948.)

H. FREYTAG. 7782

J. J. Ryan, *Zusammensetzung und Verdaulichkeit irischen Heus*. Das irische Heu erwies sich im allg. arm an Protein u. Rohfaser. Der Stärkewert war beachtlich hoch, die Verdaulichkeit war gut. (J. Dep. Agric. [Dublin] 44. 56—61. 1947. Cork, Univ., Coll.) GRIMME. 7782

N. D. Dijkstra, *Versuche über die Konservierung von Gras*. 1. u. 2. Mitt. 1. *Versuche über die Konservierung von Gras mit Kartoffelmehl*. Nach der HARDELANDSchen Konservierungsmeth. wird Zuckerrüben- u. Kartoffelbrei dem einzulagernden Material beigelegt. Der Zusatz an diesen Kohlenhydraten soll die Milchsäuregärung stimulieren. Zucker u. Kartoffeln können allerdings vom bakteriolog. Standpunkt aus nicht gleichgesetzt werden, weil Zucker ein gutes, Stärke ein schlechtes Substrat für Milchsäurebakterien ist. Die Einlagerung erfolgte in einem trocknen Holzsilu. Zu 100 kg Gras wurden 4,02 kg Kartoffelmehl gefügt. Die Silage führte zu keinem Erfolg. Es hatte eine ausgeprägte *Buttersäuregärung* u. Zers. der Proteine stattgefunden. Die Kohlenhydrat-Verluste waren nicht größer als bei gut verlaufenen Zuckereinlagerungen, die Verluste jedoch an Rohprotein waren ca. 2- bis 3mal größer. — 2. *Versuche über die Konservierung von Gras mit Molkenpulver*. Molkenzusatz läßt nach bakteriolog. Unters. eine günstige Wrkg. erwarten, zurückführbar auf die *Lactose* der Molke. 100 kg Gras wurden mit 4,02% Molkenpulver versetzt, entsprechend 2,82 kg Lactose. Der Erfolg der Einlagerung war ziemlich gut, obgleich noch etwas Buttersäure u. eine größere Menge von Proteinspaltprodd. vorhanden sind. Die Verluste an Kohlenhydraten waren nur etwas höher als bei einer erfolgreichen Zuckerkonservierung im wasserdichten Silu. Die Verdaulichkeit wurde geprüft. (Veren. Exploitat. Proefzuivelboerderij Hoorn, Versl. 1947. Versl. landbouwkund. Onderz., C. Rijkslandbouwprefstat. Hoorn Nr. 54. 15. 1—17, ausgeg. 1948.)

H. FREYTAG. 7782

L. Gisiger und U. Weidmann, *Untersuchung von Trockengrasmehl*. Untersucht wurden Trockengrasmehlproben, von denen eine größere Anzahl wegen zu niedrigen Geh. an Roheiweiß oder zu hohen Geh. an Rohfaser zu beanstanden war (Mindestgeh. an Roheiweiß 16%, Höchstgeh. an Rohfaser 20%). 20 Proben ergaben folgende Nährstoffschwankungen in %: Rohprotein 12,9—24,5, Reineiweiß 11,2—21,6, verdauliches Eiweiß 7,1—14,9, Rohfett 2,4—5,8, N-freie Extraktstoffe 36,6—44,1, Rohfaser 6,5 bis 14,6, Asche 6,5—14,6, W. 5,5—14,0. (Landwirtsch. Jb. Schweiz 61. 918—19. 1947. Liebefeld-Bern, Eidg. agrikulturnem. Anst.) GRIMME. 7786

P. Lassablière und A. M. Leroy, *Untersuchungen über partielle Ersetzbarkeit von Milch durch ausgeglichene Kunstmehle bei der Aufzucht von Kälbern*. Die übliche Gabe von 8,5 Liter Vollmilch wurde bzgl. Gew.-Zunahme der Kälber (n. 780 g täglich) übertrafen durch tägliche Verfütterung von 1) 3 Liter Vollmilch + 1000 g Kunstmehl aus 61% Satzmehl u. Abfällen von Nährteig, 12% Bohnenmehl, 10% Trockenhefe, 10% Mineral-Vitamin-Würze, 5% Knochenmehl, 2% Leinsamenmehl (1055 g Gew.-

Zunahme), 2) 9 Liter entrahmte Milch + 700 g Kunstmehl aus 90% Gerstenmehl, 5% Hefe, 5% Würze (800 g Gew.-Zunahme) u. 3) 3,45 Liter Milch aus Trockenmilch + 1,44 kg gemalztes Handelsmehl (900 g Gew.-Zunahme). (Lait 27. 360—61. Juli/Aug. 1947.) D. PETERS. 7786

L. Rivera Brenes, J. I. Cabrera und F. J. Marchán, *Die Verwendung von Zuckerrohrmelassen als Teil von konzentriertem Milchviehfutter bei Verwendung von Merckergras als Rauhfutter*. Zuckerrohrmelassen können ohne Nachteile einen Teil von proteinreichen Futterkonzentraten ersetzen. (J. Agric. Univ. Puerto Rico 31. 203—14. April 1947. Rio Piedras, Univ. of Puerto Rico, Agric. Exp. Stat.) KRUSEN. 7786

F. R. Jones und D. M. Brasher, *Polarographische Bestimmung von Blei in Nahrungsmitteln*. Unzerstört gebliebene organ. Substanz wird durch HClO_4 vollends zerstört. Fe(III) wird durch NH_2OH zu Fe(II) red., Sn, dessen Welle ($-0,45$ V) zu nah der Pb-Welle ($-0,5$ V) liegt, wird ausgeschaltet durch Einstellung auf pH 2,5—3,0, Zn, As, Cu ($-0,7$, $-1,1$, 0 V) stören nicht. Der Diffusionsstrom wird noch nach der Viskosität korrigiert. Die App. ist die HEYROWSKÝ-Zelle, das Polarogramm wird mit dem HEYROWSKÝ-Mikro-Polarographen (NEJEDLY, Prag) aufgenommen. — Ausführung: 5 g der Probe werden im KJELDAHL-Kolben wie üblich mit H_2SO_4 — HNO_3 -Mischung aufgeschlossen. Die Menge H_2SO_4 soll 2 cm^3 nicht überschreiten; zur erfolgreichen Zers. wird ein Stehenlassen der Probe über Nacht mit HNO_3 empfohlen. Zum Schluß wird mit einigen Tropfen HClO_4 erhitzt, mit 50 cm^3 W. verd. u. gekocht. Die Säurekonz. (mit 0,5n NaOH bestimmt) soll 2,5n nicht übersteigen. 10 cm^3 werden in die Best.-Zelle gebracht, 0,1 g $\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$ zugesetzt, gelinde gekocht, Bromphenolblau u. Thymolblau zugesetzt, H_2 durchgeleitet, mit 5n NaOH bis eben violett versetzt. Dann wird im W.-Bad unter standardisierten Bedingungen zwischen $-0,2$ u. $-0,7$ V polarographiert. Durch Messung der Voll. der Lsg. während der Operation wird die Korrektur für Viskosität möglich. Standard-Bedingungen: Temp. 25°, Höhe der Hg-Säule 60 cm, Hg-Abfluß 1,56 mg/Sek. usw. Die Konz. der Analysenbeispiele beträgt 10^{-5} — 10^{-6} mol. Pb, daher die großen relativen Fehler in % Pb. (Analyst 72. 423—27. Okt. 1947. London, J. Lyons & Co. Ltd., Labors.) v. WILPERT. 7788

M. Potter, *Bestimmung des Farbtones von Lösungen und von Nahrungsmitteln*. Zur Farbbest. dienen folgende anorgan. Lösungen: Farbton Nr. 1 (gelb) 1 g K_2CrO_4 in 100 cm^3 W.; Nr. 2 (orange) 5 g $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ in 100 cm^3 W.; Nr. 3 (blutrot) $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CNS})_6]$, 2 cm^3 1%ig. FeCl_3 + 1 g KCNS auf 100 cm^3 W.; Nr. 4 (rot) 5 g CoCl_2 auf 100 cm^3 W.; Nr. 5 (azurblau) $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4$, 5 g Nr. 6 + 5 cm^3 NH_4OH konz. mit W. auf 100 cm^3 ; Nr. 6 (hellblau) 5 g CuSO_4 auf 100 cm^3 W.; Nr. 7 (grün) 5 g NiCl_2 auf 100 cm^3 W. (Mitt. Gebiete Lebensmittelunters. Hyg. [Bern] 38. 161—64. 1947. Bern, Eidg. Gesundheitsamt.) SCHEIFELE. 7788

E. J. Eastmond, *Spektrometrische Untersuchungen über Änderungen des Farbreflexionsvermögens von Nahrungsmitteln*. Es wurde ein spektrometr. Verf. entwickelt, aus der Farbreflexion von Nahrungsmitteln auf deren Eignung für den Verbrauch zu schließen. Es zeigte sich, daß die zu untersuchenden Proben zunächst homogenisiert werden müssen. Für gewisse dehydrierte Nahrungsmittel ist das Verf. über einen erstaunlich weiten Bereich der Partikelgröße verwendbar, bei anderen muß dagegen die Teilchengröße zur Unters. genormt werden. (Physic. Rev. [2] 71. 274. 15/2. 1947. Western Regional Res. Labor.) STAHL. 7788

K. Peters, *Über die Färbung von Eiweißkörpern mit Speisefarben*. Zur mikr. Identifizierung von Eiweißkörpern im Gemisch mit Talkum durch Anfärbung erwiesen sich nach zahlreichen Verss. nur die Präpp. „Lila in Lsg., verbürgt unschädlich“ (Methylviolett BB + Viktoriascharlach 3R) u. „Blau F Nr. 135 in Lsg.“ (Oxaminreineblau 6B hochkonz.) der Fa. SCHIMMEL & Co. (Miltitz bei Leipzig) als geeignet. (Pharmazie 2. 228. Mai 1947. Berlin-Charlottenburg, Chemodur G. m. b. H.) KALIX. 7788

F. Adam und A. Zust, *Die Bestimmung des „Geigy 33“ in Mahlprodukten und das Verhalten des Insektizids beim Mahlprozeß*. „Geigy 33“ enthält etwa 75% des Insektizids p.p'-DDT, zu dessen Best. der PAe.-Extrakt von 15 g Getreide bzw. 10 g Mehl durch eine 3 bzw. 6 cm hohe Schicht Al_2O_3 chromatograph. von Getreidestoffen befreit, nach Abdampfen des PAe. im Reagenzglas mit 0,2 g KNO_3 u. 2 ml Konz. H_2SO_4 versetzt u. 20 Min. im sd. W.-Bad erhitzt wurde. Die Mischung wurde in W. gegossen u. ausgeäthert. Dann wurde der Ätherrückstand in 10 ml Methanol gelöst u. mit 20 ml alkoh. 10%ig. Na-Methylatlg. versetzt u. schließlich die Blaufärbung colorimetriert. Durch Reinigen u. Schälen des Getreides ist der DDT-Geh. von 0,12 unter 0,003% gesenkt worden. (Mitt. Gebiete Lebensmittelunters. Hyg. [Bern] 38. 371—75. 1947. Luzern, Kantonales Labor.) GUDE. 7798

J. G. Shrikhande und Ram Dev, *Verwendung von Brom bei der Bestimmung von Aldosen*. Nach der Meth. der Vff., die wesentlich schneller wirkt als die von HERZ-

FIELD u. LENART, werden die verschied. Aldosen (Standardmeth.: 50 mg Glucose, Galaktose, Arabinose oder Xylose in wss. Lsg.) oder Di- oder Trisaccharide mit naszierendem Br (aus 20 cm³ 0,5%ig. KBr-, 20 cm³ 0,15%ig. KBrO₃-Lsg. u. 25 cm³ 0,1n H₂SO₄) in einer Flasche oxydiert (Verhältnis Kohlenhydrat:Br im Bromid-Bromatgemisch 1:2) u. 10 Min. sich selbst überlassen; nach Zusatz von 35 cm³ 0,1n NaOH wird gut geschüttelt u. 20 Min. bei 30° stehengelassen. Dann wird mit 35 cm³ 0,1n H₂SO₄ angesäuert, um nicht verbrauchtes Br frei zu machen, nach 5 Min. 15 cm³ 5%ig. KJ zugefügt, 30 Min. stehengelassen u. das äquivalente freie Jod mit 0,05n Thiosulfatlsg. titriert. 1 cm³ 0,1n Thiosulfatlsg. entspricht: 7,004 mg Aldopentose, 9,005 mg Aldohehexose, Lactose u. Maltose, 17,11 mg Saccharose, 14,86 mg Raffinose u. 8,105 mg Stärke (diese muß vorher hydrolysiert werden). 40% Fructosezusatz war bei Verss. ohne Einfluß. Verwendung des Verf. bei Aldosenbest. in Honig u. Zuckersirup. Die Bestimmungen können in sauren u. alkal. Lsgg. vorgenommen werden. Die große Anwendbarkeit (bei 4—188 mg Aldose), Einfachheit u. Billigkeit der Meth. werden hervorgehoben. (Ind. News Edit. J. Indian chem. Soc. 10. 125—30. 1947. Kampur, Indian Inst. of Sugar Technol.) WINGCHEN. 7812

A. R. Deschreider, *Die Bestimmung des Nicht-Zucker-Anteils der Früchte in Konfitüren mit Glucosesirup*. Der Nicht-Zucker-Anteil ist ein Maß für den Fruchtgeh. einer Konfitüre. Eine Vers.-Reihe ergibt, daß er sich in mit Glucosesirup hergestellten Marmeladen nur einwandfrei bestimmen läßt, wenn die Zus. des verwendeten Kristallsirups genau vorgeschrieben ist, oder wenn reine Glucose verwendet wird. (Fermentatio [Gand] 1947. 66—69. Jan./Mai.) ROSSOW. 7814

F. Kutter, *Die Extraktermittlung in Obstsaften und -Konzentraten*. Die Extraktwerte für Wein, Süßwein u. Bier werden auf Grund des spezif. Gew. in der Schweiz nach der Plato-Tabelle ermittelt. Die gleiche Tabelle kann auch für Trauben- u. Kernobstsaft u. deren Konzentrate dienen. Bei letzteren ist es empfehlenswert, mit der gleichen Menge W. auf D. 1,22—1,40 zu verdünnen. Die bis D. 1,5563 erweiterte PLATO-Tabelle wurde in Schweiz. Brauerei-Rdsch. 1946. Nr. 9/10. veröffentlicht. (Mitt. Gebiete Lebensmittelunters. Hyg. [Bern] 38. 164—75. 1947. Zürich.) SCHEFFELE. 7818

Shingo Ikeda, *Beitrag zur Untersuchung des Tabakrauches*. Beim Durchleiten des von der Hauptmenge W. u. teeriger Substanz befreiten Tabakrauches durch mit fester CO₂ oder fl. Luft gekühlte Gefäße wird ein hellbraunes Öl erhalten, das nach Tabakbasen riecht u. gegen Lackmus alkal. reagiert. Nach Behandlung mit verd. Säure riecht es angenehm nach Tabakrauch u. reagiert neutral; in ihm wurden niedere aliph. Aldehyde, Pyridin, Pyrrol u. Phenol festgestellt. Längeres Einatmen der Dämpfe dieses Öles bewirkte Abtötung von Mäusen. Der ursprünglich aus dem Tabakrauch abgetrennte Teer wurde mit überschüssiger verd. H₂SO₄ versetzt u. mit W.-Dampf dest., wodurch 2—4% (bezogen auf den verrauchten Tabak) eines hellgrünen Öles gewonnen wurden, in dem mittels chromatograph. Adsorptionsanalyse Azulen (F. 98°) rein isoliert werden konnte. (Sci. Pap. Inst. physic. chem. Res. [Tokyo] 42. Nr. 1180. 80. März 1947.) LIEBNER. 7836

G. Schwarz und **G. Sydow**, *Über die Eignung von Guajacol als Ersatz des Guajac-reagens' „New“ zum Nachweis der Hoherhitzung von Milch*. Als Ersatzreagens auf Guajacolgrundlage wurde das „Hoherhitzungsreagens N 3“ (H. R. N 3) ausgearbeitet u. hinsichtlich seiner Empfindlichkeit derjenigen der amtlich vorgeschriebenen Guajacol-lsg. angepaßt. Aus verschied. Sauerstoffüberträgern wurde die Lsg. gewählt, die Haltbarkeit u. genaue Dosierung gewährleistet. Das Verh. gegenüber Schwermetallsalzen u. Konservierungsmitteln wurde untersucht. Beschreibung der Unters. u. prakt. Verss. an Hand von 27 Tabellen. (Milchwissenschaft 2. 424—33. Nov. 1947. Kiel, Versuchs- u. Forschungsanst. für Milchwirtschaft, Chem. Inst.) SCHINDLER. 7856

G. Schwarz und **G. Sydow**, *Der Nachweis der Hoherhitzung von Milch mit Hilfe des „Hoherhitzungsreagens' N 3“*. Inhaltlich verkürzte Wiedergabe der vorst. referierten Arbeit. (Molkerei-Ztg. 1. 195. 20/12. 1947.) DANNENBAUM. 7856

Cesar Gonzalez-Diaz und **Rene O. Cravioto**, *Beitrag zur Untersuchung der Zusammensetzung der Buttermilch*. Unters. von 24 Milchproben auf p_H, D., N-, u. Aschen-Geh., von 23 Proben auch auf feste Bestandteile, Fett u. Milchzucker, 13 Proben auf Thiamin, Riboflavin u. Niacin, 12 Proben auf Vitamin A u. Carotin, von 10 Proben auf Ca, P, Fe, u. von 1 Probe auf Ascorbinsäure. Die Zusammenstellungen zeigen starke Unterschiede. (An. Escuela nac. Ci. biol. 4. 371—74. 15/8. 1947. Mexico, Esc. Nac. de Cienc., Biol. Labor. de Chim. de Alim. y Labor. del Inst. de Nutriol.) KUNZMANN. 7856

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

C. Paquot, *Theorien der Autoxydation. Antioxydantia*. Übersicht mit zahlreichen Literaturangaben. (Ind. Corps gras 3. 111—17. 140—43. Mai 1947.)

PEUKERT. 7878

Hans v. Euler, Lucie Ahlström und Barbro Ek, *Versuche über die Sauerstoffaufnahme in ungesättigten Fettsäuren und Fettsäureestern*. 1. Mitt. In der WARBURG-App. wird bei 37° der Einfl. verschied. Zusätze (z. T. von Vitamincharakter) auf die Autoxydation natürlicher Öle (hauptsächlich Erdnußöl (I) u. Dorschlebertran (II)) untersucht. Die spezif. Oxydationsgröße $A = \text{mm}^3 \text{O}_2/\text{mg Substanz} \cdot \text{Std.}$ wird in Tabellen zusammengestellt. Meist werden 1—2 cm³ Öl zu den Verss. verwendet. Für 1000 A ergibt sich bei: I 3,0—3,6, I + 37 bzw. 320 mg Vitamin A 84 bzw. 160, I + ca. 400 mg Vitamin A-Acetat ca. 660, I + 0,3 cm³ Linolensäuremethylester 420—2700, I + Vaccensäure 52—240, I + 0,2 mg Methyl-naphthochinon 5,1—7,0, I + 20 bzw. 50 γ α -Tocopherol 7,8 bzw. 11,3; II 9,1—10,0, II + 60 γ α -Tocopherol 2,6, II + 85 γ Vitamin K 4,9, II + 80 γ Cholesteryloleat 7,9, II + 0,5 mg Methyl-naphthohydrochinon 6,4, II + 100 γ Anilin 32,4. Als gegen Oxydation schützende Lösungsmm. sind Cocosöl u. Laurinsäure-äthylester bes. geeignet. Auch Sonnenblumenöl zeigt trotz erheblichen Geh. an doppelt ungesätt. Säure nur sehr geringe A-Werte u. gute Schutzwrgk. gegenüber gelöstem Carotin. (Ark. Kem., Mineralog. Geol., Ser. A 24. Nr. 17. 1—12. 1947. Stockholm, Univ., Inst. f. organ.-chem. Forschung.)

FRANKE. 7878

A. Paleni, *Die Entfärbung von Pflanzenölen mit Aktiverden*. Bericht über den heutigen Stand der Ölentfärbung mit Aktiverden u. Vers. zur Klärung der dabei sich abspielenden Vorgänge. (Olii minerali, Grassi Saponi, Colori Vernici 24. 56—58. Mai 1947. 77—78. Juli/Aug. 1947. Porto Marghera.)

GRIMME. 7894

J. C. Dittmer, *Dampf-Scrubber und seine Wirksamkeit bei Leinölkesseln*. Der Dampf, der beim Erhitzen von Leinöl aufsteigt, besteht zu 95% aus fl. Tröpfchen von rund 10 Mikron Durchmesser. Außerdem ist in den Dämpfen das unangenehme schleimhautreizende Acrolein enthalten, was die Absaugung der Dämpfe unerlässlich macht. Die Beseitigung der Dämpfe kann erfolgen, indem sie, mit Luft gemischt, in die Kesselfeuerung geblasen werden, was sich aber als unwirtschaftlich erwiesen hat. Besser ist es, die Dämpfe in einem Scrubber mit W. zu waschen. Dies kann geschehen, indem man die Dämpfe durch Kühlrohre abkühlt, sie im Gegenstrom durch mit geeigneten Materialien beschickte Türme streichen läßt oder sie einem W.-Sprühnebel entgegenführt. Meth. 1 u. 2 sind wenig wirtschaftlich, so daß Meth. 3 empfohlen wird. Am besten bewährte sich hier der Scrubber von PEASE-ANTHONY, bei dem die Dämpfe in eine rotierende Bewegung versetzt u. aufs feinste zerstäubt werden. Verss. mit genau beschriebenen verschied. Ausführungen des Scrubbers ergaben, daß die Dämpfe von Leinöl, das auf 580° F. erhitzt war, den Scrubber geruchlos verließen. (Chem. Engng. 54. Nr. 3. 110—13. März 1947. Brooklyn, N. Y., National Lead Co.) FRIEDEMANN. 7894

T. P. Hilditch, P. A. Laurent und M. L. Meara, *Die gemischt-ungesättigten Glyceride von flüssigen Fetten*. 6. Mitt. Kristallisation von Rapsöl bei niedriger Temperatur. (4. vgl. C. 1943. II. 1603.) In Fortsetzung einer früheren Arbeit (HILDITCH u. PAUL, C. 1936. I. 1336) wird ein schon vorher untersuchtes mit Alkali raffiniertes ostind. Rapsöl erneut auf konstituierende Fettsäuren u. Glyceride geprüft. Nach Fraktionierung des Öles aus Aceton bzw. Ae. bei —15, —20 u. —30° werden die erhaltenen 3 Glyceridfraktionen in bekannter Weise in die Methylester übergeführt u. letztere wiederum durch frakt. Krist. aus Aceton bzw. Ae. bei tiefer Temp. in je 2 Fraktionen zerlegt. Es erfolgt dann die Fraktionierung der Ester durch Vakuumdest. (Identifizierung durch JZ. u. VZ. sowie durch spektrograph. Analyse nach vorheriger standardisierter Isomerisierung (Konjugierung) mittels Alkali). Als Ergebnis stellt sich heraus, daß im Rapsöl mehr Linolensäure vorhanden ist, als seither angenommen; außerdem tritt, was unbekannt ist, in kleiner Menge eine Dokosandensäure (C₂₂H₄₀O₂) auf. Die konstituierenden Fettsäuren des Rapsöles bestehen aus Myristin- (0,2), Palmitin- (2,2), Stearin- (0,4), Arachin- (0,5), Behen- (1,5), Lignocerinsäure (0,8%); an ungesätt. Fettsäuren sind vorhanden Hexadecen- (0,1), Öl- (15,2), Linol- (16,0), Linolen- (7,0), Eruka- (53,8) u. Dokosandensäure (2,3%). Die konstituierenden Glyceride bestehen gemäß auswertender näherungsweiser Rechnung zu 54 Mol% aus Glyceriden mit 1 ungesätt. C₁₈-Säure u. 2 ungesätt. C₂₂-Säuren (Mono-oleo-di-erucin), zu 23 Mol% aus Glyceriden mit 2 ungesätt. C₁₈-Säuren u. 1 ungesätt. C₂₂-Säure (Di-oleo-mono-erucin), zu 18 Mol% aus Glyceriden mit je 1 gesätt. u. ungesätt. C₁₈-Säure u. 1 ungesätt. C₂₂-Säure (Mono-gesätt.-mono-oleo-mono-erucin). (Die Angabe „oleo“ bzw. „erucin“ bedeutet dabei ungesätt. C₁₈- bzw. C₂₂-Säure. (J. Soc. chem. Ind. 66. 19—22. Jan. 1947. Liverpool, Univ.)

TÄUFEL. 7894

Ch. Vanneck, *Einige Betrachtungen über die Gewinnung von Palmöl*. Zusammenfassende krit., durch Verss. gestützte Betrachtungen, bes. vom Standpunkt der Kolloidchemie aus, über die die technolog. Gewinnung von Palmöl durch Pressung beeinflussenden Faktoren. Behandelt werden die morpholog. Zus. der Fruchtpülpe u. ihre Vorbehandlung (natürlicher Wasserentzug, künstlicher Wasserentzug durch forcierte Erhitzung im Autoklaven u. plötzliche Entspannung) oder milde Behandlung unter Phasenumkehr der natürlichen Öl-in-Wasser-Emulsion, ferner die Pressung, die Trennung des Rohöles vom W. (durch Absetzen oder durch Zentrifugieren) mit oder ohne vorherige Erhitzung. Als ausschlaggebend werden für die Verarbeitung hingestellt die rationelle Vorbehandlung der Frucht u. die sachgemäße Behandlung beim Erwärmen u. beim Pressen, wobei Zerstörung der natürlichen Emulsion (entweder durch Phasenumkehr oder durch vollständige Trocknung) sowie Öffnung der ölführenden Zellen zu erstreben sind. Ölverluste beim Zentrifugieren gehen im wesentlichen auf fehlerhafte Präparierung der Frucht zurück, was durch energ. Erhitzung vor der Pressung abgestellt werden kann. Als gut geeignetes Fabrikationsverf. wird der „wet process“ bezeichnet, vorausgesetzt, daß die Sterilisation langsam erfolgt u. mit der Phasenumkehr der natürlichen Emulsion verknüpft ist. (Bull. agric. Congo belge 38. 75—102. März 1947. Labor. de Chimie de l'Inéac.) TÄUFEL. 7894

M. D. Nadkarni, J. W. Atran und S. V. Shah, *Fett aus den Samen von Vanguera spinosa (N. O. Rubiaceae)*. Die eßbaren Früchte von Vanguera spinosa enthalten in den Samen 38,5% (Extraktion mit Bzl.) Öl mit folgenden Kennzahlen: Spez. Gew. $24^{\circ}/26^{\circ} = 0,9515$; Refraktionsindex $26^{\circ} = 1,4780$; SZ. 3,9; VZ. 190,75; JZ. 88,63; REICHERT-MEISSL-Z. 1,56; POLENSKE-Z. 0,48; Acetyl-Z. 5,8; Unverseifbares 0,95%. Die Gesamtfettsäuren (Ausbeute 87%; JZ. 103,2; SZ. 201,7; mittleres Mol.-Gew. 277,65) bestehen gemäß dem Ergebnis der TWITCHELL-Trennung zu 27,86% aus festen u. zu 72,14% aus fl. Festssäuren. Letztere stellen sich, in üblicher Weise untersucht, als ein Gemisch aus Öl- u. Linolsäure dar. Die Fraktion der festen Fettsäuren (F. 52°; SZ. 209,3; mittleres Mol.-Gew. 207,6) läßt sich weder durch fraktionierte Kristallisation aus Aceton oder durch eine solche als Zinksalz aus sd. Bzl., noch durch frakt. Dest. der Methylester in ihre Konstituenten zerlegen; durch extrem verlängerte Wasserdampfdest. des Fettsäuregemisches wird der Nachweis der Ggw. von Palmitin- (67,5%) u. von Stearinsäure (32,5%) möglich. Aus dem Unverseifbaren wird eine weiße Substanz vom F. 56—58° (wahrscheinlich ein KW-stoff) sowie eine solche vom F. 205—210° isoliert (Sterin, dessen Acetat bei 62—63° schmilzt). Die Gesamtfettsäuren setzen sich zusammen aus einem sehr innigen Palmitin-Stearinsäuregemisch (27,85%), Ölsäure (32,46%), Linolsäure (39,69%). (J. Indian chem. Soc. 24. 25—30. Jan. 1947.)

TÄUFEL. 7894

—, *Das Öl von Tetracarpidium conophorum*. Das goldgelb gefärbte Samenknöll dieser im trop. Westafrika vorkommenden Euphorbiacee, auch Conophoröl genannt, weist folgende Konstanten auf: D.¹⁵ 0,936—0,939, n¹⁵ 1,4835—1,4870, VZ. 190—195,4, JZ. (Wijts) 198—204, Unverseifbares 0,2—0,6%, E. der Fettsäuren 24—25°, Hexabromidzahl 47,7. Nach HILDITCH, RILEY u. GLADSTONE (J. Soc. chem. Ind. 66. [1947.] 293) enthalten die Fettsäuren 84—91% ungesätt. Säuren, vor allem Linolensäure. Das Öl trocknet bei Raumtemp. nach 4 Tagen zu einem klaren Film. Mit 3% Pb-Mn-Trockner auf 180° erhitzt, trocknet es nach 18 Std., für sich allein auf 300° erhitzt, gelatiniert es nach 6 Stunden. Es ist als Leinölersatz verwendbar, wenn die frisch gereinten Samen auf 100° erhitzt werden, um Hydrolyse des Öls durch ein Enzym zu vermeiden. (Bull. Imp. Inst. 45. 131—33. April/Juni 1947.)

STEINER. 7894

P. I. Chacko, *Extraktion von Eingeweideöl aus Süßwasserfischen aus dem „Collair Lake Area“, Madras*. Bei der Verarbeitung einer Reihe namentlich aufgeführter Süßwasserfische aus dem „Collair-See“ wird aus den Eingeweiden in primitiver Weise durch Auskochen mit W. ein dunkelgelbes Öl (jährlich etwa 10000 Pfund engl.) abgetrennt, das vorwiegend als Brennöl verwendet wird. Bei einer durchschnittlichen SZ. 31,4 enthält es in 1 g 50—330 I. E. Vitamin A. (Current Sci. 16. 288—89. Sept. 1947. Kilpauk, Madras, Inland Fisheries Office.)

TÄUFEL. 7898

Paul Levy, *Das Wollfett*. Zusammenfassung des Schrifttums. (Chim. Peintures 10. 271—76. Sept., 319. Okt. 1947.)

WILBORN. 7924

M. L. Karnovsky, W. S. Rapson und M. Black, *Südafrikanische Fischprodukte*. 25. Mitt. Die Bestimmung des Unverseifbaren in Seetierölen nach der Methode der Society of Public Analysts. (24. vgl. C. 1946. II. 2513.) Auf Grund eigener Erfahrungen wird mitgeteilt, daß die übliche Meth. zur Ermittlung des Unverseifbaren in Seetierölen (Analyst 58. [1933.] 203) nicht immer zu zuverlässigen Ergebnissen führt. Deshalb werden eingehende krit. Verss. mit Ölen verschied. Herkunft ausgeführt; einflußnehmend sind vor allem Art u. Menge des Unverseifbaren unter Berücksichtigung der

Konz. der Seifen, aus denen es zu extrahieren ist; die n. Typen von Seifen haben wenig Einfluß. Squalen, Vitamin A u. Sterine werden bei der Extraktion weniger zäh zurückgehalten als Fettalkohole u. α -Glyceryläther. Bei Ölen mit letzteren Komponenten wird bei der vorgeschriebenen nur 3maligen Extraktion mit Ae. ein erhebliches Defizit augenfällig. Die Zahl der Extraktionen muß daher von Fall zu Fall bis zu 4 erhöht werden. (J. Soc. chem. Ind. 66. 95—99. März 1947. Rondebosch, Univ. of Cape Town, South Africa.)

TÄUFEL. 7932

T. P. Hilditch und S. P. Pathak, *Der Gebrauch der Tieftemperatur-Kristallisation bei der Bestimmung von konstituierenden Säuren von flüssigen Fetten*. 4. Mitt. Seetieröle. Die konstituierenden Säuren und Glyceride eines grauen (atlantischen) Seehundes. (3. vgl. J. Soc. chem. Ind., Trans. and Commun. 65. [1946.] 74.) Krit. Betrachtungen über die Anwendung der Li- bzw. Pb-Salzmeth. auf die Trennung von Fettsäuregemischen mit hochgesätt. Säuren (Gefahr der Autoxydation u. der Polymerisation). Ausführungen über die besser geeignete Meth. der Tieftemp.-Kristallisation in erster Operation aus acetoniger Lsg. bei -60° , anschließend aus Ae. bei -30° bzw. -40° . Dieses Verf. eignet sich auch zur Fraktionierung der konstituierenden Glyceride. Anwendung der Meth. auf das Öl (Speck- sowie Leberöl) eines grauen (atlant.) Seehundes (Halichoerus grypus). Gewinnung des Specköles durch Extraktion des Gewebes mit Aceton, Umslg. aus PAe. (fahlgelbe Farbe; Verseifungsäquivalent 294,1; JZ. 162,2; SZ. 0,9% (Ölsäure); Unverseifbares 0,5%). Fraktionierte Kristallisation der Gesamtfettsäuren (10%ig. Lsg.) aus Aceton erst bei -60° , dann (unlös. Fraktion) bei -40° , schließlich (unlös. Fraktion) aus Ae. bei -30° ; Beschreibung einer Abwandlung des Verfahrens. Die Fraktionen werden in die Methylester übergeführt u. im Vakuum fraktioniert dest.; es werden ermittelt Myristin- (4,7 Mol%), Palmitin (12,1), Stearin- (2), Arachinsäure (0,1), ungesätt. C₁₄ (3,3), C₁₆ (19,2), C₁₈ (31,8), C₂₀ (12,9), C₂₂ (13,4), C₂₄ (0,5). Die analoge Fraktionierung der Glyceride führt zu folgenden Ergebnissen: Monounesättigt-digesättigt (6,1 Mol%), monogesätt.-diungesätt. (44,5), triungesätt. (49,4); monounesätt. C₁₆ (67,5), diungesätt. C₁₆ (—), monounesätt. C₁₈ (89,0), diungesätt. C₁₈ (3,2), monounesätt. C₂₀₋₂₂ (67,2), diungesätt. C₂₀₋₂₂ (6,6). — Aus 250 g Leber werden 7,1 g Lipide (weniger als 3% des Gewebes) gewonnen, die zu 29% aus Phosphatiden, zu 20% aus Unverseifbarem u. zu 50% aus Glyceriden bestehen; letztere sind weniger ungesätt. als die Speckölglyceride u. enthalten einen höheren Anteil an gesätt. Fettsäuren. Der Vgl. mit den Ölen anderer Seetiere (bes. eines Newfoundland-Seehundes) lehrt, daß hinsichtlich der Fettsäuren deutliche Unterschiede bestehen (erniedrigter Geh. an C₂₂ mit geringerer Ungesättigtigkeit); es wird vermutet, daß die Unterschiede weniger auf die Art der Nahrung der Tiere als vielmehr auf individuelle Einfl. zurückzuführen sind. Die Glyceride des untersuchten Seehundöles sind nach dem Prinzip der „weitesten Verteilung“ der Fettsäuren (gemischt-säurige Glyceride) aufgebaut. (J. Soc. chem. Ind. 66. 421—25. Dez. 1947. Liverpool, Univ.)

TÄUFEL. 7932

A. Steigmann, *Neue analytische Reaktionen mit anion- und kationaktiven Netzmitteln*. Hinweis auf Arbeiten, welche die Brauchbarkeit von Netzmitteln in der analyt. Chemie darstellen. Cetavlon (Cetyltrimethylammoniumbromid) gibt z. B. mit Calgon (Hexametaphosphat) u. Silicaten Ndd., die saure Farbstoffe absorbieren u. als Beize dienen können. Auch als Reagens für Hg, Au u. Pt-Chloride ist Cetavlon oder Sapamin zu verwenden. Die Oxydation von arom. Aminen (Phenylendiamin) läßt sich in Ggw. von Netzmitteln wie Teepol weitgehend beeinflussen. Vielversprechend ist die Gruppe der Diphenyljodonium-, Trialkylsulfonium- u. Tetraalkylphosphoniumnitrate oder -chloride. — Literaturangaben. (J. Soc. chem. Ind. 66. 355—56. Okt. 1947. Bath, Lower Oldfield Park.)

SCHLÄGER. 7942

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

E. George Stern, *Einfluß der Nichthomogenität von Holz auf dessen Festigkeitseigenschaften*. Eingehende Vers. über den Einfl. von Variationen in spezif. Gew., innerhalb von Holzproben auf deren Festigkeitseigenschaften. Verwendet wurden Proben verschied. Holzsorten in verschied. Form u. Größe. Spezif. Gewicht wurde auch zu Druck- u. Zugfestigkeit, Elastizitätsmodul in Beziehung gesetzt. Um für das nichthomogene Holz verlässliche Testwerte zu erhalten, sind große oder eine große Anzahl kleinerer Proben zu untersuchen. — 7 Literaturzitate. (ASTM Bull. 1947. 65—72. Aug. Blacksburg, Va., Virginia Polytechnic Inst., Wood Res. Labor.)

SCHEFFELE. 7952

Bertil Thunell, *Einiges über die Temperaturverteilung in Holzschichten bei Heißpressung*. Beim Leimen von Schichtholz u. Sperrplatten ist die Kenntnis der genauen Temperaturverteilung erwünscht. Vf. teilt die Materialkonstanten für die Erwärmung

von Holz zwischen 2 heißen Flächen mit u. gibt dann eine mathemat. Ableitung zur Berechnung sowie Diagramme für die Temperaturzunahme in Abhängigkeit von der Holzdicke u. der Zeit an. (Svensk Papperstidn. 50. Nr. 11B. Festschrift tillägnad Erik Hägglund 167—69. 1947.)
BORCHERS. 7952

Günther Becker, *Verfahren und Ergebnisse der Prüfung von Holzschutzmitteln gegen Insekten*. (Vgl. C. 1943. E. 840.) Die Arbeit gibt in gedrängter Zusammenfassung eine Beschreibung der genormten Prüfverf. u. ihrer Entw., an Hand zahlreicher Beispiele einen Überblick über „Grenz- oder Giftwerte“ für kurze u. lange Versuchszeiten u. ihren Wert für die Beurteilung der Schutzmittel sowie eine Darst. der Ergebnisse über deren Eignung zum vorbeugenden Schutz u. zur Bekämpfung holzerstörender Insekten. (Nachrichtenbl. dtsh. Pflanzenschutzdienst [Berlin] [N. F.] 1 (27). 137—43. Dez. 1947.)
RIEMSCHEIDER. 7952

J. F. Harkom und H. P. Sedziak, *Laboratoriums- und praktische Prüfungen an Pentachlorphenol und Kupfernaphthenat als Holz-Konservierungsmittel*. Es besteht Bedarf an farblosen Imprägnierungsmitteln, welche das Holz weder schrumpfen noch quellen lassen u. späteren Anstrich gestatten. Geprüft wurden *Pentachlorphenol* u. *Cu-Naphthenat* in Petroleumderiv. u. zwar *Petroleumspiritus* (Kp. 150—200°) u. *Heizöl* (Kp. 180—370°). Stäbe von Red Pine wurden erst einem mäßigen Vakuum unterworfen u. dann 3 Std. bei Raumtemp. mit 150 lbs./sq. in. imprägniert. Die Stäbe wurden gewogen, um die Aufnahme festzustellen u. verlustlos in kleine Blöcke zersägt. Die Proben wurden folgenden Behandlungen unterworfen: A. 1 Monat an der Luft trocknen. B. ebenso, dann 1 Woche bei 52° im Ofen trocknen, 1 Woche in fließendem W. auslaugen u. 1 Woche lufttrocknen. C. 1 Woche bei 100° trocknen, 2 Wochen auslaugen u. 1 Woche lufttrocknen. Nach der Behandlung nach A—C wurden die Proben in Gläsern in Erde eingegraben u. zwecks Verrottung mit folgenden Pilzen geimpft: *Coniophora cerebella*, *Polystictus versicolor* u. *Lenzites saeplara*. Die Verrottung wurde durch Augenschein u. durch Wägung kontrolliert. Beim Erwärmen u. Auslaugen verloren die Proben mit *Pentachlorphenol* bei A 38%, bei B 51% u. bei C 87%. Bei *Cu-Naphthenat* waren die Verluste nur klein. Bei den Verrottungsverss. war *Cu-Naphthenat* stets besser als das *Chlorphenol*. *Heizöl* als Lösungsm. war besser als *Petroleumspiritus*. Die Labor.-Resultate bedürfen noch der Bestätigung durch prakt. Prüfungen. Als Anhang geben Vff. noch Analysenmethoden für *Pentachlorphenol* (Veraschung der Holzproben mit CaO nach MONSANTO CHEM. Co.) u. für *Cu-Naphthenat* (Zerstörung des imprägnierten Holzes mit HClO₄). — Zwei Tabellen. (Canada, Dep. Resourc. Development, Forestry Branch, Mimeogr. 1947. Nr. 126. 1—11. Canada, Forest Products Labor.)
FRIEDEMANN. 7952

B. I. Rosenberg, *Fäulnisschutz von Holzstangen von elektrischen Leitungen in Torf-Unternehmungen*. Es wird ein Verf. in Vorschlag gebracht, nach dem ein etwa 50 cm hoher Streifen des Mastfußes über dem W.-Spiegel mit dem Extrakt von Sulfitecellulose-ablauge imprägniert, dann mit einer bituminösen Schicht bestrichen u. zuletzt gegen mechan. Einww. mit einer Bandage aus Dachpappe versehen wird. So sei es möglich, die Lebensdauer solcher Leitungsmasten in moorigem Gelände auf 12 bis 15 Jahre zu erhöhen. (Торфяная Промышленность [Torf-Ind.] 24. Nr. 9. 9—13. Sept. 1947.)
v. MICKWITZ. 7952

Harold K. Plank, *DDT bei der Bekämpfung des „powder-post“-Käfers auf Bambus*. DDT wird zum Schutz von Bambus (*Bambusa vulgaris*) gegen *Dinoderus minutus* F. verwendet. Es übertrifft die ältere Meth., Imprägnieren des Holzes mit Bakelit. Die Anwendung des DDT erlaubt eine Verwendung frisch geschlagener Stämme, während man früher die Stämme austrocknen ließ, was ihnen eine natürliche, teilweise Resistenz gegen den Schädling verlieh. (Science [New York] 106. 317. 3/10. 1947. Mayaguez, Puerto Rico, Féderal Exp. Stat.)
RIEMSCHEIDER. 7952

Erland Waldenström, *Beitrag zur Produktivitätsentwicklung in der schwedischen Zellstoffindustrie seit 1920*. In einer Tabelle u. 2 Diagrammen wird die Entw. der Produktivität der schwed. Zellstoffindustrie von 1920—1944 dargestellt, u. zwar bis 1939 sowie nach 1939. Weiter werden Vgl. mit den Verhältnissen in USA gezogen u. die Voraussetzungen für weitere Steigerung der Produktivität erörtert. (Svensk Papperstidn. 50. Nr. 11B. Festschrift tillägnad Erik Hägglund 170—74. 1947.)
BORCHERS. 7954

W. Spoon, *Anwendungen von Wallaba*. „Walaba of Bijlhout“ (Eperus), ein in fünf Abarten in Guyana weit verbreiteter Baum, ergibt beim Anschluß mit kaust. Soda bei der Species *E. falcata* eine Ausbeute an 35% unbleichten Zellstoffs guter Qualität u. leichter Bleichbarkeit. Die gewinnbare Holzkohle ist schlecht, da die flüchtigen Anteile des Holzes groß sind. Während die Rohteerausbeute bei 10 bis 12,3% liegt, fällt nur 1,6% CH₃OH u. 2,9 bis 5,0% CH₃COOH an. Das extrahierbare Tannin be-

sitzt die gleiche Qualität wie Quebracho; das zurückbleibende Holz kann allerdings nicht mehr zur Papiererzeugung verwendet werden, da die Faser zu sehr gelitten hat. (Ber. Afdeel. Handelsmuseum Kon. Vereen. Indisch Inst. Nr. 218. 1—11. Abdruck aus West-Indische Gids 28. Nr. 10. Okt. 1947.) WITTELSBACH. 7956

Carl B. Björkman, *Das Ausblasen von Sulfatzellstoffkochern*. Um die bisweilen beim Ausblasen von Sulfatzellstoffkochern auftretenden Störungen durch Festsetzen des Stoffes im Kocher zu verhüten, stellt Vf. Betriebsverss. mit Zellstoff von Kiefer (I) u. Fichte (II) an. Stoffe von I blasen sich infolge des höheren Seifengeh. besser aus als Stoffe aus II. Aus den in 6 Tabellen mitgeteilten Ergebnissen folgert Vf., daß man die Stoffdichte im Kocher vor dem Ausblasen nicht zu hoch wählen darf u. daß das Ausblasen nach einer vorher festgelegten Zeit- u. Druckkurve erfolgen soll. Als Hilfsmittel wird der Einbau eines Ausblaseindicators empfohlen, der mit dem regelbaren Kaltwasserventil gekoppelt ist. (Svensk Papperstidn. 50. Nr. 11B. Festschrift tillägnad Erik Hägglund 45—48. 1947.) BORCHERS. 7960

Ö. Bryde, *Reaktionskinetische Verhältnisse beim Sulfatkochverfahren, untersucht mit Hilfe kurzzeitiger Kochungen*. Es werden Koch-Verss. in Autoklaven ausgeführt, bei denen diese mit Fichtenspänen gefüllt u. evakuiert werden, worauf soviel gasförmiges NH₃, wie der für einen Sulfitaufschluß erforderlichen Basenmenge entspricht u. danach als Kochsäure 3%ig. Lsg. von SO₂ in W. zugesetzt werden. Dabei dringt die Koch-Fl. schnell ein, u. man erhält bei gut definierter Koch-Temp. u. -Zeit leicht definierbare Massen in kurzer Zeit, auch bei extrem hohen Ligningehalten. 2 Vers.-Reihen 1) in Glasautoklaven mit je 25 g Fichtenspänen (20,5% W.-Geh.), 2) in Stahlautoklaven mit je 210 g Spänen; für 1) u. 2): Kochtemp. 120, 132, 145°, totale SO₂ 3%, gebundene SO₂ 1,29, 1,09 bzw. 0,85%, Basengeh. umgerechnet auf CaO 1,13, 0,95 bzw. 0,75%, Kochdauer 5—35, 3—10 bzw. 1—8 Stunden. Höchste erreichte Ausbeute 90,4%. — Zur Auswertung der Ergebnisse werden die Ausbeuten als Funktion des Lignin-Geh. dargestellt u. die erhaltenen Punkte unter gemeinsamer Berücksichtigung des Einfl. von Kochtemp. u. Säure-Zus. (mittels eines Punkt-Syst.) gruppiert (eingehende statist. Unters. der bestmöglichen Gruppierungsmeth.). Die Kurve Zellstoffausbeute/Lignin-Geh. läßt eine Aufteilung in 3 Intervalle — entsprechend 3 Perioden des Kochprozesses — erkennen. Diese werden halbquantitativ charakterisiert durch die relative Lösungsgeschwindigkeit $U L = (dS/dt):(dL/dt) = dS/dL$ (S = gelöste Substanz, L = gelöstes Lignin, t = Rk.-Zeit) u. einen gemeinsam Koeff. k_p für den Einfl. von Temp. u. gebundener SO₂. Der Kurvenverlauf im Vgl. mit einer Kurve $dS/dL = 1$ (d. h., es wird nur Lignin gelöst) zeigt, daß im 1. Intervall außer Lignin auch Kohlenhydrat gelöst wird ($dS/dL \sim 3-6$), im 2. fast nur Lignin ($dS/dL = 1$) u. im 3. Kohlenhydrat neben Lignin ($dS/dL > 1$). Parallel diesen 3 Rk.-Stufen geht eine Änderung der Zellstoff-Eigg., u. zwar der Defibrierbarkeit, der Löslichkeit der nitrirten Proben in Aceton, der Ausbeute an mit W. fällbarer Nitrocellulose, der Viscosität u. des S-Geh. sowie der mechan. Eigg. (Kurven). Daraus werden folgende Schlüsse für die Vorgänge in den 3 Abschnitten gezogen: Im 1. Intervall Zerstörung der Mittellamelle oder allgemeiner des die Fasern verbindenden „Kitts“, ferner chem. Spaltung einer Bindung zwischen Lignin u. Kohlenhydrat (= Cellulose + Hemicellulose), 2) Herauslösen des freigesetzten Lignins, 3) Angriff der Cellulose selbst, gleichzeitig Kondensation u. Fällung des Lignins auf der Faser. — Die techn. Möglichkeiten des NH₃-Verf. u. damit zusammenhängende Probleme (Materialfrage u. a.) werden kurz erörtert. (Norsk Skog-ind. 1. 268—78. Nov. 1947. Upsala, Univ., Physikal.-chem. Inst., Skogen, Forsch.-Inst. der Papierind.) v. DECHEND. 7962

Otto Brauns, *Druckeindampfung von Sulfitaablauge, ein Mittel gegen Krustenbildung?* Vf. erörtert die Möglichkeit, Ca-Bisulfid-Zellstoffablauge nicht wie bisher in Vakuumverdampfern, sondern in einer 5stufigen Gegendruckanlage bei 169° Höchsttemp. einzudampfen, um die Abdampfwärme besser zu verwerten. Vorteilhaft ist hierbei die Ausfällung von Gips, der im Zyklon entfernt wird u. dann keine Krusten mehr ansetzt. (Svensk Papperstidn. 50. Nr. 11B. Festschrift tillägnad Erik Hägglund 61—62. 1947.) BORCHERS. 7962

L. Enebo, Elisab. Johnsson und H. Lundin, *Gärversuche mit eingedampfter Sulfitaablauge*. Ablaugen von Papier- u. Kunstfaserzellstoffen, die betrieblich eingedampft waren, wurden bei einem Geh. von 40—119 g/Liter an reduzierender Substanz (I) im halbtechn. Laborverss. mit Saccharomyces-Preßhefe auf Spirit vergoren. Die Ablaugen waren bis zu 80—100 g/Liter an I noch n. vergärb. Über 100 g/Liter I vermehrte sich aber die Hefe nicht mehr. Vf. folgern, daß es möglich ist, eingedickte Abblauge bis zu diesem Trockengeh. auch betrieblich zu vergären. (Svensk Papperstidn. 50. Nr. 11B. Festschrift tillägnad Erik Hägglund 72—75. 1947.) BORCHERS. 7962

N. B. Powter, *Eine neue Form des Lignins*. Abtrennung des Lignins aus Sulfit-
ablaugung durch Versprühen in aufsteigendem CO₂, Erhitzen u. Abtrennung der Schwarz-
laugung durch Dekantieren, Lösen in heißem W. u. Ausfällen durch H₂SO₄, Abscheidung
auf Rotationsfilter. Verwendung für geschichtete Preßstoffe usw. (Brit. Plastics 19.
140—44. April 1947. Howard Smith Paper Mills Ltd.) SCHEIFELE. 7966

Nevin K. Hiester, Joseph L. McCarthy und H. K. Benson, *Lignin*. 3. Mitt. *Die Trennung von Ligninsulfonsäuren mit n-Butanol und Wasser in Gegenwart von Benzylamin*.
Vortrag. (1. u. 2. Jg. Papier 1. [1947.] 192.) Die Trennung von Ligninsulfonsäuren,
die durch erschöpfende Dialyse gereinigt waren, mit W. u. einigen nicht mischbaren
fl. aliph. Aminen, substituierten Aminen u. Hydrazinen, wurde quantitativ untersucht.
Es wurde dabei gefunden, daß die Säuren in der Hauptsache in der nicht wss. Phase
vorkommen. Weitere Untersuchungsbefunde werden beschrieben. (Papier 1. 193.
Nov. 1947. Seattle, Wash., Engng. Exp. Stat., Univ. of Washington.)

P. ECKERT. 7966

Charley Gustafsson, *Einige Erfahrungen mit Tallöl und Sulfatterpentin als Rohmaterial in der chemischen Industrie*. Harzhaltiges Tallöl läßt sich mit Hilfe geeigneter,
nicht genannter Katalysatoren leicht hydrieren zu einer hellgelben bis hellbraunen,
wachsartigen M., F. bis 60°, JZ. ca. 25, bestehend hauptsächlich aus Stearinsäure, nicht
verseifbaren Verb. u. unveränderten Harzsäuren. Das Prod. ist zur Vaselineherst. dem
nicht hydrierten Tallöl weit überlegen, desgleichen für die Seifenherstellung. Es hat
keinen unangenehmen Geruch u. gibt eine feste Natronseife. — Das Tallöl ist zur Herst.
von in W. emulgierten Ölen, wie Bohr-, Textil- u. Lederölen geeignet. — Aus Tallölharz
u. Sulfatterpentin-Polymerisat wird ein hochwertiges Kabelöl gewonnen mit einem
Isoliervermögen von 80 000—300 000 Megohm/cm, das gegen Luft u. hohe Temp. sehr
beständig ist. — Tallölpech kann auf ein asphaltähnliches Prod. vom Erweichungs-
punkt zwischen 40 u. 110° verarbeitet werden. (Suomen Kemistiseuran Tiedonantoja 56.
18—21. 1947.)

BECKMANN. 7966

Oskar Pfeiffer, *Beiträge zur Oxydation von Cellulose mit Stickstoffdioxid*. (Auszug.)
(Vgl. C. 1950. I. 1429.) Einleitend wird ein kurzer Literaturüberblick gegeben. Das
Einwirkungsprod. von NO₂ auf Cellulose wird dort als NO₂-Oxycellulose oder *Celluron-
säure* bezeichnet. Im weiteren Verlauf seiner Ausführungen behandelt Vf. die Ergeb-
nisse seiner eigenen Verss. unter besonderer Berücksichtigung der textilen Auswirkung.
Verwendet wurde zu den Verss. Zellwolle. Vf. nennt das durch Einw. von NO₂ auf diese
erhaltene Reaktionsprod. *Carbozell*. Beschrieben werden der Reaktionsverlauf sowie die
Fasereigg., ferner die Salzbdg. u. andere Eigg. der NO₂-Oxycellulose. (Angew. Chem.,
Ausg. A 59. 276—77. Sept. 1947.)

P. ECKERT. 7970

Jean Chédin und André Tribot, *Topochemische Reaktionen. Der Mechanismus der Cellulosenitrierung*. 3. Mitt. (2. vgl. C. 1946. II. 1306; vgl. auch C. 1948. E. 2395 u. C. 1950. II. 720.) An Hand von Nitrierungsverss. u. Diagrammen wird gezeigt, daß der N-Geh.
einer Nitrocellulose in einem im Gleichgewicht befindlichen Nitrierungsgemisch (HNO₃,
H₂SO₄, H₂O) von der effektiven HNO₃-Konz. abhängig ist. P_n als Maß für die in der
kristallinen Zone der Faser zurückgehaltene HNO₃ wird im Zusammenhang mit der
HNO₃-Konz. der Nitrierungsgemische untersucht. Die Möglichkeiten der P_n-Messungen
u. Berechnungen werden diskutiert. (Mém. Serv. chim. État 33. 143—57. 1947. Labor.
Central des Serv. Chim. de l'État.)

ROSSOW. 7970

Erik Rennerfelt, *Die Pilzflora in feuchtem, verschieden gelagerten Holzschliff*. In
frischem sowie in der Schleiferei u. im Laboratorium gelagertem Holzschliff wurde die
Zahl der Sporen der 3 Gattungen Bläue, Schimmel u. Torulopsis bestimmt. Während
die Schliff suspension vor der Entwässerungsmaschine bei begrenztem O₂-Zutritt vor-
wiegend Hefe u. hefeähnliche Pilze enthält, kommen im entwässerten, lockeren Schliff
infolge O₂-Zutritt mehr Bläue-Pilze vor. (Svensk Papperstidn. 50. Nr. 11 B. Festschrift
tillägnad Erik Hägglund 141—44. 1947.)

BORCHERS. 7974

W. Spoon und F. E. Loosjes, *Beobachtungen über die Schutzwirkung mehrwandiger Kraftpapierpackungen gegen Fraßinsekten*. Weder Packungen aus n. Kraftzellstoff noch
solche, die eine Lage wasserdampfdichten Papiers (Bitumen oder Paraffinwachs) ent-
hielten, waren imstande, nach Füllung mit geschälten Erdnüssen, Mais oder Weizen bei
Lagerung im Dunkeln bei 25° in Beobachtungsperioden von 4 u. 7 Monaten einen
Schutz gegen die Fraßinsekten *Ptinus tectus* Boioli u. *Stegobium paniceum* L. zu bieten;
diese bekannten Lagerungsschädlinge bohrten zahllose Löcher in die Wandungen. Die
Fraßinsekten *Ephestia künniella* Zell. u. *Calandra granaria* L. konnten die Wandungen
nicht durchdringen. (Ber. Afdel. Handelsmuseum Kon. Vereen. Indisch Inst. Nr. 216.
5 Seiten. Abdruck aus Papierwereld 1. Nr. 19. 15/4. 1947.)

WITTELSBACH. 7986

Maurice Fontaine, *Die Druckfarben*. Übersicht über Geschichte, Technologie u.
kennzeichnende Eigg. der Druckfarben. Die vielseitigen Anforderungen u. die Zus. im

Hinblick auf diese werden erörtert. Die Anforderungen entspringen sowohl aus dem angewendeten Druckverf. wie aus dem Untergrunde, auf den gedruckt wird u. aus der Beanspruchung des fertigen Druckes beim Gebrauch. Bei dem Farbton u. der Deckfähigkeit der Druckfarbe ist z. B. die Eigenfarbe des Papiers zu berücksichtigen. Sonderanforderungen sind z. B.: Lichtechtheit bei Plakatfarben, Widerstandsfähigkeit gegen Lacke, die auf den Druck aufgetragen werden sollen, gegen A. bei Etiketten für Parfümflaschen u. anderes. Äußere Beschaffenheit, Konsistenz, Thixotropie, wahre Viscosität, Haftvermögen, Kornfeinheit, Trockenvermögen, Verdünnbarkeit, opt. Eigg., Verh. gegen Papier werden besprochen, ferner in großen Zügen die Fabrikation der Druckfarben u. die Druckverf. (Typographie, Lithographie, Heliogravure). (Peintures, Pigments, Vernis 23. 243—49. Aug. 1947.)
TOELDTE. 7990

S. L. Dart und Eugene Guth, *Elastische Eigenschaften des Korkes*. 2. Mitt. *Der Zusammenhang von Druck und Temperatur bei zusammengedrückttem Kork*. (1. vgl. C. 1946. I. 1697.) Die Temp.-Variabilität der Last-Druck-Kurve von Kork wird nach der Meth. der Vff. untersucht (vgl. C. 1946. I. 1697), wobei die prim. der Temp.-Senkung vorausgehende Relaxationszeit 1000 Min. bei 80° betrug. Die Temp.-Abhängigkeit des Druckes wird als linear erkannt. Zur Diskussionsgrundlage für die Druckrelaxation wird die Gleichung nach BOLTZMANN für die Zeitabhängigkeit des Druckes bei Ungültigkeit des HOOKESchen Gesetzes verwendet. Der Druck läßt sich in zwei additive Komponenten zerlegen, die der inneren Energie u. der Entropie. Durch letztere ist der Druckverlauf in den ersten beiden Dritteln der Kurven für das Gebiet der Steifheit der Korkprobe u. das Zusammenbrechen ihrer Struktur bedingt. Im letzten Drittel des Kurvenzuges, wo die Bestandteile der Zellwand nur zusammengedrückt werden, tritt jedoch die Komponente der inneren Energie in den Vordergrund. Meßwerte u. eingehende thermodynam. Ableitung im Original. (J. appl. Physics 18. 470—73. Mai 1947. Notre Dame, Ind., Univ., Polymer Phys. Labor.)
WIECHERT. 7998

S. L. Dart, Howard A. Robinson und Eugene Guth, *Elastische Eigenschaften von Kork*. 3. Mitt. *Hydrostatische und normale Lastdruckkurve von Kork*. (2. vgl. vorst. Ref.) Die Kompression (I) von Kork (II) wird nach der Meth. der Vff. gemessen u. es werden S-förmige Kurven erhalten, die bei Wiederholung von I Hysteresischarakter zeigen u. sich dem gleichförmigen Kurvenzug annähern, wie er bei I von GR-S Kautschuk erhalten wurde. Das bei den I-Kurven von II auftretende Knie wird durch Zusammenbruch der Zellstruktur gedeutet, der in gewissem Umfang reversibel sein soll. Ähnliche Kurven werden beim Balsa-Holz gefunden. Wird eine II-Probe in Isopentan mehrere Monate einem hydrostat. Druck von 29 000 kg/cm² ausgesetzt, so nehmen ihre Ausmaße nur um 8% ab. Die erhaltene I-Kurve fällt in ihrem unteren Teil mit der bei Gewichtbelastung erhaltenen zusammen, jedoch steigt sie dann mit kaum merklichem Wendepunkt an ohne ein breites Knie, d. h. ohne Zusammenbruch der Zellstruktur. Durch in W. ausgeführte Messungen der hydrostat. I wird das POISSONSche Verhältnis aus der hier etwas breiter auftretenden Schleife zu 0,04 bestimmt. App. zur Messung der hydrostat. I im Original. (J. appl. Physics 18. 474—78. Mai 1947.)
WIECHERT. 7998

Pedro José Benet, *Capillaranalyse argentinischer Hölzer*. Aus den untersuchten Holzproben wird durch Raspeln ein feines Mehl gewonnen u. mit 95%ig. A. 24 Std. in 10%ig. Suspension angesetzt. In den filtrierten Extrakt (10 cm³) werden Streifen von Filterpapier (SCHLEICHER & SCHÜLL Nr. 598) von 2·20 cm eingehängt. In 2 Tabellen werden für 32 Holzarten die Farben der oberen, mittleren u. unteren Zone der Streifen in direktem Licht u. in Woodschem Licht mitgeteilt, um auf diesem Wege eine Identifizierung der Holzarten zu ermöglichen. — 1 Tafel. (Rev. Fac. Quím. ind. agric., Santa Fe, Argentina 15. u. 16. 108—19. 1946/47.)
R. K. MÜLLER. 8004

Louis Brissaud, *Bestimmung der Pentosane in Pflanzenstoffen und in Zellstoffen*. Die Pentosane werden mit HCl zersetzt u. das entstandene Furfurol maßanalyt. bestimmt. Das Muster wird mit HCl von 132 g/Liter zweimal destilliert. Einer abgemessenen Menge des Destillats gibt man 200 cm³ 1,58nNaOH zu, dann 10 cm³ 2,5%ig. Ammon-Molybdatlsg. u. 25 cm³ Bromid/Bromat-Lsg. (1,3920 g BrO₃K + 10 g KBr/Liter). Dann gibt man 1 g KJ zu, wartet 15 Min. u. titriert mit n/20 Na-Hyposulfitlösung. Die Resultate sind sehr exakt u. denen nach der gewichtsanalyt. u. colorimetr. Meth. überlegen. (Mém. Serv. chim. État 33. 75—82. 1947.)
FRIEDEMANN. 8006

Frits-Harald Gundersen, *Probleme der Entwässerung und Bogenbildung auf Papiermaschinen*. Überblick. — Erwähnung einer Meth. zur Best. der Auslaufgeschwindigkeit aus der Konz. eines der Suspension in bekannter Menge zugesetzten Salzes (NaCl, Thio-sulfat). — Abhängigkeit der Entwässerungszeit u. a. vom p_H (Alaunzusatz). (Norsk. Skogind. 1. 225—29. Okt. 1947.)
v. DECHEND. 8010

Karel Vnuk, *Sicherung von Banknoten und Wertpapieren gegen Fälschung*. Ein zusammenfassender Bericht über Sicherungsmaßnahmen gegen Fälschungen von Banknoten u. Wertpapieren aller Art. Aus organ. u. anorgan. Farbstoffen oder farblosen Beimengungen bestehende Papierimprägnierung ermöglicht die Erkennung gefälschten Papiers. Mit 1% *Dimethylglyoxim*-Lsg. präparierte Papiere lassen sich durch eine gesätt. $Ni(NO_3)_2$ -Lsg. wieder erkennen. Eine andere Möglichkeit bietet ein *Dimethylglyoxim-Na-Salicylat*-Gemisch, wobei als Reagens ein Gemisch von $Ni(NO_3)_2$ - u. $Fe-NH_4$ -Lsgg. dient. Die Tüpfelrk. liefert bei geeigneten Konz. einen violetten, rot umrandeten Fleck, wobei die Randbreite von der Capillarität des Papiers abhängt. Katalyt. wirkt (z. B. bei Briefmarken) eine $MgCl_2$ -Imprägnierung des Papiers, wenn die Stempelfarbe aus *Methylviolett* mit Zusatz eines Aldehydes (z. B. *Furool*) besteht. Weitere Möglichkeiten bieten in die Papiermasse eingebettete gefärbte oder sonstwie präparierte Fasern. Papiergelbe Fasern werden so mit NH_3 rot, während mit *Kongorot* gefärbte sich mit Säuren blau verfärben. Auf das Papier aufgesprühtes oder aufgeträufeltes Öl oder eine Harzlg. gibt durchscheinende Stellen, während die Farbe einer analog aufgetragenen $CoCl_2$ - oder $HgJ_2 \cdot AgJ$ -Lsg. sich je nach Temp. ändert. Ein Verf. von KOEGLER beruht auf dem Aufsprühen von Kombinationen mkr. kleiner Farb- oder Reagenztropfchen. Zur Feststellung von Fälschungen, gegebenenfalls auf Grund von absichtlich dem Papier beigemischten fluoreszierenden Stoffen (z. B. *Chinin*, *Eskulin*, *Uranfarben*, *Rhodamin*, *Flavophosphin*, *Anthracen*, *Pyren*, *Salicylsäure*) wird meist UV von 300—400 μ benutzt. Analog wirken Röntgenstrahlen von 0,01—1,5 μ u. Elektronenwellen von 0,0005—0,002 μ Wellenlänge. 2,5% *Fe*-Pulver (wegen Rostgefahr vernickelt) verleiht der Papiermasse bereits merkbare magnet. Eigenschaften. Teilfälschungen von Papieren erfolgen durch Oxydations- oder Reduktionsmittel, Säuren oder Alkalien ($NaClO_3$, $KClO_3$, $KMnO_4$, K_2CrO_4 , *Benzoylperoxyd*, *Chloramin*, Cl_2 , O_3 , n. oder saure *Sulfite*, *Hydrosulfid*, $SnCl_2$, ferner „*Italina*“ oder „*Extinct*“). Letzteres Mittel entfärbt sämtliche Azofarbstoffe, *Thiazine*, *Indigo*, *Triphenylmethanfarben*. Zur Sicherung gegen Rasuren oder gegen die genannten Mittel dienen Rasterung, Melierung, das Verf. von KOEGLER, die Verwendung von Schichten- oder oberflächengefärbten Papiers, ferner von tief eindringenden Tinten niedriger Oberflächenspannung, welche meist durch Beimengungen wie *A.*, NH_4OH oder $H \cdot COOH$ charakterisiert sind. Gegen chem. Rasur sichern ferner Indicatoren in Papier oder im Aufdruck, wie z. B. *Fluorescein* zusammen mit *Bromiden* oder *Jodiden*, *Fe*-Salze mit *Fe-Pb-Cyanid*, *V*-Salze mit *Anilin*, *Toluidin*, *Amidophenol*, *p-Amidodiphenylamin*, *m-Diaminoanisol* oder *1,5-Dioxy-naphthalin*. Ein weiteres Verf. bedient sich einer 2%ig. *Hg-Sulfanil*-Lsg. zusammen mit 1%ig. *Sulfanilsäure* oder ihrer unlösl. Salze oder 0,5%ig. *Benzidinsulfates*. *Naphthidine* oder *Diphenylguanidin* geben mit Oxydationsmitteln eine intensive Färbung. Von Oxyverbb. wurde zur Sicherung gegen Fälschungen der Dimethyläther des *Pyrogallols* vorgeschlagen, welcher durch Oxydationsmittel quantitativ in *Cerulignon* übergeht. Unauffällige Schutzmittel sind *Eosin* oder *Chinin*, deren Fluorescenz nach Einw. von Alkalien verschwindet. *Kalome*l im Papier u. alaub- sowie bisulfithaltige Tinten sind nur mehr von histor. Bedeutung. $Fe(CN)_2$ im Papier gibt nach SCHMIDT mit den üblichen Tinten *Berlinerblau*, welches mit Bleichmitteln in braunes $Fe(OH)_3$ übergeht. Ein weiteres Patent von SCHMIDT betrifft ein mit Stärke durchsetztes Papier, über welchem eine J-haltige Schutzschicht liegt. Ausgebleichte Schrift kann mit *Jodtinktur* in Ggw. von *Tannin* u. $CH_3 \cdot COOH$ nachgewiesen werden. Als fälschungserschwerende Füllmittel dienen u. a. auch *Casein*, *Gummi arabicum*, *Stärke* oder *Phenolphthalein*. Abschließend wird eine Reihe physikal. Sicherungen gegen Fälschungen beschrieben. (Sborník Masarykovy Akad. Práce 21. 65—80. 1947.)

STAHL. 8012

XVIII b. Textilfasern.

E. Herzog, *Elektrowirtschaft: Hochfrequenzheizung und Infrarotstrahlung*. Inhaltlich ident. mit der C. 1947. E. 305 referierten Arbeit. (*Chimia* [Zürich] 1. 208—10. 15/10. 1947.) P. ECKERT. 8024

Alberto Barella Miró, *Die Fermente in der Textilindustrie*. Überblick über Gewinnung, optimalen Wirkungsbereich, Handelsnamen u. Anwendung der textiltchem. verwerteten Fermente, die mit Ausnahme einer Koagulase zu den Hydrolasen gehören. (*Afinidad* [3] 24. 145—51. Juli/Aug. 1947.) MESECH. 8030

Juan B. Pulg, *Chemisch-optische Möglichkeiten zur Erzielung eines ersichtlichen „Weißeffektes“ bei der Entfärbung oder Bleichung von Textilien*. Die Begriffe „absolutes“, „reines“, „minderwertiges“ Weiß werden erörtert. Während man sich früher zum Weißtönen gebleichter Gewebe der Niederschlagung von $BaSO_4$ oder $CaCO_3$ auf der

Faser bediente, später zur Bläuung unter Verwendung sehr verd. Lsgg. blauer oder violetter Komplementärfarben übergang, bedient man sich in neuester Zeit farbloser Fluoreszenzkörper, z. B. *Blancophor* (UNICOLOR), *Tinopal BV* (IRGA), *Uvitex* (CIBA), die aus verd. wss. Lsg. wie Farbstoffe auf die Faser ziehen, spül- u. waschecht sind u. unter Überörtung des gelblichen Grundes den Eindruck natürlichen Weißes vermitteln. (Afinidad [3] 24. 97—105. Mai/Juni 1947.)
STEINER. 8032

L. Enebo, C. G. Carlsson und H. Lundin, *Über die Bildung von Fettsäuren während der Rottung des Flachses*. Beim Rottungsprozeß des Flachses durch anaerobe Bakterien entstehen nach den Angaben der Literatur als niedrig mol. Säuren Ameisen-, Essig-, Propion-, Butter- u. Valeriansäure. Es werden modellmäßige-systemat. Verss. (spontane Gärung) mit rohem bzw. von den wasserlösl. Bestandteilen befreitem Flachsstroh sowie mit reinem Flachspektin (Darst. s. Original; Vergärung durch Granulobacter pektinovorum Beijerinck et van Delden u. durch Clostridium felsineum) ausgeführt. Vers.-Meth. u. Best. der niederen Fettsäuren durch Wasserdampfdest., Verteilung zwischen W. u. Isopropyläther u. Titration s. Original. Bei der spontanen Rottung entstehen sowohl beim rohem wie beim vorbehandelten Flachs im wesentlichen nur Essig-, Propion- u. Buttersäure etwa im Verhältnis 61% : 6 bis 7 : 32%; Ameisen- u. Valeriansäure werden nur in Spuren gebildet. Die Gärung von reinem Flachspektin liefert Essig- u. Buttersäure. Auf Zugabe von Asparagin zu extrahiertem Flachs tritt bei der Gärung unter erheblicher Vermehrung der Gesamtsäure bes. eine Erhöhung im Geh. an Propionsäure auf. Es wird vermutet, daß diese Säure beim Rottungsprozeß sich nicht von Kohlenhydraten u. kohlenhydratähnlichen Stoffen herleitet, sondern von Aminosäuren. (Arch. Biochemistry 12. 339—47. 1947. Stockholm, Royal Technical Univ., Dep. of Biochem.)
TÄUFEL. 8050

Sanford B. Newman und J. H. Curtiss, *Eine statistische Untersuchung einiger mechanischer Eigenschaften von Manilatauwerk*. Die bei laufender Überwachung an 563 Manilatauen gewonnenen Werte für Bruchlast, Gew., Umfang u. Durchmesser wurden statist. ausgewertet u. die gegenseitigen Beziehungen dieser Werte formelmäßig festgelegt. Die daraus berechneten Mittelwerte u. Toleranzen gestatten einen Vgl. mit früheren Vers.-Ergebnissen u. zeigten, daß Manilataue von einem Durchmesser über 1 inch um 1921 beträchtlich geringere Bruchlasten hatten als jetzt. (J. Res. nat. Bur. Standards 39. 551—59. Dez. 1947.)
MENDRZYK. 8054

H. Lindley und H. Phillips, *Die Wirkung von Sulfrit auf die Cystin-Disulfid-Bindungen der Wolle*. 5. Mitt. *Die Wirkung einiger chemischer Veränderungen der Wolle auf die Größe der mit Bisulfrit reagierenden Fraktion (A + B) und die relativen Größen der Unterfraktionen A und B*. (4. vgl. C. 1946. II. 1656.) Die Hälfte der Cystin-Gruppen (I) der Wolle (II) reagieren mit *Hydrogensulfrit* (III)-Lsgg. unter Bldg. von *Cystein* (IV)- u. *IV-Sulfonat*-Gruppen, wobei dieser reaktionsfähige Anteil von II in 2 Unterfraktionen A u. B aufgeteilt werden kann. A wird durch Spülen mit W. zur Disulfid-Form regeneriert, während bei B die IV- u. IV-Sulfonat-Gruppen gegen diese Behandlung stabil sind. (Vgl. C. 1938. II. 4147, C. 1941. II. 1696, C. 1943. I. 1375; Biochem. J. 39. [1945.] 17). — Durch Verwendung chem. veränderter II untersuchten Vff. die Ursache dieses Verh. der beiden Fraktionen. Methylveresterung der freien Carboxylgruppen der *Glutaminsäure*- u. *Asparaginsäure*-Reste von II mit *Dimethylsulfat*, *Methylbromid* oder *Methanol-Essigsäureanhydrid*-Gemisch änderten nicht die Gesamtmenge von A + B, jedoch wurde dadurch das Verhältnis zugunsten B verschoben. Acetylierung u. Desaminierung war ohne Einfluß. Es wird angenommen, daß die Aminosäureseitenketten in Nachbarschaft zu I salzartige Brückenbindungen zwischen den Polypeptidketten innerhalb II bilden, die im Falle von A stabiler sind, wodurch eine Regenerierung der SS-Bindungen erleichtert wird. (Biochem. J. 41. 34—38. 1947. Torrington, Headingley, Leeds 6. Wool Ind. Res.)
v. PECHMANN. 8060

W. R. Middlebrook und H. Phillips, *Die Wirkung von Formaldehyd auf die Cystin-Disulfid-Bindungen der Wolle*. 2. Mitt. *Die Umwandlung der Subfraktion A des gebundenen Cystins in gebundenes Lanthionin und Djenkolsäure und der Subfraktion B in gebundene Thiazolidin-4-carboxysäure*. (1. vgl. C. 1943. I. 37.) Vff. untersuchten die Einw. von CH_2O (I) auf Wolle (II), indem sie diese mit 1%ig. I-Lsg. im Verhältnis 1 : 50 im sauren, neutralen oder alkal. Milieu behandelten u. dann nach Hydrolyse mit 5N HCl die Disulfid- u. Sulfhydrylgruppen nach der Meth. von SHINOHARA (J. biol. Chemistry 112. [1935.] 683) u. die aus den Cystingruppen (III) von I entstandenen Substanzen papierchromatograph. bestimmten. — Die III der Unterfraktion B, nicht jedoch die der Fraktion A (vgl. vorst. Ref.) reagierten nach der hydrolyt. Spaltung der SS-Bindung bei 70—100° u. p_H 1,0, 6,7 u. 10 mit I unter Bldg. von *Thiazolidin-4-carboxylgruppen* (IV). III von A u. in geringerem Maße auch von B wurden beim Kochen mit Alkali zu Lan-

thioningruppen verwandelt. Nach Red. von II durch Thioessigsäure reagierten beide Fraktionen (A + B) mit I, wobei sich bei A Djenkolsäuregruppen (V), bei B IV bildeten. A der red. II reagierten leicht mit CH_3J_2 unter Bldg. von Brückenbindungen u. V. In gleicher Weise reagierte die red. I auch nach Superkontraktion. (Biochem. J. 41. 218 bis 223. 1947.)
v. PECHMANN. 8060

Luigi Bona, *Wichtigkeit des Faktors „Alkalität“ im Arbeitsgebiet der Textilwollindustrie.* Bei der techn. Bearbeitung der Wollfaser (Waschen, Färben, Spülen, Walken, Appretieren) sollen die verwendeten Bäder pH 8—10 nicht überschreiten u. nicht länger als 2—3 Std. bei einer Höchsttemp. von 40° einwirken, um schädigende Angriffe auf das Keratin der Faser zu verhindern. Auf 100 kg Rohwolle soll zur Entfernung des Wollfetts nicht mehr als 0,5 kg Soda u. 3—4 kg der üblichen Mittel (Neutralseife, Sulfonatöle usw.) zur Verminderung der Oberflächenspannung angewandt werden. Da vielfach zur Erzielung von härtefreiem Waschwasser mit Permutit enthärtet wird, ist zu beachten, daß dadurch schon der Sodageh. auf 0,5% ansteigen kann, so daß ein weiterer Sodazusatz schädlich sein u. Gelbstichigkeit verursachen würde. Vor dem Dämpfen u. Dekatieren, wie auch zur Schlußspülung der Fertigware ist ein Essigsäurebad (pH 4—9) angebracht, bes. bei Chromierfarbstoffen, um das „Brechen“ u. Fleckigwerden zu vermeiden. Um das Aufziehen der Farbstoffe zu unterstützen, ist es auch bei Baumwolle besser, kurze Temp. bis 100° anzuwenden als die Alkalität zu steigern. (Quím. ind. [Montevideo] 1. 225—34. Juni 1947.)
ZELLNER. 8060

Thérèse Petitpas, *Der Einfluß physikalischer Behandlungen auf die Struktur der Cellulose und der mercerisierten Cellulose.* Vf. benutzte zu seinen Verss. einen hochfesten Viscosefaden. Der Faden wurde in Glycerin auf 150 , 200 u. 250° erhitzt. Der Faden bekam bis 150° eine etwas verstärkte Festigkeit u. Dehnung, bei 200° wurden die Werte merklich, bei 250° stark geringer. Die Prüfung des Fadens mit X-Strahlen zeigt, daß der Faden bei 150° wenig verändert ist, während er bei 200° stark kristallisiert ist. Die verminderte Festigkeit läßt vermuten, daß die Ketten u. Seitenbindungen gesprengt sind. (Mém. Serv. chim. État 33. 95—98. 1947.)
FRIEDEMANN. 8074

D. D. Coffman, G. J. Berchet, W. R. Peterson und E. W. Spanagel, *Polyamide aus Diaminen und Dicarbonsäure.* Es wird die Herst. einer Reihe faserbildender Polyamide aus diamin-dicarbon-sauren Salzen beschrieben. Durch einen Überschuß einer Komponente wird das gewünschte Mol.-Gew. stabilisiert. F. der Polyamide nimmt mit steigendem C-Geh. jeder Komponente alternierend ab. Dabei liegen die FF. der Polyamide, deren Komponenten eine gerade C-Atomzahl besitzen, höher als die mit ungerader Atomzahl. Die Löslichkeit ist um so größer, je tiefer die FF. liegen. Sämtliche Polyamide zeigen eine kristalline Struktur u. lassen sich zu kaltverreckbaren Fäden verspinnen. Die Messungen zeigen, daß das Polyamid aus Hexamethyldiamin u. Adipinsäure für die Herst. von Gebrauchsfasern am besten geeignet ist. (J. Polymer Sci. 2. 306—13. Juni 1947. Wilmington, Del., Du Pont de Nemours & Co.)
W. BROSER. 8080

Erich Wagner, *Mechanisch-technologische Textilprüfungen.* 3. Mitt. (1. u. 2. vgl. C. 1946. I. 1131.) Behandelt werden die Grundlagen der Nummerbest. von Garnen, die Nummerierungssysteme u. Umrechnungsfaktoren sowie die Berechnung der Nummern bei Zwirnen. (Textil-Prax. 2. 76—81. März 1947.)
P. ECKERT. 8096

Erich Wagner, *Mechanisch-technologische Textilprüfungen.* 6. u. 7. Mitt. (5. vgl. Textil-Prax. 2. [1947.] 173.) Behandelt wird die Best. der Drehung von Garnen u. Zwirnen, die Beziehung zwischen Garndrehung u. Fasersteigewinkel sowie die Beziehung zwischen Grunddrehung u. Fadenverkürzung, ferner der Einfl. der Grunddrehung auf die Festigkeit u. Dehnung. (Textil-Prax. 2. 230—35. Aug.; 355—59. Dez. 1947.)
P. ECKERT. 8096

R. S. Higginbotham, *Die Fließfähigkeit von Stärkepasten.* 4. Mitt. *Ein neues Konsistometer für Stärkepasten und einige damit erzielte Resultate.* Zur Messung der Viscosität von Stärkepasten wurde vom Vf. früher das Instrument nach RICHARDSON u. WAITE (1933) benutzt. Nachteile dieses Instruments sind, daß es bei 90° benutzt wird, daß unaufgeschlossene Stärken nur bis zu einer Konz. von 5% gemessen werden können u. daß bei 90° Mais- u. Weizenstärke nur unvollkommen aufgeschlossen sind, Sago-Farina- u. Tapiocastärke hingegen vollständig, so daß ein Vgl. nicht stattfinden kann. Das Konsistometer von CAESAR (1935) erhitzt die Stärkelsg. auf 99° u. kühlt sie dann schnell wieder ab. Der App. erfordert viel Substanz u. ist nicht sehr empfindlich. Der neue App. ist dem CAESARSchen ähnlich, erfordert aber nur 170 cm^3 Stärkelsg. u. ist für unmodifizierte Stärke von 1—5% brauchbar. Der App. wird genau beschrieben. Vf. gibt Werte für nicht modifizierte u. modifizierte Stärke. (J. Textile Inst. 38. T131 bis T150. März 1947.)
FRIEDEMANN. 8098

XIX. Brennstoffe. Erdöl. Mineralöle.

Suzanne Vermynck, *Beitrag zur Untersuchung und zur industriellen Ausnutzung der französischen Torfmoore*. Auf Grund der Unters. von 71 Torfproben von 26 Lagerstätten bespricht Vf. die zahlreichen Möglichkeiten der Torfverwertung in der chem. Industrie. Neben der Asche sind auch *Huminsäuren*, *Cellulose* u. *Lignin* zu bestimmen. Vf. kommt zu dem Schluß, daß die französ. Torflager zu unbedeutend sind, um darauf hinreichend dauerhafte Industrien aufzubauen. — Die Extraktion der Huminsäuren mit Dinatriumphosphat ist für prakt. Zwecke ungeeignet, da sie zu lange dauert. Die *Humolyse*, die Hydrolyse von Torf (mit 13% W.) mit W. oder nach SCHUCKOW mit dem im Torf vorhandenen Huminsäuren ergab in 1 Std. bei 167° (7,3 at), 11,4% *Glucose*, Torfhydrolyse mit dem 10fachen Vol. 2,5%ig. H₂SO₄ in 2½ Std. bei 135° 21% *Glucose*. Oxydationsverss. zur Darst. von *Vanillin* aus Torf waren erfolglos. (Ann. Mines Mém. 136. 23—91. Mai 1947.)

CARLS. 8122

Petrascyk, *Die Metamorphose der Kohle*. Kohle entsteht aus Torf unter dem Einfl. dynam. Drucks der sich faltenden Erdkruste u. lokaler Wärmequellen. Der Druck erzeugt in der Kohle Strukturveränderungen, vor allem auch Doppelbrechung. Autoklavverss. zeigen, daß Holz bei erhöhtem Druck u. Temp. plast. wird u. die Eigg. des *Vitrits* annimmt. Je dünner die Vitritstreifen sind, um so besser ist die Kohle. Der *Fusit* entsteht nicht nur durch Waldbrand; Beziehungen zum p_H bei der Flözbdg. sind vorhanden. Die Harze sind Exsudate der werdenden Kohle u. werden z. T. schon bei niedriger Temp. ausgeschieden. (Anz. österr. Akad. Wiss., math.-naturwiss. Kl. 84. 88—89. 1947.)

FRIEDEMANN. 8126

R. Teichmüller und M. Teichmüller, *Inkohlungsfragen im Ruhrcarbon*. Im Ruhrkohlenbecken lassen sich 3 Inkohlungsphasen unterscheiden, von welchen die präorogene u. synorogene Inkohlung nachgewiesen sind. Die Ruhrkohle trägt die Zeichen einer stat. Metamorphose bei epirogener Versenkung u. einer nachfolgenden kinemat. Metamorphose mit dem Anstieg der Faltenachsen zum Niederrhein. (Z. dtsh. geol. Ges. 99. 40—77. 1947.)

HAHN-WEINHEIMER. 8126

M. I. Kusnetzow und W. W. Dybski, *Kinetik der Quellung von Steinkohlen in Pyridin*. Bei der Best. der Quellung verschied. Kohlesorten in Pyridin (I) zeigt sich, daß junge Kohlen rasch quellen, viel I absorbierten u. bald gesätt. sind. Die Quellung ist eine innermicellare, die Geschwindigkeitsgleichung ist 2. Ordnung. Die reiferen Kohlen (zusammenbackende Fett- u. Koks Kohlen) quellen bedeutend langsamer; dabei werden nur geringe I-Mengen absorbiert. Die Quellung verläuft in den ersten 6 Std. zwischenmicellar nach einer Geschwindigkeitsgleichung 1. Ordnung; der spätere Verlauf ist wie bei den jungen Kohlen innermicellar nach einer Gleichung 2. Ordnung. Die älteste Magerkohle quoll kaum, zeigte jedoch eine unerklärlich hohe A.-Absorption. Die Unterschiede der verschied. Kohlearten scheinen in der Kolloidstruktur, im „Kolloidalter“ zu liegen. Es wird angenommen, daß die zwischenmicellare Quellung durch eine Rk.-Geschwindigkeitsgleichung 1. Ordnung, die innermicellare durch eine solche 2. Ordnung gekennzeichnet ist. (Журнал Прикладной Химии [J. appl. Chem.] 20. 976—990. Okt. 1947.)

V. WILPERT. 8126

D. T. A. Townend, Harold Hartley, Sir Alfred C. G. Egerton und R. F. Strickland-Constable (unter Mitarbeit von R. S. Silver und H. Hollings), *Betrachtungen über die Verbrennung. Diskussion im Gas Research Board*. Allg. Betrachtungen über die Verbrennung. In der Diskussion wird eingegangen auf folgende Punkte: Verbrennungswärme, langsame Verbrennung, Flammenarten (Explosions- u. Diffusionsflamme), Stabilität in Brennern, Verbrennung fester Brennstoffe, techn. Ausnutzung, Vorflammenverbrennung, Emission der Strahlungsenergie, industrielle Anwendung, chem. Theorien Kettenrk., Flammenspektren, Einfl. der Flammgeschwindigkeit, heterogene Verbrennung, physikal. Theorien (gegliedert in Diffusion u. Wärmeleitung in Gasen, Wärmeübertragung durch Strahlung, Wärmeübertragung von heißen Gasen u. festen Stoffen anders als durch Strahlung, Fortpflanzung von Explosionen, Flammenstruktur), Ströme heißer Gase, Stabilität des Fließens, Weg des kleinsten Widerstandes, Einfl. der Wärmezufuhr auf die Fließgleichung, Ölgas. (Gas J. 250. 500—512. 4/6. 1947.)

KLASSEKE. 8128

Jean Ternisien und H.-F. Mélot, *Untersuchungen über die Oxydationskatalyse*. (Vgl. C. 1948. II. 268.) Wenn man einen nicht entzündeten Gasstrahl auf eine vorerhitzte platinierete Asbestpappe richtet, erzielt man auf der rotglühend werdenden Unterlage eine flammenlose Verbrennung, deren Temp. mit Strahlungs-pyrometer gemessen werden kann. Durch Zusatz geringer Mengen von Pt wird die katalyt. Wrkg. von Mn, Co u. Ni wesentlich erhöht. Aus 5,1% Pt u. 94,9% Ni bestehender Katalysator ergibt bei

Leuchtgas eine höhere Verbrennungstemp. als Pt allein. (Chim. et Ind. 57. 11—21. Jan. 1947.)

ALFRED SCHULZE. 8128

B. I. Kljatschko, *Die Zündung von Kohle-Luftgemischen in Verbrennungskammern*. Es werden die Einfl. der Zuführung u. Vorwärmung von Luft u. Brennstoff in der Verbrennungskammer bei Kohlenstaubfeuerungen unter bes. Berücksichtigung der konstruktiven Ausbildung der Brenner u. der Kammer auf die schnelle Ausbreitung der Flamme u. die schnelle Erreichung der Höchsttemp. beschrieben. (Известия Всесоюзного Теплотехнического Института имени Феликса Дзержинского [Ber. Allunions wärmetechn. Inst. Felix Derschinski] 16. Nr. 9. 1—11. Sept. 1947. Heiz-Labor.)

JÜRGEN SCHMIDT. 8128

A. van Dijk, *Die Explosionsgrenzen von Mischungen brennbarer Gase mit Luft*. Die Explosionsgrenzen von Mischungen einer Reihe von brennbaren Gasen (H_2 , CO, CH_4 , C_2H_6 , C_2H_4 , C_3H_8 , C_4H_{10} u. Bzn.) werden angegeben. Die Grenzen für Mischungen mehrerer brennbarer Gase (Wassergas, Leuchtgas, Blaugas usw.) mit Luft werden nach einer Formel berechnet, die auf der von LE CHATELIER aufgestellten Regel beruht: In einer Mischung begrenzter Mengen mehrerer, brennbarer Gase mit Luft bleiben die unteren u. oberen Explosionsgrenzen jedes einzelnen Gases unverändert. Die Explosionsgefahr vermindert sich durch Anwesenheit von nicht brennbaren Gasen (CO_2 , N_2). Ihr Einfl. wird in mehreren Diagrammen wiedergegeben. (Chem. pharmac. Techniek 3. 4—6. 15/9. 23—24. 30/9. 1947.)

WESLY. 8128

T. F. Hurley, *Brennstaub*. Übersicht über die Bedeutung der Kohlenstaubfeuerung, bes. zur Verwertung aschereicher Kohle. 1946 lag der mittlere Aschegeh. des in England verfeuerten Kohlestaubes bei 14—18%. Die Anwendung der Staubfeuerung wird mit zunehmender Verbesserung der Anlagen steigen, die Ausschaltung der Lagerung des Staubes zwischen Mühle u. Brenner ist ein Schritt auf diesem Wege. — Anforderungen an die Feuerräume, Ascheentfernung u. -verwertung, damit die Konkurrenz der Ölfeuerung bestanden werden kann. (Nature [London] 160. 318—20. 6/9. 1947.)

LECKE. 8132

W. L. Crenzt and Thomas Fraser, *Aufbereitungs-Charakteristiken von Marylandkohlen*. Zusammenstellung der Flotationsanalysen von Kohlenlagerstätten im Staate Maryland, nordwestlich des Potomac River. Nur die Flöze unterhalb des großen Pittsburg-Lagers (Big Vein), das großenteils abgebaut ist, sind berücksichtigt, da diese in steigendem Maße die derzeitige Gesamtförderung ausmachen u. die Reserven für die Zukunft darstellen (Karte der Lagerstätten). Die Unters. erstrecken sich auf 9 Hauptflöze (Franklin, Barton, Harlem, Upper u. Lower Bakerston, Upper Freeport, Upper u. Lower Kittanning u. Mount Savage; Tab. der typ. Schichtlagerung; geolog. „Säulenbild“, im Original). Bereits 1944 lieferten diese Flöze über 50% der Gesamtförderung. Bei sehr schwankender Zus. u. stark wechselnden eingebetteten Verunreinigungen ist ein Teil auch bei Vollenwendung von Flotations-Aufbereitungen u. deren Verbesserungen auf spezielle Anforderungen einzelner Lagerstätten sicher nicht abbauwürdig zu erhalten. Außer einer großen Chlorid-Wäsche in Vindex, Md. (70 to/Std.) geschieht die Reinigung großenteils halbmaschinell oder von Hand. Die chem. Analysen (Feinkohle unter $\frac{3}{8}$ Zoll) ergeben folgende Grenzwerte: Feuchtigkeit 0,4—1,3%; flüchtige Bestandteile 14,0—22,2%; Festkohle 45,4—72,9%; Asche 7,8—40,1%; S 0,8—5,2%. Die Flotationsanalysen (Float-and-sink-Test) wurden ausgeführt nach den Vorschriften des Bur. of Mines. Dichte-Trennung (1,35; 1,40 usw. bis 1,70) wurde ausgeführt mit *Gasolin-CCl₄*-Gemischen, CCl_4 (für D. = 1,60) u. $CCl_4/CHBr_3$ (für D. 1,70). — Eingehende Besprechung jedes Flözes, bes. der Flotationsergebnisse. 24 graph. Darstellungen, viele Analysen-Tabb. u. Förderzahlen usw. im Original. (U.S. Dep. Interior, Bur. Mines, techn. Pap. 1947. Nr. 701. 65 Seiten. Washington, D. C., Coal Prepar. Sect., Bur. of Mines.)

PEUKERT. 8134

A. P. Smirnow, *Untersuchung über die Verhältnisse der Braunkohlentrocknung auf einem Kettenrost*. Bei der Verbrennung von Braunkohlen auf einem Kettenrost dient der 1. Teil des Rostes (vom Eintritt der Braunkohle in den Feuerungsraum gerechnet) zur Trocknung der Braunkohle. Bei bes. Abtrennung dieses Abschnittes durch Einbau von Trennwänden wird der Trocknungsvorgang in diesem Abschnitt studiert. Es trocken die obersten u. untersten Schichten der Braunkohlen durch die Wärmestrahlung der Flamme auf die oberste Schicht bzw. durch den Durchtritt der Verbrennungsluft von unten am schnellsten. Dementsprechend erwärmen sich die mittleren Schichten am langsamsten, u. die Entzündung beginnt an der Oberfläche der Kohle. Mit fortschreitender Erwärmung nimmt das Voreilen der Temp. in der untersten Schicht ab u. besteht gegenüber der mittleren Schicht oberhalb 130° nicht mehr. Gesonderte Zonen der Abgabe der flüchtigen Anteile bestehen nicht, da diese erst erfolgt, wenn nach Erniedrigung des W.-Geh. auf etwa 10% die Entzündung unter gleichzeitiger Koksblgd.

u. Abgabe des restlichen W. erfolgt. Mit fortschreitender Verbrennung des Kokes u. des Ausbrennens der Schlacke bleiben die Rkk. der untersten Schicht immer stärker hinter denen der höheren Schichten zurück. (Известия Всесоюзного Теплотехнического Института имени Феликса Дзержинского [Ber. Allunions wärmetechn. Inst. Felix Dersshinski] 16. Nr. 9. 23—26. Sept. 1947. Swerdlowsk, WNIIT.)

JÜRGEN SCHMIDT. 8134

Bengt Christiansson, *Über niedrigsiedende Pyrolyseprodukte aus Torf*. 3. Mitt. (Vgl. C. 1946. II. 1312; vgl. auch C. 1945. I. 506.) Aus einem wenigvermoderten Moostorf werden in einer Menge von zusammen 0,9% des wasserfreien Torfs durch Adsorption mit akt. Kohle bei 100—400 u. 400—525° zwei Pyrolyseprodd. erhalten, von denen die Fraktionen 30—35°, 60—65° u. 90—95° einzeln untersucht werden. Dabei werden nachgewiesen: Furan (15%), 2-Methylfuran (25%) u. wahrscheinlich 2,5-Dimethylfuran (5%), daneben aus Ramanspektr. n-Pentan, Isopentan, Penten-(2) u. Hexane. (IV A 18. 89—92. 1947.)

R. K. MÜLLER. 8140

C. L. Waggoner, *Bemerkungen zu dem Kokerei- und Hochofenbetrieb der Geneva Steel Co.* (Blast Furnace Steel Plant 35. 325—28. März 1947. Geneva Steel Co.)

HABBEL. 8142

L. Muir Wilson, *Verkokung in Horizontal-Retorten*. Allg. gehaltene Betrachtungen über einige bei der Verkokung in Horizontalretorten auftauchende Fragen. Gliederung: Scrubber standpipes, Gasgleichgewichte bei der Verkrackung von Öl, Druckwiderstand der verschied. körnigen Kohle, Verlust, unerwünschter Rauch, Umlaufgas, wesentliche innerbetriebliche Unterss. (unterteilt in Temp. der Verbrennungskammern, Geh. des Gases an Inerten, Unters. des Rohgases auf CO₂ u. Feuchtigkeit, Gesamt-O₂-Geh. im Rohgas, Dichtigkeit der Kammern, flüchtiges im Koks, Produktionsgas). (Gas J. 251. 560—67. 10/9. 1947.)

KLASKE. 8142

Torsten Widell, *Reduktionsverlauf in einem Holzgasgenerator*. An einer Versuchsanlage, die dem Holzgasgenerator für Motorbetrieb mit abwärtsgehender Gasführung nachgebildet ist (kon. verengter Herd, doppelter Mantel), wird die Rolle des sogenannten äußeren Brennstoffbetts in dem ringförmigen Zwischenraum zwischen Herd u. äußerem Mantel für die Red. von CO₂ u. H₂O-Dampf untersucht. Dazu werden Proben des Generatorgases vor u. nach dem Durchgang durch das äußere Brennstoffbett durch Ableitungsrohre alle 1/2 Std. entnommen u. analysiert u. die Temp. an verschied. Stellen des Brennstoffbetts u. der Mantelaußenseite durch verschiebbare bzw. aufgeschweißte Thermoelemente gemessen. Die Anlage wird mit Generatorholz beschickt. Wegen Einzelheiten der App. u. Versuchsführung, Gasanalysen u. Temp.-Kurven vgl. Original. Aus den Temp.-Kurven geht hervor, daß die Temp. vom Innern des Generators nach außen entsprechend der Wärmeleitung gleichmäßig abnimmt u. in der Richtung des Gasstroms im äußeren Kohlebett nicht stark fällt, was zu erwarten wäre, wenn hier noch Red. des Gases erfolgte; diese ist auch deshalb nicht wahrscheinlich, weil die Temp. in der äußeren Schicht unter 800° liegen. Das Gas ist nach dem Durchgang durch das äußere Kohlebett nach Geh. an CO u. H₂ sowie Heizwert etwas schlechter als gleich unterhalb des Herdes; der Wirkungsgrad sinkt von 78,3 auf 76,2%. Die geringe Verschlechterung des Gases im äußeren Kohlebett wird ausgeglichen durch dessen isolierende Wrkg. auf den Herd, die es ermöglicht, daß in diesem bei hinreichend hoher Temp. die Red. schnell verläuft. Die Berechnung der Gleichgewichtskonstanten für die Durchschnittsanalysen zeigt, daß die Gleichgewichtsbedingungen für die Red. der Kohle im Generator nicht erreicht werden; für die Wassergasrk. werden etwas höhere Gleichgewichtstemp. als für die heterogene Red. mit Kohle berechnet. (IV A 18. 48—58. 1947.)

v. DECHEND. 8148

S. F. Tschuchanow, *Die unterirdische Kohlevergasung nach der Filtrationsmethode*. Geol., physikal. u. mathemat. Grundlagen. (Доклады Академии Наук СССР [Ber. Akad. Wiss. UdSSR] [N. S.] 56. 43—46. 1/4. 1947.)

ROSENDAHL. 8148

Warren K. Lewis, *Die Kinetik der Reaktionen von Dampf und Kohlendioxid mit Kohle*. Wiedergabe eines Vortrags über die Wassergas- u. Generatorgaserzeugung. Es wird näher auf die Vorteile eingegangen, die das auf dem Gebiet des katalyt. Crackens in den letzten Jahren eingeführte Fließverf. (fluidized powder technique) auch für die genannten Prozesse bietet, bei dem die festen Substanzen in Form eines feinen, „fließbaren“ Pulvers in einem aufsteigenden Gasstrom genügender Geschwindigkeit getragen werden. Hierbei kann ein ausgezeichnete Temp.-Ausgleich durch die ganze Reaktionszone erreicht werden, während bei dem alten Verf. mit grobstückigem ruhenden Koks die Temp. in der Oxydationszone übermäßig hoch sein mußte u. leicht zu Klinkerbldg. u. Angriff des Ofens führte, in der Reduktionszone dagegen zu stark abfiel u. dadurch geringe Reaktionsgeschwindigkeit u. unvollständige Red. bewirkte. Die Temp. kann dagegen bei dem Fließverf. so hoch gewählt werden, daß gerade noch keine Sinterung

der Asche eintritt, womit die höchstmögliche Reduktionsgeschwindigkeit erreicht wird. Bei der Durchführung des Wassergasprozesses nach dieser Technik wird die Möglichkeit der Zuführung der Reaktionswärme durch Heizflächen oder mit Hilfe eines in das Reaktionsbett eingeführten geeigneten gepulverten u. erhitzten Trägers gestreift; ebenso die Zumischung von Wasserdampf beim Generatorgasprozeß zur Verbesserung des Heizwertes, sofern die äußeren therm. Bedingungen die Entw. einer größeren Wärmemenge durch Oxydation ermöglichen, als für die Red. des CO₂ erfordert wird. Um die wirtschaftlichen Vorteile des Fließverf. voll auszunutzen zu können, ist eine genauere Kenntnis der Reaktionsgeschwindigkeit von Wasserdampf u. CO₂ mit Kohle erforderlich als in der Vergangenheit, in der die Wassergas- u. Generatoranlagen weitgehend empir. betrieben wurden u. die Grenze durch techn. Schwierigkeiten der erwähnten Art gegeben war. Im Anschluß an die Besprechung kinet. Messungen von GADSBY, HINSHELWOOD u. SYKES (Proc. Roy. Soc. [London], Ser. A 187. [1946.] 129) werden eigene Messungen mit einem gepulverten Retortenkoks unter Fließbedingungen besprochen, die zu höheren Temp. (bis 1050°) ausgedehnt wurden u. auch in diesem Gebiet hoher Reduktionsgeschwindigkeiten die allg. Schlußfolgerungen der genannten Vff. bestätigen. Bei niedrigen Gaspartialdrucken sind die Reaktionsgeschwindigkeiten von 1. Ordnung in bezug auf die reagierenden Gase, während mit zunehmenden Partialdrucken die Geschwindigkeitskurven sich abflachen. Sowohl der asymptot. erreichbare Geschwindigkeitswert als auch die Partialdrucke, bei denen das Abflachen der Kurven erfolgt, steigen dabei mit der Temp., so daß man bei 1050° u. 1,2 at schließlich noch weit vom asymptot. Wert entfernt ist. Der Einfl. der Vorgeschiechte des Kokes wurde durch Vergleichsvers. mit Anthrazitkoks untersucht, wobei die Verkokungstemp. gleich der jeweiligen späteren Reaktionstemp. gewählt wird. Der bei niedrigeren Temp. gebildete Koks ist reaktionsfähiger, so daß in diesem Fall Temp.-Steigerung prakt. keine Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit bringt. Wie an diesen Beispielen gezeigt wurde, kann das Fließverf. auch für die laboratoriumsmäßige Messung von Rkk. zwischen Gasen u. festen Stoffen mit hoher Wärmetönung u. hoher Reaktionsgeschwindigkeit ausgezeichnete Dienste leisten, wobei zur Erzielung reproduzierbarer Verhältnisse eine Betthöhe von 3—4 ft. jedoch nicht unterschritten werden darf. Die techn. Vorteile, zu denen außer den eingangs erwähnten noch höherer prozentualer Umsatz im Gas u. Verringerung der Teerbldg. u. damit Erhöhung des H₂-Anteils im Gas gegenüber den C-Verbb. kommen, werden zusammengefaßt. Das Fließverf. wird voraussichtlich für die Herst. von Synthesegas für den FISCHER-TROPSCH-Prozeß u. zur Erzeugung von Gasen mit hohem Heizwert größere Verwendung finden. Auch Brennstoffe mit niedrigem Heizwert, hohem Aschegeh. u. niedrigem Ascheschmelzpunkt sind nach ihm leichter zu verarbeiten. Als gewisser Nachteil steht dem lediglich gegenüber, daß die Belastbarkeit der Generatoren nicht so stark variiert werden kann wie bei der früheren Arbeitsweise, da die Gasmenge zur Einhaltung der Fließbedingungen in ziemlich engen Grenzen konstant gehalten werden muß. (Chem. Engng. News 25. 2815—18. 29/9. 1947. Cambridge, Mass., Massachusetts Inst. of Technol.) REITZ. 8152

C. C. Wright, *Wasserstoff oder Synthesegas durch Sauerstoff-Vergasung fester Brennstoffe.* (Vgl. C. 1948. E. 1179.) Die Herst. von Synthesegas durch Vergasung von Fein-Anthrazit u. Nußkoks mit einem O₂-W.-Dampf-Gemisch wird beschrieben. (Mineral Industries 17. 1—3. Dez. 1947. Pennsylvania State Coll.) STEINER. 8152

Hans Deringer, *Über ein Absorptionsmittel zur Auswaschung und Gewinnung von Kohlenoxyd aus Gasgemischen.* Verss. zur CO-Absorption mit Cu(I)-Salzlgg. im Hinblick auf die Stadtgasentgiftung. Bes. günstig arbeitet CuCl gelöst u. suspendiert in konz. MgCl₂-Lsgg. mit Bodenkörper. Die Sättigungsisothermen des 3-Komponentensystems H₂O—MgCl₂·6H₂O—CuCl werden bei 20° aufgenommen. Die Löslichkeit des CuCl steigt mit zunehmender MgCl₂-Konz. von prakt. 0% für reines W. bis auf ca. 20%. CO-Sorptionsisothermen werden für Temp. zwischen 10 u. 40° für eine Reihe von MgCl₂-haltigen CuCl-Lsgg. bestimmt u. die Zersetzungsdrucke des CO-Komplexes in Abhängigkeit vom MgCl₂-Geh. des Absorptionsmittels gemessen. Das pro Vol.-Einheit der Waschl. gelöste CO-Vol. steigt mit der angewandten CuCl-Menge. Der Sorptionsdruck ist bei gleichem CO-Geh. der Waschl. unabhängig vom CuCl-Gehalt. Änderung der MgCl₂-Konz. in der Lsg. beeinflusst weder die maximale CO-Aufnahme noch den Sorptionsdruck. Erst wenn MgCl₂·6H₂O über die Sättigungskonz. hinaus zugefügt wird u. sich ein MgCl₂-haltiger Bodenkörper abscheidet, verringert sich der Sorptionsdruck sprunghaft auf Werte, die wesentlich niedriger liegen als bei den bisher bekannten CO-Absorptionsmitteln. Mit überschüssigem MgCl₂ bildet sich also eine neue Komplexverb., deren Natur nicht näher aufgeklärt wird, deren Auftreten aber durch eine Veränderung des Nd. erkennbar ist, wenn zu einem MgCl₂-freien Bodenkörper der MgCl₂-Überschuß erst nachträglich hinzugefügt wird. Die Absorption ver-

läuft als unimol. Rk.; ihre Geschwindigkeit wird bei 14,5° u. maximaler CO-Beladung in Abhängigkeit von der Zus. der Waschl. gemessen. Sie hat einen negativen Temperaturkoeff., Senkung der Absorptionstemp. begünstigt somit nicht nur die CO-Aufnahme durch Senkung des Sorptionsdruckes, sondern auch die Geschwindigkeit der Gleichgewichtseinstellung in einer für die prakt. Anwendung günstigen Weise. Die Beziehung zwischen k u. der Temp. ist wahrscheinlich komplex; der maßgebende Sorptionswiderstand liegt auf der Fl.-Seite der Grenzfläche u. wird durch Diffusionsgeschwindigkeiten sowie die Einordnung der Reaktionsprodd. in den Kristall bestimmt, wobei letzterer Vorgang die Ursache des negativen Temperaturkoeff. sein dürfte. Bis zu einer Beladung mit 12 cm³ CO/cm³ Fl. ist die Absorptionsgeschwindigkeit konstant u. fällt bei höherer Beladung stärker ab. Die Desorption verläuft befriedigend rasch. Das dem Tripelpunkt des tern. Syst. entsprechende Absorptionsmittel ist sehr beständig gegen Luft. Künstlich oxydierte Lsgg. werden in der Wärme über Cu rasch u. vollständig reduziert. Disproportionierung $2\text{Cu(I)} \rightarrow \text{Cu(II)} + \text{Cu}$ konnte bei Temp. bis 40° nicht beobachtet werden. (Chimia [Zürich] 1, 125—31. 15/6. 1947. Winterthur, Gaswerk.)

REITZ. 8174

A. L. Curtis, *Neuere Fortschritte in der Teerdestillation*. Vf. behandelt eingehend die Gewinnung von Naphthalin u. Anthracen. Ausführliche Diskussion. (Trans. Instn. chem. Engr. 25. 122—31. 1947.)

ROSENDAHL. 8176

O. I. Jegorowa, *Untersuchung des Prozesses der Harzbildung in Fraktionen von primären Teeren aus Boghead-Kohle*. Die Harzbdg. in den Fraktionen der prim. Teere aus Boghead-Kohle wurde bei erhöhter Temp. (je nach Fraktion zwischen 140—170°), sowie im Luftstrom untersucht. Die zu Beginn der Harzbdg. entstehenden Harze haben den höchsten N₂- u. S-Geh. (3,67% S u. 0,86% N₂). Im weiteren Verlauf der Harzbdg. fällt der S-Geh. auf 2,47% u. der N₂-Geh. auf 0,48%. (Известия Академии Наук СССР, Отделение Технических Наук [Bull. Acad. Sci. URSS, Cl. Sci. techn.] 1947. 923—28. Inst. für fossile Brennstoffe der Akad. der Wiss. der UdSSR.)

v. KUTEPOV. 8176

Nils Hellström, *Über Holzdestillate*. Durch Vakuum-Dest. gewonnener Cellulosester u. lösl. Buchenholzteeer enthalten Laevoglucosan, so daß die im Holzteeer aufgefundenen Verbb. vom Glucosan abgeleitet werden können. Die Entstehung des lösl. Teeres wird auf einen durch Säure verursachten Abbau von Kohlenhydraten zurückgeführt. Das therm. u. chem. Verh. eines derartigen lösl. Teeres ist durch Zwischen- u. Abbauprodd. wie 5-Oxymethylfurfuro, Oxyvalerolacton, Laevulinsäure bestimmt. Die Bldg. teeriger Prodd., von Huminstoffen (I) oder einfacheren stabilen Verbb. ist außer von der Konz., Temp., Zeit u. Acidität von der Umsetzung der oben genannten u. weiterer Zwischenverbb. mit reaktionsfähigen Stoffen abhängig, wobei die Laevulinsäure eine Schlüsselstellung einnimmt. Vf. unternimmt es, im lösl. Teer die Verbb. zu isolieren, welche zu I führen u. die chem. Zus. der nicht humifizierbaren Verbb. zu klären. Zur Anwendung gelangen zwei verschied. Methoden der Aufarbeitung eines bei der Dest. von Weichholz gewonnenen lösl. Teeres. Roher Holzessig geringer Konz. (spezif. Gew. 1,025) wird im Vakuum eingedampft u. der anfallende Rückstand (6%) ebenfalls im Vakuum (1 mm) dest., wobei 35—40% zwischen 70 u. 140° sd. Destillate erhalten werden. Deren Aufarbeitung auf dem Wege der Verseifung, Extraktion usw. führt zur Isolierung von 3 verschied. Fraktionen: eine im Vakuum destillierbare (α) der Zus. (%) 64 C u. 7 H mit der spezif. Refraktion 0,260 kann mit 18%ig. HCl in 48 Std. in I übergeführt werden, eine im Vakuum destillierbare, jedoch nicht in I überführbare Fraktion (β) der Zus. 50 C, 7 H u. der spezif. Refraktion 0,230 u. schließlich eine nicht destillierbare Fraktion (γ). Die I im Ausgangsteer stammen aus α , aber auch aus γ . Gelangt roher Holzessig höherer Konz. (spezif. Gew. 1,14) zur Unters., so werden im Vakuum von 1 mm 22% zwischen 70 u. 170° sd. Destillate u. 22% Rückstand erhalten. Eine aus 35% konz. HCl u. 65% derartigen Holzessig bestehende Mischung ergibt nach 48 Std. bei 100° 24% I. Nach Eindampfen des Filtrates im Vakuum beträgt der Rückstand 24%, bezogen auf den angewandten rohen Holzessig. Die Aufarbeitung dieses Rückstandes sowohl durch direkte Dest. als auch durch eine Esterifizierung mit anschließender Dest. führt zu I u. zu nichthumifizierbaren Stoffen, wobei die Eigg. der letzteren mit denen der Fraktion β übereinstimmen. Eine typ. Verb. dieser nichthumifizierbaren Teerfraktion ist Oxyvalerolacton. Brenzcatechin (II), vorhanden wahrscheinlich in α in Form eines Esters, da ohne Verseifungs-Rk. nicht nachweisbar, spielt sicherlich bei der I-Bldg. in Ggw. von starker Säure eine wichtige Rolle. Vf. führt eine solche Humifizierung in Ggw. von Glucose u. Galactose wie folgt durch: II allein gibt mit HCl (15%ig.) keine I, 2,0 (g) Glucose geben allein mit HCl 0,4 I, 2,0 Galactose desgl. 0,6 I. Ein Gemisch von 2,0 II u. 2,0 Glucose führt zu 3,1 I, ein solches von 2,0 II mit 2,0 Galactose bildet 2,8 I. Ferner wird festgestellt, daß die organ. Substanz im

nichtextrahierbaren aber destillierbaren oder im nichthumifizierbaren Teeranteil mit II kein I gibt. II leitet sich wahrscheinlich auch vom Lignin ab. Als Ursache für die I-Bldg. wird daher außer II noch ein unbekanntes ungesätt. Lacton vermutet. Im Verlauf der Unterr. können in α nachgewiesen werden: Methylcyclopentenol, Maltol u. wahrscheinlich 5-Oxymethylfurfuro, Furfuro, Acetol, Guajacol, in β Laevulin-säure, Glykolsäure u. Oxyvalerolacton u. in γ Laevoglucosan. (Acta polytechn. [Stockholm] Nr. 9. Chem. includ. Metallurgy Ser. 1. Nr. 2. Kungl. Tekn. Högskolans Handl. Nr. 4. 1—15. 1947. Stockholm, Royal Inst. of Technol.) WAHRENHOLZ. 8178

A. F. Dobrjanski und A. D. Kokurin, *Die Zersetzung von Kohlenwasserstoffgemischen im Entladungsbogen*. Untersucht wurden *Kerosin*, Kp. 191—298°, D.₄²⁰ 0,8360; *Schiefer-teer*, D. 1,282, von dem 60% zwischen 200 u. 360° destillierten, Pechgeh. bis zu 35%; *öliger Halb-goudron*, D. 0,945, Viscosität 15° Engler bei 100°; *Schieferdieselöl*, D.₄²⁰ 0,9831, Kp. 225—235°, enthaltend bis zu 24% Phenol u. 2,7% S; *Torfgerator-teer*. Das ent-stehende Gas besteht in allen Fällen aus C₂H₂, H₂, CH₄, C₂H₄, höheren Olefinen, CO u. Spuren CO₂, von denen die beiden ersten ca. 85% betragen, — davon 32,2—35,5% C₂H₂. Aus A. wurden 14,4 (%) C₂H₂, 51,3 H₂, 6,2 CH₄, 4,7 C₂H₄, 22,7 CO u. 0,7 CO₂ erhalten. Für den Zerfall stellt Vf. die Gleichung 3C₂H₂·OH = 3CO + 6H₂ + C₂H₂ + CH₄ auf. C₂H₂ ist als prim. Prod. bei der Spaltung der KW-stoffe anzusehen. Durch teil-weisen Zerfall des C₂H₂ entstehen sek. CH₄ u. C₂H₄. (Журнал Прикладной Химии [J. appl. Chem.] 20. 997—1004. Okt. 1947. Leningrad, Technol. Inst.) E. FÖRSTER. 8180

Martin Shepherd, *Untersuchung eines Naturgases bestimmter Zusammensetzung durch eine Laboratoriumsgemeinschaftsarbeit und der Amerikanischen Gesellschaft für Unter-suchungsmaterial*. Die Unterr. wurde in verschied. App. durchgeführt u. die Ergebnisse in Tabellen zusammengestellt. Der Heizwert u. das spezif. Gew. wurden aus der Ana-lyse berechnet u. mit denen durch das Standard-Büro bestimmten verglichen. Die Ana-lysen wurden nach der volumetr. u. der Absorptionsmeth. durchgeführt. Die Ergeb-nisse zeigen gut den Stand dieser Verff. in den USA. (J. Res. nat. Bur. Standards 38. 19—51. Jan. 1947. Washington.) ROSENDAHL. 8186

A. H. Houpeurt, *Leichte Kohlenwasserstoffe und Wasser*. Nach amerikan. Versuchs-ergebnissen ist der wirkliche Geh. an W.-Dampf in Naturgasen größer als der nach dem Gesetz von HENRY berechnete. Die Abweichungen wachsen mit steigendem Druck u. fallender Temperatur. Bei Salzwasser nimmt mit wachsender Salzkonz. der W.-Dampfgeh. des Gases ab. Naturgas ist in W. wenig lösl. (0—0,4 Liter Gas/1 Liter W.). Die Löslichkeit wächst bei konstanter Temp. zwar mit steigendem Druck, fällt aber bei konstantem Druck nicht regelmäßig bei steigender Temp., sondern durchläuft ein Minimum, das druckveränderlich ist. In Salzwässern ist die Löslichkeit geringer als in reinem W. u. abhängig von der Salzkonzentration. Leichte KW-stoffe (bis C₄) bilden mit überschüssigem fl. W. Gashydrate. Oberhalb der krit. Temp. der Hydratbldg. (21,5° für CH₄, 14,5° für C₂H₆) tritt Zerfall ein. KW-stoffgemische bilden komplexe Hydrate. Grundlagen für die Berechnung der Bedingungen der Hydratbldg., zahl-reiche Kurvenbilder u. Literaturhinweise. (Rev. Inst. franç. Pétrole Ann. Combustibles liquides 2. 560—64. Nov. 1947.) FREE. 8186

Ralph E. Grim, *Die Beziehungen der Ton-Mineralogie zum Ursprung und zur Auf-findung des Petroleums*. Die Verwandtschaft (z. B. katalyt. Wrkgg.) der Tonminerale zu den organ. Verbb. variiert mit dem jeweiligen Tonmineral; sie ist z. B. beim Kaolinit gering, während sie bei gewissen Montmorillonitsorten sehr groß ist. Daher könnten sie nach Ansicht des Vf. eine wichtige Rolle bei der Umwandlung von organ. Material in Petroleum gespielt haben. Ebenso sind wahrscheinlich einige KW-stoffe in den Ölsanden an den Oberflächen der in diesen Sanden enthaltenen Tonminerale absorbiert. (State Illinois, Divis. State geol. Surv., Rep. Invest. 1947. Nr. 125. 1491—99. Urbana, Ill.) OPPERMAN. 8188

Je. N. Bokowa, W. A. Kusnetzowa und Ss. I. Kusnetzow, *Die Oxydation von gas-förmigen Kohlenwasserstoffen durch Bakterien als Ursache der mikrobiologischen Um-wandlung zu Erdöl*. Es wird kurz über Verss. berichtet, die mit Bact. aliphaticum liquefaciens u. Methanomonas methanica durchgeführt wurden, betreffend die Methan-bzw. Propanoxydation. (Доклады Академии Наук СССР [Ber. Akad. wiss. UdSSR] [N. S.] 56. 755—57. 1/6. 1947. Moskau.) LEUTWEIN. 8188

W. K. Wasilenko, *Erdölhaltigkeit der Perm-Triasablagerungen des Emba-Gebietes*. Sowohl im südlichen als auch im Nordteil des Embagebietes (südl. d. Urals) finden sich beachtliche, techn. verwertbare Erdölmengen innerhalb von Perm-Trias-Forma-tionen. Im Südgebiet befinden sich Ablagerungen von Unterem Trias über roten Lehmschichten. Im Gebiet der Gesteinskuppeln am Inder-See sind sie wechselnd durch graue Tone, Sandsteine u. Kalksteinschichten mit Meeresfauna vertreten. Über den

Unteren Triasschichten wurden in der Randzone des Südurals im Bezirk von Aktjubinsk auch Ablagerungen von Oberem Trias festgestellt. Im nördlichen Embagebiet, bei Schubarkuduk u. ähnlich bei den Dshakssymai-Vorkk. sammelt sich Erdöl an der Oberfläche einer stratigraph. Diskordanz zwischen Perm-Trias- u. Juramassen u. zwar am Scheitel von Domen, in unmittelbarer Nähe der steilen Abdachung eines Salzstockes. — Die Zus. der Emba-Erdöle schwankt in weiten Grenzen. So führen die Lagerstätten bei Dossor leichte benzinhaltige Spielarten, deren D. 0,824 u. Paraffingeh. 3,2% beträgt, während die schweren Öle von Schubarkuduk u. Dshamanagatsch DD. von 0,920 bis 0,930 aufweisen, wobei leichtere Fraktionen hier überhaupt fehlen. — Irgendeine Gesetzmäßigkeit der Veränderung der Zus. der Erdöle in Abhängigkeit von der Tiefe ölführender Schichten u. ihrer räumlichen Ausdehnung konnte bisher nicht ermittelt werden. Im allg. jedoch kann die Feststellung gemacht werden, daß die größeren Erdöllager in tieferen Schichten zu finden sind, während die höheren Perm-Trias-Ablagerungen nur Ölsammlungen von zweitrangiger Bedeutung aufweisen. (Нефтяное Хозяйство [Petroleum-Wirtsch.] 25. Nr. 10. 22—23. Okt.; Nr. 11. 44. Nov. 1947. Leningrad.)

Je. F. Rudakowa und **A. Ss. Welikowski**, *Die Bedingungen der Bildung von Schwefelverbindungen und Schwefel im Petroleum*. In Ggw. verschied. Katalysatoren schwefelt H_2S (I) sowohl ungesätt. als auch gesätt. u. arom. KW-stoffe. Bei der Schwefelung von olefin. KW-stoffen in Ggw. von H_3PO_4 auf Kieselgur werden sowohl Mercaptane als auch andere S-Verbb., die nach **FARAGHER** als „Restschwefel“ bestimmt werden, gebildet. Elementarer S entsteht nur in geringen Mengen. Gesätt. u. arom. KW-stoffe werden mit I nicht oder nur zu geringem Teil ohne Bldg. von elementarem S geschwefelt. In Ggw. von Ton u. Silicagel verläuft die Schwefelung unter Bldg. komplizierter S-Verbb., die wieder als „Restschwefel“ ermittelt werden. Bei der Schwefelung von CH_3 -KW-stoffen wurde ein Absetzen von kristall. S auf dem Katalysator beobachtet. Auf Grund der durchgeführten Verss. wurde festgestellt, daß I bei Kontakt mit Ton nur in Ggw. von KW-stoffen in elementarem S umgewandelt wird. Durch diese Erscheinung kann in vielen Fällen das gemeinsame Auftreten von Erdöl u. gediegenem S erklärt werden. (Нефтяное Хозяйство [Petroleum-Wirtsch.] 25. Nr. 6. 49—54. Juni 1947.)

TROFIMOW. 8188

E. R. Smoley und **T. T. Whipple**, *Entwicklungen in der Erdölindustrie*. Analyse der techn. u. wirtschaftlichen Situation der amerikan. Erdölindustrie in den ersten Nachkriegsjahren. Besprochen werden die Erdölsuche u. -förderung, der Transport, die Raffination einschließlich der verschied. Krack-Verff. u. der Herst. von Schmierölen u. Wachsen, ferner der Petrochemikalien. Die Erdölindustrie wird die Entw. der Atomenergie als Energiequelle u. als Mittel zur Durchführung neuer KW-stoff-Synthesen beobachten. (Mechan. Engng. 69. 293—99. April 1947. New York, N. Y., Lummus Co.)

SYDOW. 8190

R. F. Faull und **E. W. Gardiner**, *Die Erdölindustrie an der Pazifikküste*. Übersicht über die pazif., prakt. californ. Ölindustrie. Hauptfelder: San Joaquin Valley (429 000 bbl/Tag), Los Angeles Basin (336 000), Santa Maria Valley (156 000); trockenes Gas im Sacramento Valley (450 Mill. f³/Tag). Die verschied. Raffinerien haben eine Verarbeitungskapazität von 950 000 bbl/Tag. Angaben über Transportmöglichkeiten, Arten der Rohöle u. Verwendung, bes. der Heizöle. — Im 2. Weltkrieg wurde bes. Wert auf Herst. klopfester Benzine gelegt, zunächst durch Polymerisation u. Hydrierung, dann durch Alkylierung. Daneben große chem. Industrie auf Erdölbasis: Toluol oder wahlweise klopfeste Treibstoffe, Butadien, Spezialschmieröle, Alkohole u. Ketone, Sulfonatwaschmittel, organ. Peroxyde, Phthalsäureanhydrid etc. (Chem. Engng. News 25. 2702—03. 22/9. 1947.)

LECKE. 8190

—, *Neue Erfahrungen über das Absanden der Erdölproduktion*. Überblick über bereits beim Bohren u. Verrohren einsetzende Maßnahmen zur Verhütung von Schäden an Bohrlochausrüstung u. Förderanlagen durch aus dem Ölträger mitgerissenen Sand. Es kann bis in das Liegende des Ölträgers gebohrt u. nach dem Verrohren durch Schienen perforiert werden oder mit perforierten Rohren verrohrt werden, u. es kann auch bis in das Hangende verrohrt u. zementiert u. mit dem Durchmesser des vorgesehenen Liners weitergebohrt werden. Vor- u. Nachteile der verschied. Verff. u. die Verff. zum Aufbau künstlicher Kiesfilter werden besprochen. (Bohrtechniker-Ztg. 63. Nr. 2. 1—5. Febr. 1947.)

SYDOW. 8190

—, *Neue Anwendungsmöglichkeiten für Säurebehandlung bei der Erdölproduktion*. Außer der Säuerung von aus Kalkformationen produzierenden Sonden werden neuerdings auch Sonden in anderen Formationen der Säurebehandlung unterzogen zwecks Reinigung des Ölträgers von anhaftender oder eingedrungener Spülung, zur Reinigung von Siebnetzen u. Rohrperforationen, zum Freiwaschen festgewordener Gestänge u.

zur Erhöhung der Prosität. Einige Beispiele werden referierend besprochen. (Bohrtechniker-Ztg. 63. Nr. 10. 14—16. 1947.) SYDOW. 8190

Horace W. Hindry, *Eigenschaften und Anwendung von Ölspülung*. Ölspülungen sollen gegenüber wss. Spülungen dünnere u. weniger feste Ablagerungen ergeben, wodurch die Reinigung der ölführenden Schicht leichter ist, ferner soll das Durchteufen quellender Tone gefahrloser sein. Als Grundöl dient ein zwischen 168 u. 326° sd. Heizöl mit einem Flammp. von 60°. Als Zusatz wird neben den üblichen Schwerstoffen Lampenruß als Geliemittel u. mit Öl verd. geblasener Asphalt zur Dauerauskleidung der Bohrlochränder verwendet. Hinweise für das Ansetzen der Spülung, ihre Handhabung u. das Bohren mit Ölspülung. (Bohrtechniker-Ztg. 63. Nr. 2. 17—20. Febr. 1947.) SYDOW. 8190

Jos. Risi, *Neue Verfahren auf dem Gebiet der Petroleumverarbeitung als moderne Grundlage der organischen Großindustrie Amerikas*. Vortrag. Ausführliche Darst. des heutigen Standes der Gewinnung von KW-stoffen aus Petroleumerzeugnissen durch Syntese. (Chimia [Zürich] 1. 239—46. 15/12. 1947. Québec, Canada, Laval Univ.) ROSENDAHL. 8192

A. Chwala, *Umformung des Erdöls durch chemische Umsetzungen der Erdöl-Kohlenwasserstoffe und die synthetische Herstellung von Derivaten*. Übersicht über die Verwertung von Erdölprodd. in den USA. (Österr. Chemiker-Ztg. 48. 2—6. Jan./Febr. 1947. Wien.) ROTTER. 8192

Alphonse F. Forziati und Frederick D. Rossini, *Alkylbenzole in der C₉-Fraktion aus sieben typischen Rohölen*. Die Analyse der Aromatenfraktion 148—180° aus 7 typ. amerikan. Rohölen durch Feindest. u. spektroskop. Unters. ergab, daß mit einer Ausnahme die relativen Mengen bei allen Ölen in derselben Größenordnung liegen u. zwar im Mittel Isopropylbenzol 7; n-Propylbenzol 8; 1-Methyl-2-äthylbenzol 6; 1-Methyl-3-äthylbenzol 15; 1-Methyl-4-äthylbenzol 8; 1,2,4-Trimethylbenzol 40; 1,3,5-Trimethylbenzol 15; tert.-Butylbenzol 1. Die relativen Mengen der Polyalkylbenzole stehen in demselben Verhältnis, das sich aus den thermodynam. Gleichgew. in fl. Zustand u. bei 400° errechnet. (J. Res. nat. Bur. Standards 39. 425—33. Nov. 1947. Washington.) LECKE. 8192

Hans Pöll, *Die selektive Mineralölraffination mit der SNP-Anlage*. Die Selektivraffination gestattet, aus jedem Rohöl jede gewünschte Schmierölsorte herzustellen. Das nach den Erfindern als SNP-Verf. bezeichnete Verf. wurde speziell für paraffinfreie bzw. entparaffinierte Destillate u. für entasphaltierte Rückstände entwickelt. Das Verf. gestattet, in einem Gange auf ein bis drei Raffinate verschied. Qualität u. einen Extrakt zu fahren. Als Lösungsm. wird Rohkresol (Triakresol) trocken oder mit W. gesätt. in Mengen von 80—180% bei Destillaten u. 150—300% bei entasphaltierten Rückständen bei 25—50° verwendet. Das Verf. arbeitet drucklos; die Lösungsm.-Rückgewinnung erfolgt durch Dest. oder mittels Zentrifugen; das Lösungsm. ist nicht korrosiv. Die Anlage ist auch für alle anderen Lösungsm. mit D. über 1 verwendbar. Ausführliche Fließschemen. — Die errichteten u. geplanten SNP-Anlagen werden charakterisiert u. die aus verschied. Rohölen hergestellten Prodd. mit ihren Eigg. angeführt. Verarbeitungspläne für verschiedenartige Rohöle u. mit verschied. Endziel werden gegeben. Das SNP-Verf. wird mit dem Duosol-Verf. hinsichtlich Ausbeute u. Eigg. der Prodd. u. in apparativer Hinsicht verglichen. (Mitt. chem. Forsch.-Inst. Ind. Österreichs 1. 33—36. Dez. 1946. 48—53. Febr. 1947. Wien.) SYDOW. 8194

Walter Passler, *Neue Entparaffinierungsmethoden*. Die in der Erdölproduktion üblichen Verff. zur Verhinderung u. Beseitigung von Paraffinausscheidungen, wie Aufschmelzen mit Dampf, Lösen mit Lösungsm. u. mechan. Schabegeräten werden besprochen. (Bohrtechniker-Ztg. 63. Nr. 3. 1—5. März 1947.) SCHEMELING. 8194

—, *Klopfbremsenwirkung und Cracken*. Übersicht über die Vorgänge bei der Verbrennung im Motor, die Wrkg. u. Herst. von Klopfbremsen, sowie Erzeugung von Kraftstoffen hoher Oktanzahl durch Cracken, Alkylierung, Isomerisieren, Polymerisation, Hydrierung u. Hydroformieren. (Afinidad [3] 24. 119—22. Mai/Juni 1947.) SCHEMELING. 8196

M. R. Mandlekar, T. N. Mehta, V. M. Parekh und V. B. Thosar, *Cracken von pflanzlichen Ölen*. 3. Mitt. Cocosnußöl, Sesamöl, Baumwollsaatöl und Ricinusöl. (2. vgl. C. 1946. II. 156.) Zur Überprüfung der Möglichkeiten einer Überführung von pflanzlichen Ölen in Motortreibstoffe, Schmiermittel u. andere technolog. wichtige Prodd. werden Cocosnuß- (I), Sesam- (II), Baumwollsaat- (III) u. Rizinusöl (IV) der Druckcrackung nach DALAL u. MEHTA (C. 1946. II. 156) unterworfen. Analyt. Charakterisierung der Crackfraktionen in üblicher Weise; ausführliches experimentelles Material (20 Tab.) s. Original. Drucksteigerung erhöht den Dest.-Beginn bei I von 356 auf 388°,

bei II von 365 auf 397°, bei III von 360 auf 394°, bei IV von 326 auf 357°, während Menge des Dest. u. seine Dichte dabei abnehmen. Bldg. von W., Koks u. Gasprodd. wird durch Druckerhöhung vermehrt, desgl. diejenigen des Anteiles an Motortreibstoffen, während die Ausbeute der Dieselölfraction fällt. Bei der Crackung entstehen wasserlös. Fettsäuren. Der Anteil an gesätt. KW-stoffen u. an Olefinen in der Gasphase erhöht sich mit dem Druck; der Geh. an CO, CO₂ u. H₂ nimmt dabei ab, bei I aber die Menge an CO₂ u. H₂ zu. Wiederholte Fraktionierung der Treibstofffraktion liefert bei II Paraffine (Pentan, Hexan, Heptan, Octan usw.). Wasserfreies ZnCl₂ als Katalysator verstärkt bei II den Grad der Crackung, ohne die Ausbeute an Treibstoffen zu vermehren. Die Crackung der rohen Dieselölfraction erhöht den Anteil an Motortreibstoff. (Ind. News Edit. J. Indian chem. Soc. 10. 1—16. 1947. Bombay, Univ., Dep. of Chem. Technol., and Delhi, Government of India, Delhi Polytechnic.)

TÄUFEL. 8196

F. Alais, P. de Fouchécour und T. Reis, *Vorläufige Mitteilung über die Verwendung des Elektronenmikroskops bei der Untersuchung von Katalysatoren entfärbender Erden, Bentoniten und Schieferen*. Vff. veröffentlichen einige elektronenmikroskop. Aufnahmen von Bentonit, Katalysatorträgern, Bleichtonen, gebrauchten u. neuen Katalysatoren sowie einigen, bei ihrer Herst. gebrauchten intermediären Produkten. Die Bentonite sind aus sehr flachen Teilchen zusammengesetzt. Einer der beobachteten Montmorillonite u. einer der deutschen aktivierten Tone „Tonsil“ zeigten große Ähnlichkeit in ihrer kristallinen Struktur, in Übereinstimmung mit Röntgenaufnahmen. Wolframsäure ist aus feinen Nadeln zusammengesetzt u. besitzt eine sehr große Oberfläche. Die Oberfläche von ungebrauchten Katalysatoren erwies sich als bedeutend größer als die von gebrauchten Katalysatoren. (Rev. Inst. franç. Pétrole Ann. Combustibles liquides 2. 337—340. Juli 1947. Inst. Français du Pétrole.) GOTTFRIED. 8196

C. C. Hall und A. H. Taylor, *Chemisch-technische Fragen des Fischer-Tropsch-Verfahrens*. Die apparative Seite des Verf. wird eingehend geschildert. Konstruktionszeichnungen. (Trans. Instn. chem. Engr. 25. 5—21. 1947.) ROSENDAHL. 8200

J. C. Ghosh, N. G. Basak und G. N. Badami, *Ni-ThO₂-Kieselgur-(100:18:100)-Katalysator für die Fischer-Tropsch-Reaktion*. 2. Mitt. (Vgl. C. 1948. II. 269.) In der 1. Mitt. (Current Sci. 16. [1947.] 318) wurden Vers. mit Synthesegas (CO:H₂=1:2) beschrieben. Vff. halten es für wirtschaftlicher, statt dessen Wassergas (CO:H₂=1:1) nach der Reinigung direkt zu verwenden, ohne mit zusätzlichem H₂ anzureichern. Die Vers. ergaben, daß (a) die KW-stoff-Ausbeuten bei Wassergas denen bei Synthesegas vergleichbar sind, (b) die gasförmigen KW-stoffe die fl. überwiegen, (c) die Methan-ausbeute viel kleiner ist als beim Synthesegas. Diese bleibt bei steigender Raumgeschwindigkeit fast konstant. Die Maximalausbeute von ca. 125 g/m³ Gas wird bei der Raumgeschwindigkeit von 0,9 Liter/g Ni erhalten. Die Vers.-Ergebnisse bei 195° u. 1 at sind graph. dargestellt. (Current Sci. 16. 353. Nov. 1947. Bangalore, Indian Inst. of Science, Dep. of Pure and Appl. Chem., Gen. Chem. Sect.)

BREDTSCHNEIDER. 8200

R. Guesdon, *Naphthapolyforming. Versuchsübertragung auf Irak-Rohöl*. Unter Polyforming versteht man das therm. Reforming von Bzn. (Naphtha) oder leichtem Gasöl in Ggw. von C₃- u. C₄-KW-stoffen, die entweder aus dem Prozeß selber oder aus fremden Quellen stammen können. Man arbeitet bei 100 at u. 550—590° u. erhält ohne anormale Koksblgd. klopfestes Bzn. mit Oktanzahlen 76—80 (Motormeth.) u. guter Bleiempfindlichkeit u. in bes. Fällen daneben bis zu 12,5% C₄-KW-stoffe mit ca. 55% Butylen. Eine Benzinfraktion aus Irak-Rohöl (38% des Rohöls) mit Endpunkt 210° wurde ohne Zusatz von Fremdgas bei 105 at nach dem Polyform-Verf. behandelt, sowohl als Ganzes, wie nach weiterer Zerlegung in Leicht- u. Schwerbenzin. Hierbei konnten ca. 75 Vol.% Polyformbenzin mit Oktanzahl 75 erhalten werden. Bei alleiniger Verarbeitung der schweren Benzinanteile wurden nach Zumischen des unbehandelten Leichtbenzins 90% eines Mischbenzins mit Oktanzahl 65 bzw. 67—77% Bzn. mit Oktanzahl 75 erhalten. Zusatz von 0,04% Bleitetraäthyl erhöht die Oktanzahlen um ca. 5 Punkte. (Rev. Inst. franç. Pétrole Ann. Combustibles liquides 2. 608—10. Dez. 1947.) FREE. 8200

W. C. Schroeder, *Synthetische flüssige Treibstoffe in den Vereinigten Staaten*. Nach Diskussion der techn. Grundzüge u. Verbrauchszahlen für Roh- u. Hilfsstoffe werden die möglichen Standorte angeführt, die für die CO-Hydrierung (Minimalgröße 10000 bbls/Tag) auf Basis Erdgas oder Kohle sowie die Kohlehydrierung (Minimalgröße 30000 bbls/Tag) in Betracht kommen. — Aussichtsreich ist die Verwertung der umfangreichen Ölschieferlager. (Mechan. Engng. 69. 989—95. Dez. 1947. Washington, D. C., Bur. of Mines.) LECKE. 8200

Ss. F. Wassiljew und W. Je. Gluschnew, *Oxydatives Reformieren von Benzin des Devon-Erdöls aus Tuimasy*. Das oxydative Cracken des aus Devon-Erdöl dest. S-haltigen Rohbenzins (I) mit geringer Octanzahl wurde in einer größeren Labor.-Anlage mit einer Leistung von 0,5—1 kg/Std. durchgeführt. Das gesamte I wurde bei 450—470° vollkommen verdampft. Die Dämpfe wurden zum Cracken mit einem Gemisch von O₂ u. überhitztem H₂O-Dampf in die Rk.-Kammer geleitet, in der eine Temp. von 540—560° herrschte, die bei der Crackung entstehenden Dämpfe in einem Kühler kondensiert, anschließend in einem Separator das Kondensat von den nicht kondensierbaren Gasen getrennt. Die Gase wurden über ölgefüllte Absorber zur Absorption des flüchtigen Bzn. geleitet u. in die Atmosphäre geschickt. Das Kondensat wurde rektifiziert u. das erhaltene Bzn.-Destillat zwecks Entfernung der O₂-haltigen Prodd. u. des S mit NaOH behandelt. Zur entgeltigen Reinigung des Bzn. u. zur Beseitigung des restlichen S wurde das Bzn.-Destillat in der Dampfphase über festes ZnCl₂ geleitet. Beim beschriebenen oxydativen Cracken wurde ein I mit einer Siedegrenze von 212° verwendet, das aus dem Devon-Erdöl mit 26%ig. Ausbeute erhalten wurde. Der Verbrauch an O₂ betrug 43 Liter/kg Rohstoff, an H₂O-Dampf 100 g/kg Rohstoff, der Zulauf 515 g Rohstoff/Stunde. Das in der beschriebenen App. erhaltene u. anschließend gereinigte Bzn. siedete bis 200°, seine Ausbeute betrug 70% auf I, 18,2% auf Erdöl bezogen. Die Octanzahl lag bei 64 gegen 40,9 beim Ausgangsprodukt. Durch das oxydative Cracken nahm der Aromatengeh. im Bzn. zu; die Gase des oxydativen Crackens waren reich (bis zu 37%) an ungesätt. KW.-stoffen. (Известия Академии Наук СССР, Отделение Технических Наук [Bull. Acad. Sci. URSS, Cl. Sci. techn.] 1947. 825—28. Inst. für fossile Brennstoffe der Akad. der Wiss. der UdSSR.)

v. КУТЕПОВ. 8200

W. Je. Gluschnew und Ss. F. Wassiljew, *Katalytische Entschwefelung von Reformingbenzin mittels Phosphorsäure und ZnCl₂*. Zur katalyt. Entschwefelung von Reformingbenzin mit 0,4% S-Geh. wurden Verss. mit H₃PO₄, ZnCl₂ u. Aktivkohle in der Gasphase u. mit H₂SO₄ in der fl. Phase durchgeführt. Die besten Resultate wurden mit H₃PO₄ u. ZnCl₂ auf Aktivkohle erhalten. Der S-Geh. sank beim Überleiten über H₃PO₄ auf Aktivkohle bei 195° auf 0,15%, über ZnCl₂ auf Aktivkohle auf 0,17%, mit H₂SO₄ in fl. Phase auf 0,19%. Die Octanzahl des über H₃PO₄ entschwefelten Benzins erhöhte sich von 64,5 auf 74, bei ZnCl₂ auf 71. Aktivkohle allein hatte keine Wirkung. (Известия Академии Наук СССР, Отделение Технических Наук [Bull. Acad. Sci. URSS, Cl. Sci. techn.] 1947. 829—33. Inst. für fossile Brennstoffe der Akad. der Wiss. der UdSSR.)

v. КУТЕПОВ. 8200

Ronald E. Streets, *Kaltstartfähigkeiten verschiedener Ersatztreibstoffe*. In einer kühlbaren Höhenkammer wurden zwischen —30° u. +15,5° u. bei Drucken entsprechend Höhen von 0, 1525 u. 3050 m die Zeiten bestimmt, die beim Anlassen eines V-8-Fordmotors mit 1000 U/Min. bis zum Auftreten der ersten Zündung beim Betrieb mit A. verschied. Konz., Ae., Aceton, Isooctan u. einem Spezialtreibstoff sowie Mischungen erforderlich sind. Für wasserhaltigen A. ist unterhalb 15,5° keine Zündung mehr möglich, für die anderen Proben nehmen die Anlaßzeiten mit fallender Temp. stark zu. Rechnet man 15" als höchstzulässige Startdauer, so erhält man für jeden Treibstoff bzw. jede Treibstoffmischung Minimaltemp., bei denen noch Start möglich ist. Bei A. werden diese Temp. durch Zusatz leichtflüchtiger Treibstoffe stark herabgesetzt; so durch 10% Ae. (Isooctan, Aceton) um 19° (14°, 8°). — Die Starttemp. fallen mit steigender Höhe, z. B. für A. (Isooctan) von 15,5° (3°) auf 5° (—9°) in 3050 m Höhe. — Wegen der hohen Verdampfungswärme des A. geht die Anwärmung des Motors langsamer vor sich u. erreicht nicht die erforderliche Höhe. — Zum Schluß werden die Mengen Ae. usw. angegeben, die A. bei verschied. Temp. die notwendigen Starteigg. verleihen. (J. Res. nat. Bur. Standards 39. 39—47. Juli 1947. Washington.)

LECKE. 8204

Luigi Chiabotto, *Gegenüberstellung der Bewertung von Transformatorenölen nach amerikanischen und italienischen Normen*. Vf. berichtet über die von Betrieben in den U.S.A. verwendeten verschied. Prüfungsarten zur Beurteilung u. Kontrolle von Transformatorenölen (u. ä.), die aber noch nicht in den A.S.T.M. als amtliche Standardmethoden festgelegt, jedoch empfohlen sind; er vergleicht sie mit den seit 1923 in Italien gültigen amtlichen Normen der C.E.I. Im einzelnen werden der Nachweis der Veränderlichkeit der Öle durch Best. von Trübung u. Bodensatz (Behandlung mit Luft nach der Meth. SNYDER bei 120°, nach der SLUDGE-accumulation test-Meth. A bei 120° mit Cu-Spirale als Katalysator sowie nach der Meth. B-Hochdruckoxydation [General Electric] mit u. ohne Cu-Katalysator in der Bombe mit 17,57 kg/cm² Druck, 24 Std. bei 140°), Messungen von Viscositäten u. Säureprüfungen besprochen. Vergleichsresultate, die nach Anwendung italien. Normen bei Auslandsölen u. üblichen italien. Prodd. erhalten werden, sind mitgeteilt, die Normen von anderen Ländern (bes. bei Flammpunkten u.

Verdampfungsverlusten) werden verglichen u. diskutiert. (Olii minerali, Grassi Saponi Colori Vernici 24. 2—5. Jan. 1947. Vado Ligure, R.I.O.T.) WINGCHEN. 8218

W. W. Panow, Die Abhängigkeit der Viscositätseigenschaften von Erdölprodukten von der chemischen Zusammensetzung. Hochqualifizierte Fl. für Hydrosysteme mit flacher Viscositätskurve können aus leichten paraffin. Erdölprodd. durch Zugabe von 6—10% Vinipol oder Superol erhalten werden. Diese Erdölprodd. müssen einen Siedebeginn von 210—215°, einen Siedeendpunkt von 350—360° besitzen u. bei 275—280° zu 50% übergehen, frei von arom. KW-stoffen sein u. mindestens 62% Paraffinketten enthalten. Der Anilinpunkt der 50%ig. Fraktion soll mindestens 79° betragen. Die Quellung von Gummi ist abhängig von der chem. u. fraktionellen Zus. des Erdölproduktes. Die geringste Quellung rufen schwere Prodd. mit wenig cycl. KW-stoffen hervor. Der Quellungsgrad von Gummi wird durch den Anilinpunkt charakterisiert, wobei mit steigendem Anilinpunkt der Quellungsgrad linear abnimmt. (Нефтяное Хозяйство [Petroleum-Wirtsch.] 25. Nr. 10. 45—50. Okt. 1947.) TROFIMOW. 8220

K. G. Brummage, Mittels Elektronendiffraktion ausgeführte Untersuchung über die Erhitzung von organischen Filmen mit gerader Kette und ihre Anwendung auf die Schmierung. Die Filme (Paraffine, Fettsäuren u. Ester) werden mittels Elektronendiffraktion während des Erhitzens auf Metalloberflächen untersucht. Die Filme verlieren ihre Struktur bei vergleichsweise niedriger Temp., wobei ausgebreitete Filme von Einzelmoll. zurückbleiben. Die hierzu erforderlichen Temp. hängen von der chem. Zus. u. der Dicke der Filme u. dem angewandten Metall ab. Aus auf reaktionsfähigen Oberflächen (Cu, Cd oder Stahl) aufgetragenen Fettsäurefilmen bilden sich die entsprechenden Metallseifen. (Proc. Roy. Soc. [London], Ser. A 191. 243—52. 11/11. 1947.) WESLEY. 8220

J. R. Bristow, Kinetische Grenzflächenreibung. Nach Besprechung der Literatur auf dem Gebiet der Grenzflächenreibung gibt Vf. die mathemat. Ableitung einer Theorie über das Verh. eines elast. Syst., das durch Grenzflächenreibungskräfte an einer bewegten Oberfläche deformiert wird. Anschließend wird an Hand einer Abb. eine App. beschrieben, an der Experimente zur empir. Stützung der Theorie ausgeführt wurden. In folgenden Vers.-Reihen wurde die Abhängigkeit des Reibungskoeff. von der Geschwindigkeit festgestellt: 1. Äthylester von 9 gesätt. Fettsäuren (C₁—C₁₅) als Schmiermittel zwischen Stahl u. Stahl bzw. zwischen Phosphorbronze u. Stahl bei Zimmertemp.; 2. Mineralöl mit verschied. Zusätzen von Ölsäure als Schmiermittel zwischen Stahl u. Stahl bzw. zwischen Messing u. Stahl bei Zimmertemp.; 3. Äthylpalmitat zwischen Zinn u. Stahl bzw. Mineralschmieröl zwischen Stahl u. Stahl bei verschied. Temperaturen. Die Ergebnisse werden jeweils in Diagrammform mitgeteilt. Die sich ergebenden Gesetzmäßigkeiten werden diskutiert u. gegebenenfalls mit Ergebnissen anderer Autoren verglichen. (Proc. Roy. Soc. [London] Ser. A 189. 88—102. 27/3. 1947. Teddington, Middlesex, Nat. Phys. Labor.) GERHARD GÜNTHER. 8220

I. E. Bekker und A. I. Petrussewitsch, Der Einfluß verschiedener Zusätze zu Öl auf Reibung und Abnutzung. Vff. geben eine Übersicht über die amerikan. u. engl. Veröffentlichungen der letzten Jahre auf dem Gebiet der Zusätze zu Öl u. ihres Einfl. auf seine Eigg. als Schmiermittel für stark beanspruchte Flächen. Sie gehen zunächst auf den Unterschied zwischen Flüssigkeits- u. Grenzflächenreibung ein u. behandeln die Abhängigkeit des Reibungskoeff. f von der Viscosität, der Geschwindigkeit u. dem Druck, sowie bes. den steilen Abfall von f oberhalb einer bestimmten krit. Geschwindigkeit (wedging). Die Meßanordnungen werden beschrieben, bei der einen dreht sich eine Kugel auf drei anderen. Die Unters. erstreckten sich auf Mineralöl, pflanzliche u. tier. Öle. Während f für hochgereinigte Metallflächen 0,22 beträgt, liegt der für verschied. Öle (bei Drucken zwischen 7000 u. 28 000 kg/cm²) zwischen 0,08 u. 0,1 u. sinkt durch Zusatz von Fettsäuren, u.a. Stearinsäure, Laurin-, Öl-, Undecyl- u. Elaidinsäure, bis auf etwa 0,03. Auch andere Stoffe, z. B. MoS₂, WS₂, Graphit u. Ag₂SO₄ erniedrigen f. Die Abnutzung der Metallflächen wird durch Verb., die P, As, Sb u. S, z. B. Trikresylphosphat, Dilauryldisulfid u. α -Mercaptolaurinsäure enthalten, wesentlich herabgesetzt. Die Erscheinung wird auf eine Schmelzpunktserniedrigung des Metalls u. auf die Bldg. sehr glatter schützender Oberflächenschichten, z. B. aus Phosphiden, zurückgeführt. Auf die Schwierigkeiten, die beiden Einfl., Erniedrigung des Reibungskoeff. u. Herabsetzung der Abnutzung, zu kombinieren, wird hingewiesen. (Вестник Машиностроения [Nachr. Maschinenbau] 27. Nr. 5. 28—38. 1947.) WIEDEMANN. 8220

Dario Rossetti, Die Schmierung mit fetten Ölen. Vorbehandelte Ricinusöle sind für die Verwendung als Schmiermittel besser geeignet. Vf. erwähnt seine schon früher mitgeteilte quantitative Prüfmeth. von Schmierölen, die keinen Prüfmotor benötigt u. schnelle Resultate ergibt; er berichtet über Prüfungsergebnisse des reinen, des regene-

rierten u. des vorbehandelten reinen u. regenerierten Ricinusöls (I). Diese werden mit den Ergebnissen von auf I-Basis zusammengesetzten Schmierölen dreier italien. Ölfirmen u. einer engl. verglichen. Untersucht werden u. a. Viscosität (nach STOKE u. ENGLER bei 50, 70 u. 100°), SZ., Aschegeh., Fließpunkt u. Verharzung der Öle (u. a. nach 25, 50, 75 u. 100 Std., d. h. die Veränderlichkeit des Öls). Vf. stellt fest, daß das modifizierte reine u. auch das modifizierte regenerierte I wesentlich bessere Schmieröleig. aufweist (konstantes Verh., geringe Krustenbildg., wenig veränderte SZ. u. Viscosität) als nicht vorbehandeltes reines u. regeneriertes I u. als drei Vergleichsproben. Die vierte zeigte ein dem vorbehandeltem I ähnliches gutes Verhalten. Der italien. Schmierölwirtschaft u. Industrie wird eine stärkere Herst. u. Verwendung von vorbehandeltem I für Schmieröle, bes. für Flugzeugmotoren angeraten. (Olii minerali, Grassi Saponi, Colori Vernici 24. 13—16. Febr. 1947.)

WINGCHEN. 8220

Gurbax Singh Nanda und Kunj Behari Lal Mathur, *Eine Bemerkung über partiell hydrierte Argemone-Öle im Hinblick auf ihre Eignung als Schmieröle*. 3 Proben von partiell hydriertem Argemone-Öl [JZ. 103,5 (I); 93,8(II); 80,0 (III)] werden hinsichtlich Viscosität (bei 100° F) u. Stockpunkt im Vgl. zum Originalöl charakterisiert. Die relativ hohe Viscosität, die sich mit der Temp. nur wenig ändert, wird der Anwesenheit von Hydroxyglyceriden zugeschrieben (bei II u. III). II entspricht hinsichtlich Viscosität u. Stockpunkt den Anforderungen an ein Schmieröl. II ist durch α -Naphthol bzw. α -Naphthylamin stabilisierbar; hinsichtlich der Schmierwrkg. kann es mit Verschnitten aus Ricinusöl u. pflanzlichen Ölen verglichen werden. (Ind. News Edit. J. Indian chem. Soc. 10. 143. 1947. Lahore, Foreman Christian Coll., Techn. Chem. Labors.)

TÄUFEL. 8220

G. P. Brewington, *Zur Wirkung der Schneideöle*. Verbb. mit Cl u. S in einer niedrigen Valenzstufe ergeben günstige Schneidewrkgg., wenn die akt. Gruppen am Ende einer kurzen KW-stoffkette stehen. Auch trockenes HCl-Gas, das die Schneiden des Werkzeuges umspült, ergibt gute Schneidewirkungen. Man bringt dieses Verh. mit der Elektronenkonfiguration des akt. Molekülandes in Zusammenhang. Das Auftreten von Ultraschallfrequenzen beim Schneidvorgang kompliziert die Beurteilung erheblich. (J. appl. Physics 18. 260. Febr. 1947. Detroit, Mich., Lawrence Inst. of Technol.)

UMSTÄTTER. 8220

W. Je. Rakowski, Ch. I. Riwkina, O. Ss. Obleuchowa und W. P. Nikolskaja, *Torfemulsol*. Als Schneid- bzw. Fräsöl bei der Bearbeitung von Metallen verwenden Vff. Emulsol aus Torfölen, das wie folgt erhalten wird: Man versetzt das auf 90—100° erhitzte Torföl mit Kolophonium, kühlt auf 70° ab u. versetzt unter ständigem Rühren mit NaOH bis zur schwach alkal. Rk. u. rührt weitere 15—20 Minuten. Statt NaOH kann vorteilhaft Na₂CO₃ verwendet werden. Die Metalle werden durch dieses Emulsol nicht angegriffen. Ein Auftreten von Dermatitis wurde beim Bedienungspersonal nicht beobachtet. (Торфяная Промышленность [Torf-Ind.] 24. Nr. 10. 27—29. Okt. 1947.)

R. K. MÜLLER. 8220

A. N. Baschkirow und Ja. B. Tschertkow, *Oxydation von hochmolekularem synthetischem Paraffin*. Synthet. Paraffin, Mol.-Gew. rund 1000, Zus. im Mittel C₇₀H₁₄₂ wurde in Ggw. von ungefähr 0,2% KMnO₄ als Katalysator bei 115—120° mittels Luft oxydiert. Die Ausbeute an Fettsäuren betrug rund 55%. Es wurden relativ wesentlich mehr niedrige Fettsäuren erhalten als z. B. bei der Oxydation von C₂₀H₄₂. Das erhaltene Fettsäuregemisch setzte sich wie folgt zusammen: Säuren mit der C-Zahl C₁—C₇ 17%; C₇—C₁₀ 10%; C₁₀—C₁₄ 10%; C₁₄—C₁₇ 14%; C₁₇—C₂₀ 16%; C₂₀—C₂₂ 20% u. über C₂₂ 13%. Es wurden Fettsäuren mit folgenden C-Zahlen isoliert u. identifiziert: C₁—C₉, C₁₅, C₁₆, C₁₈, C₂₀. (Известия Академии Наук СССР, Отделение Технических Наук [Bull. Acad. Sci. URSS, Cl. Sci. techn.] 1947. 817—24. Inst. für fossile Brennstoffe der Akad. der Wiss. der UdSSR.)

v. KUTEPPOW. 8226

J. Barlot, *Die trockene Destillation asphalthaltiger Kalksteine aus dem Traverstal (Schweizer Jura)*. Die trockene Dest. der untersuchten asphalthaltigen Kalksteine ergibt je t 30—50 kg eines durch seine Reinheit gekennzeichneten Rohöls u. ca. 180 m³ eines brennbaren Gases. Die Zus. u. die physikal. Eig. von Öl u. Gas werden im einzelnen aufgeführt. (Bull. Soc. chim. France, Mém. [5] 14. 892—93. Sept./Okt. 1947.)

WESLY. 8228

Raffaele Ariano, *Über Bitumen für Straßenbauzwecke und Abnahmenormen*. Angesichts der heute in Italien bestehenden Unsicherheit in der Lieferung geeigneter Bindemittel für den Straßenbau gibt Vf. eine Erläuterung der vom „Studenausschuß für Straßenbauprobleme des Nationalen Forschungsrates“ 1943 ausgearbeiteten Abnahmebedingungen von Straßenbitumen. Neben Probenahme werden die Prüfverf. (Durchdringungsvermögen, Erweichungspunkt, Brechungspunkt, Dehnungsvermögen, Löslichkeit in Schwefelkohlenstoff, Feuchtigkeit, Paraffingeh., Haftvermögen an Splitt) beschrie-

ben. Entsprechende ausländ. Liefervorschriften werden herangezogen u. Vorschläge der italien. Bitumenindustrie gegenübergestellt. Auf Grund eigener Verss. stimmt Vf. den Normenvorschlägen zu. (*Ric. sci. Ricostruzione* 17. 165—80. Febr./März 1947.)

K. O. MÜLLER. 8236

Torsten Widell, *Thermische Analyse von Torf*. Mit je 2 niedrig-(I) u. hochhumifizierten (II) Torfproben werden therm. Analysen nach LE CHATELIER mit einer Erhitzungsgeschwindigkeit von 11°/Min. durchgeführt. In allen Fällen tritt ein endothermer Wärmeeffekt zwischen 150 u. 225—300° auf, bei I ein exothermer Effekt über 300° bis zum Vers.-Abbruch bei 700°, während bei II ein schwach exothermer Effekt bei 300—400° von einem neuen starken endothermen bei 400—600° gefolgt u. bei 600° die Wärmetönung wieder exotherm wird. Dieser letztere Befund wird auf die Umwandlung der mindestens 50% von II ausmachenden Humusstoffe zurückgeführt. Im Temp.-Bereich der Naßkohlung (bis 200°) ist also kein exothermer Beitrag des Torfs zur Wärmelieferung zu erwarten, wenn nicht unter hohem Druck andere Verhältnisse vorliegen, was aber wenig wahrscheinlich ist. (I V A 18. 178—80. 1947.)

R. K. MÜLLER. 8244

E. H. M. Badger, *Entwicklung der Theorie der Kohlenprobenahme*. Vf. bringt allg. Betrachtungen über einige fundamentale Grundlagen der Probenahme von Kohle. Bei der Probenahme ist bes. auf Art u. Stückigkeit bzw. Korngröße zu achten, ferner auf Feuchtigkeit, Aschegeh., gegebenenfalls Länge der Lagerung usw. Die Anzahl der benötigten Einzelproben ist bei vorgeschriebener Genauigkeit abhängig vom Mischungsgrad der Kohlen, von der Größe (Gewicht) der Einzelproben, vom mittleren Gewicht der einzelnen Kohlenstücke, von der Feuchtigkeit u. von der Asche der Kohle. Vgl. der brit. u. amerik. Vorschriften auf mathemat. Grundlage. (*Gas J.* 251. 34—38. 2/7. 1947.)

KLASSKE. 8246

N. W. Mikulina, *Die Feuchtigkeitsaufnahme von Kohlen und Methoden ihrer Bestimmung*. Die maximale Feuchtigkeitsaufnahme von Kohlen wird durch Eintauchen einer bestimmten Korngröße in W. bis zur Sättigung bestimmt. Die Sättigung ist nach längstens 45 Min., meist wesentlich schneller, erreicht. Die W.-Aufnahme ist bei kleiner Korngröße größer als bei groben Kohlen, aber bei Stücken über 16 mm prakt. konstant. (*Известия Всесоюзного Теллотехнического Института имени Феликса Дзержинского* [Ber. Allunions wärmetechn. Inst. Felix Dersersinski] 16. Nr. 9. 26—29. Sept. 1947.)

JÜRGEN SCHMIDT. 8246

N. M. Karawajew und I. M. Wener, *Bestimmung der Pyridinbasen in den Produkten der chemischen Koksindustrie*. Zur Best. der Pyridinbasen auf colorimet. Wege in Teerölen, wss. Lsgg., A.-Extrakten u. Saturierlaugen bedienen sich Vff. der gelben Farbrkk., die die Pyridine in neutraler Lsg. mit frisch hergestelltem Bromrhodan u. Anilinwasser geben. (*Известия Академии Наук СССР, Отделение Технических Наук* [Bull. Acad. Sci. URSS, Cl. Sci. techn.] 1947. 913—22. Inst. für fossile Brennstoffe der Akad. der Wiss. der UdSSR.)

v. KUTEPOW. 8246

W. I. Sabawin, *Die Umsetzung mit Abietinsäure als Methode zur Charakterisierung und Untersuchung der Steinkohlen*. Vf. beschreibt eine bisher in der Literatur unbekannt Rk. zwischen Steinkohle u. Abietinsäure (I). Die Steinkohlen mittleren Alters (die gashaltigen u. fetten) lösen sich (ihr plast. Anteil) in I wie in Anthracenöl (II). Die Flammkohlen lösen sich in I besser als in II, die reiferen Steinkohlen besser in I als in II. Die Auflösung der Steinkohle in I ist ein chem. Vorgang, bei dem Abietate (III) entstehen, die sich in ihren Eigg. von der Ausgangskohle unterscheiden. Sie sind in Bzl. u. Chlf. lösl., haben einen charakterist. H₂-Geh. von 7—7,5% u. lassen sich durch Laugen verseifen. Durch Verseifung von III erhält man eine sogenannte Regenerierkohle, sowie I in veränderter Form mit einer geringen Säurezahl. Das nach der kryoskop. Meth. in Bzl. bestimmte Mol.-Gew. der III aus Gaskohlen schwankt zwischen 1158 u. 1425. Die aus dem Mol.-Gew. des III errechnete Mol.-Größe des C-Radikals lag zwischen 683 u. 983 u. aus der Verseifung der III zwischen 523 u. 866. — Herst. der III: 1 g Kohle, umgerechnet auf trockene u. aschefreie Substanz, wird mit 16 g I in einem Glaskölbchen gemischt. Dieses wird innerhalb 20—30 Min. auf 350° erhitzt u. dabei 1 Std. belassen. Die dabei entstehenden Abgase werden entweder gesammelt oder verbrannt. Nach dem Abkühlen wird das Rk.-Gemisch mit Chlf. oder Bzl. ausgeschüttelt, die Lsg. filtriert u. gewaschen. Der bei 105° getrocknete Filterkuchen ergibt den unlösl. Anteil der Kohle. Das Filtrat wird eingedampft, der Rückstand mit PAe. zwecks Entfernung des Kolophoniums gewaschen u. schließlich abfiltriert, wieder mit PAe. gewaschen u. bei 105° getrocknet. Der getrocknete Filterkuchen entspricht dem gebildeten III. (*Известия Академии Наук СССР, Отделение Технических Наук* [Bull. Acad. Sci. URSS, Cl. Sci. techn.] 1947. 871—80. Inst. für fossile Brennstoffe der Akad. der Wiss. der UdSSR.)

v. KUTEPOW. 8246

E. G. Kellett, *Bestandteile von Kohleesterdestillaten*. Übersicht über analyt. Methoden. — 68 Literaturangaben. (Annu. Rep. Progr. Chem. 43. 307—14. 1946, herausgegeben. 1947.) BARZ. 8248

M. Lefebvre, *Gasdichtebestimmung*. Zur raschen Auswertung der Meßergebnisse mit dem App. von BUNSEN-SCHILLING wird ein Kurvenblatt mitgeteilt, ebenso ein einfaches Verf. bei Anwendung des Rechenschiebers. (J. Usines Gaz 71. 56—57. 15/4. 1947. Trouville.) F. SCHUSTER. 8250

W. J. Gooderham, *Eine neue Apparatur zur Gasanalyse nach der Seifenfilmmethode*. Vf. beschreibt zusammenfassend eine App., die Verbesserungen gegenüber der früher beschriebenen (C. 1940. I. 2989 u. Chem. and Ind. 60. [1940.] 368, s. auch E.P. 550 323 u. E.P. 489 117; C. 1938. II. 3130) aufweist. — Diskussion. (Analyst 72. 520—26. Dez. 1947. Gas Light & Coke Co., Fulham Labor.) MOSLÉ. 8250

C. E. Ransley, *Ein Verfahren zur Gasanalyse bei niedrigen Drucken*. Vf. baut seine in G.E.C. Journal 11. [1940.] 1 beschriebene App. zur Best. von Gasen durch Differenzdruckmessung wie H₂, N₂, CO, CO₂, CH₄ u. H₂O aus. H₂O u. CO₂ werden mit Aceton (—95°) bzw. fl. O₂ (—183°) ausgefroren, H₂ wird an Pd absorbiert. CO wird an Pt mit geringem O₂-Überschuß bei 500° oxydiert u. als CO₂ ausgefroren. CH₄ wird mit O₂ an Pt bei 1150° oxydiert u. als CO₂ bestimmt. Nach Entfernen des O₂ entspricht der Restdruck dem N₂. — Diskussion. (Analyst 72. 504—13. Dez. 1947.) MOSLÉ. 8250

A. Luszcak, *Über die Analyse sauerstoffarmer und heizwertarmer Gasgemische mittels einer Gasflamme (Aerokriterverfahren)*. Ein Analysenverf. wird beschrieben, das es gestattet, mit Hilfe der Messung der Grünkegelhöhe der Flamme eines bes. ausgestalteten, mit Leuchtgas gespeisten Bunsenbrenners den O₂-Geh. u. den Geh. an brennbaren Gasen u. Dämpfen, sowie den angenäherten Geh. an CO₂ eines Gasgemisches zu bestimmen. Das zu prüfende Gasgemisch wird hierbei dem Brenner im Verein mit gemessenen Mengen O₂ als Primärluft zugeleitet. Mäßige Mengen (10%) H₂ u. selbst beträchtliche Mengen CO werden hierbei nicht angezeigt, weil sie wie inerte Gase wirken, so daß hierdurch in Gasgemischen, wie Generatorgas oder Motorauspuffgas, der durch „schwere KW-stoffe“ oder Benzindämpfe oder CH₄ bedingte Heizwertanteil laufend quantitativ ermittelt werden kann. Auf die Bedeutung des Verf. zur unmittelbaren analyt. Best. des Luftverhältnisses λ von Vergasermotoren wird hingewiesen. Das Verf. wird an künstlichen Gemischen sowie am Auspuffgas eines Vergasermotors erprobt. (Österr. Chemiker-Ztg. 48. 219—31. Nov./Dez. 1947.) WESLY. 8250

J. H. D. Hooper, *Analyse von Kohlenwasserstoffgasen durch Tieftemperaturdestillation*. Vf. beschreibt eine App. zur Analyse von Erdgas bzw. Raffinerieabgasen mittels Tieftemperaturdestillation. Die App. ähnelt in vielem den von PODBIELNIAK entwickelten Kolonnen. Durch einfache Fraktionierung (gegebenenfalls unter Anlegung von Vakuum) erfolgt eine Trennung der zu untersuchenden KW-stoffgemische nach der C-Zahl. Innerhalb der einzelnen Fraktionen läßt sich dann durch weitere Feinfraktionierung (ohne u. mit Kombination von Adsorption, UV- u. Infrarotspektroskopie) der Geh. an Einzelkomponenten ermitteln. Dest. der KW-stoffe bis C₂ bei n. Druck, der C₅- bzw. C₆-KW-stoffe bei 300 bzw. 100 mm. Vf. gelingt sogar eine Trennung von Isobutan u. Isobuten bzw. von Isopentan, Methyläthyläthylen u. n-Pentan lediglich durch Feinfraktionierung. Die App. wurde auch für automat. Betrieb gebaut (Beschreibung mit Zeichnung). (Analyst 72. 513—20. Dez. 1947. Sunbury-on-Thames, Anglo-Iranian Oil Co., Res. Stat.) KLASSKE. 8250

G. W. Winogradow, *Über die Berechnung der Viscosität und die Viscositäts-Temperaturcharakteristik von Ölen*. Aufbauend auf einer Viscositätsformel von PANTSCHENKOW (C. 1947. 319), werden 2 Viscositätsnomogramme konstruiert, die die Viscositätsänderungen von Ölen zwischen —50 u. 200° ermitteln lassen; daneben sind auch die Viscositätsverhältnisse $\nu = 50^\circ/\nu + 50^\circ$ bzw. $\nu^\circ/110^\circ$ ablesbar. (Нефтяное Хозяйство [Petroleum-Wirtsch.] 25. Nr. 1. 51—56. 1947.) JÜRGEN SCHMIDT. 8252

George M. Hain, *Ein Mikroknetter für Schmierfette*. Es wurde ein Mikroknetter für 5 g Proben von Schmierfett entwickelt, der aus zwei 5 cm³-Injektionsspritzen besteht, die mittels eines Verbindungselementes Spitze gegen Spitze verbunden sind. Die Konsistenzmessung erfolgt mit dem Mikropenetrometer. Während der 100 000 ASTM-Knettest über 24 Std. erfordert, läßt sich das gleiche Resultat mit dem Mikroknetter in ungefähr 10 Min. erzielen. Der Mikroknetter ermöglicht die rasche Best. der Erweichung eines Schmierfettes beim Durcharbeiten. Im Mikroknetter werden die Zusatzstoffe durchgemischt u. die Schmierfette zugleich filtriert. (ASTM Bull. 1947. 86—88. Aug. Washington, D. C., Naval Res. Labor.) SCHEIFELE. 8258

—, *Mikropenetration von Schmierfett*. Es wird eine Meth. beschrieben, die mit kleinen Proben von Schmierfett in der Größenordnung von ca. 4 g reproduzierbare Werte für die Penetration ergibt. Verwendet wird der ASTM-Penetrometer, der zu-

sätzlich nur einen kleinen Fettbehälter u. einen Al-Eindringkegel erfordert. Beschreibung des Gerätes (Abb.). Penetrometerteste mit diesem Mikro- u. den Normalpenetrometer ergaben vergleichbare Werte bei Schmierfetten auf Basis von Al, Ca, Soda. (ASTM Bull. 1947. 81—85. Aug.) SCHEIFELE. 8258

XX. Schieß- und Sprengstoffe. Zündmittel.

A. Ja. Apin und W. K. Bobolew, *Über den Vorgang des Abbruchs von Detonationen in pulverförmigen Explosivstoffen*. Wie RATNER u. CHARITON (Доклады Академии Наук СССР [Ber. Akad. Wiss. UdSSR [N.S.] 41. [1943.] 307) feststellten, sinkt die Fortpflanzungsgeschwindigkeit der Detonation von fl. Explosivstoffen in engen Glasröhren bevor die Detonation abbricht. Ganz ähnlich verläuft die Detonation auch in pulverförmigen Explosivstoffen. Nur ist der Vorgang komplizierter, indem die Verlangsamung in mehreren Stufen, zwischendurch auch mit Beschleunigung erfolgen kann. Beim pulverförmigen Nitroglycerin sank z. B. die Geschwindigkeit in einem Glasrohr von 2,1 mm inneren Durchm. von 4100 m/Sek. auf 2500, stieg dann auf 3200, sank wieder auf 1500 u. brach dann ab. Die Fortpflanzung der Detonation erfolgt durch das Durchschlagen von heißen Explosionsgasen in das Pulver vor der Detonationsfront in vielen Gasstrahlen. (Доклады Академии Наук СССР [Ber. Akad. Wiss. UdSSR] [N. S.] 58. 241—44. 11/10. 1947. Physik. Chem. Inst. der Akad. der Wiss. der UdSSR.) v. ANTROPOFF. 8292

M. F. R. Mulcahy und R. G. Vines, *Die Initialstufen der Explosion in Nitroglycerin*. Die Folge von Vorgängen, die sich in einem dünn begrenzten Nitroglycerinfilmm nach einer von einem Kondensatorfunken ausgelösten Explosion abspielen, wird mittels einer Kamara mit Drehtrommel untersucht. In einem weniger als 0,01 mm dicken Film beginnt die Explosion als ein ruhiger Vorgang, der sich mit einer Geschwindigkeit von 400 m/Sek. fortpflanzt. Nachdem sich der Vorgang rund 0,5 cm ausgebreitet hat, erfolgt plötzlich eine heftigere Explosionsart, die sich mit einer Geschwindigkeit von 2000 m/Sek. fortpflanzt. Die Explosion stellt im kleinen mehrere der die Detonationswelle in Gasgemischen kennzeichnenden Wrkg. dar. Wird die Explosion in gleicher Weise in einem dickeren Film ausgelöst, so erfolgt die mit 400 m/Sek. verlaufende Ausbreitung nicht sofort, sondern erst, nachdem ein sehr viel schneller verlaufender Vorgang (rund 5000 m/Sek.) sich wenige mm ausgebreitet hat. Der weitere Verlauf entspricht den in sehr dünnen Filmen erfolgenden Vorgängen. Unter der Einw. einer Stoßauslösung findet die Ausbreitung der Explosion in dem Nitroglycerinfilmm in fast gleicher Weise statt, wie wenn sie durch einen Funken ausgelöst worden wäre. (Proc. Roy. Soc. [London], Ser. A 191. 210—25. 4 Tafeln. 11/11. 1947. Melbourne, Univ., Council for Scient. and Ind. Res., Sect. of Tribophysics.) WESLY. 8292

M. F. R. Mulcahy und R. G. Vines, *Die Ausbreitung der Detonation in dünnen Nitroglycerinschichten*. (Vgl. vorst. Ref.) Die Ausbreitungsgeschwindigkeit der Detonation mit geringer Geschwindigkeit durch 0,01 bis 0,75 mm dicke Nitroglycerinschichten wird mittels der Kamera mit Drehtrommel zu 1800 ± 200 m/Sek. ermittelt. Die Vor- u. Zurückbewegungen der Zers.-Stoffe hinter der Detonationsfront werden aufgezeichnet; die Geschwindigkeiten werden angenähert gemessen. Die Detonation erfolgt nicht in einer gleichmäßigen Welle, sondern als ein diskontinuierlicher Vorgang, der eine ungleichmäßige Stärkeverteilung durch die Breite der Detonationsfront aufweist. (Proc. Roy. Soc. [London] Ser. A 191. 226—42. 3 Tafeln. 11/11. 1947.) WESLY. 8294

Waloddi Weibull, *Die Ausbreitung der Detonationswelle in Sprengstoffen um den Zündpunkt herum*. (Vgl. SHEPHERD, C. 1948. II. 927.) Um den Detonationsverlauf in der Nähe des Zündpunktes zu untersuchen, macht Vf. Aufnahmen mittels rotierender Kamera, bei denen eine zylindr. Ladung von 10 cm Durchmesser u. 10 cm Länge aus gepreßtem TNT (Trinitrotoluol) an der der Kamera gegenüberliegenden Seite gezündet wird, d. h. die Detonationsrichtung gegen die Kamera gerichtet ist. Gezündet wird mit einer üblichen elektr. Sprengkapsel Nr. 8, die in verschied. Tiefe u. in verschied. Richtung in die Ladung eingesetzt wird. Aus der Auswertung der Aufnahmen schließt Vf., daß die Detonation sich von der Sprengkapsel nach allen Richtungen mit gleichförmiger Geschwindigkeit ausbreitet. (Nature [London] 159. 402. 22/3. 1947. Bofors, Schweden, A. B. Bofors.) FREIWALD. 8294

R. G. Vines, *Eigenschaften flüssiger Sprengstoffe*. Bzgl. ihres Detonationsablaufs wurden miteinander verglichen Nitroglycerin, Methylnitrat (bzw. Methriol), Diglycerintetranitrat (I), Diäthylenglykoldinitrat (II), Nitroglykol u. Gemische von Tetranitromethan mit Toluol (15 bis 60% Toluol). Gezündet wurden dünne Schichten (Dicke von 0,1 bis 0,4 mm), die sich zwischen dünnen Messingplatten befanden, durch überspringende elektr. Funken. Bei I u. II mußte noch eine Pille von Bleiazid zwischengeschaltet wer-

den. Die Explosion erzeugte 2 verschied. Zonen: eine Zone A mit geringer u. eine Zone B mit starker Zerstörung der Metalloberfläche. Eine Reihe von in die Platte geschlagenen Vertiefungen ließ auf eine Vielzahl lokalisierter Explosionen schließen, ebenso konnte das Auftreten einer Detonationswelle erkannt werden. Mittels einer rotierenden Kamera wurde die Explosionsgeschwindigkeit gemessen. Sie betrug bei *Nitroglycerin*, I u. II ca. 400 m/Sek., bei den übrigen Sprengstoffen rd. 1000 m/Sekunde. Dagegen wurde neben diesen Geschwindigkeiten in Zone A in der Zone B immer die gleiche Geschwindigkeit von 1800 m/Sek. gefunden ($\pm 10\%$). Hieraus wird geschlossen, daß lediglich der flüssige Aggregatzustand eine best. Lenkung der Explosion zur Folge hat (Abbildungen sind beigegeben). (Nature [London] 160. 400. 20/9. 1947. Melbourne, Univ., Chem. Dep., Council for Sci. and Ind. Res., Sect. of Tribophysics.) LANGHANS. 8304

P. W. Bridgman, *Die Wirkung hoher mechanischer Drucke auf gewisse feste Sprengstoffe*. Feste Sprengstoffe wie α -, β - u. γ -Trinitrotoluol, Pikrinsäure, Ammoniumpikrat (gelbe u. rote Form), α - u. β -Nitroguanidin, Tetryl, Cyclorit u. P.E.T.N. (Pentaerythritoltetranitrat) wurden bei Zimmertemp. Drucken von 50 000 kg/cm² bzw. 100 000 kg/cm² ausgesetzt, denen noch ein Scherdruck zum Verformen der Proben zugesetzt wurde. Sieben Proben überstanden die erste Belastung, vier von diesen wurden der zweiten Belastung ausgesetzt, die drei ohne Explosion überstanden. Es ist möglich, daß beobachtete Explosionen durch Sekundäreffekte hervorgerufen wurden wie durch Funkenbildung beim Abbrechen kleiner Stahlteilchen. Es ist daher anzunehmen, daß alle angeführten Sprengstoffe bei Zimmertemp. diese Drucke überstehen können. Gelbes Ammoniumpikrat wandelte sich bei Drucken von 50 000 kg/cm² in die rote Form um. Die Scherspannung der Explosivstoffe wächst etwa proportional dem Druck wie bei allen organ. Substanzen, bei Metallen dagegen wächst die Scherspannung schwächer als linear. (J. chem. Physics 15. 311—13. Mai 1947.) ROEDER. 8304

Ju. N. Rjabinin, *Der Einfluß des Druckes auf die Geschwindigkeit der thermischen Zersetzung von Explosivstoffen*. Man hat vielfach angenommen, daß die große Fortpflanzungsgeschwindigkeit von Detonationen in kondensierten Stoffen direkt durch die Zers. des Explosivstoffes durch den Druck hervorgerufen wird. Die Verss. des Vf. zeigen, daß das nicht der Fall sein kann, da Drucke bis zu 45 000 at im allg. keinen großen Einfl. auf die Rk.-Geschwindigkeit haben u. meistens sogar verlangsamt wirken. So sinkt z. B. die Rk.-Geschwindigkeit beim Bariumazid auf den 58sten Teil. Die Ausführung der Verss. erfolgte, indem Tabletten der Explosivstoffe (Bleitrinitroresorzinat, Knallquecksilber, Bleiazid, Nitropentaerytrit u. Bariumazid) mit Hilfe eines Stempels u. einer hydraulischen Presse auf den gewünschten Druck gebracht wurden u. die Temp. bestimmt wurde, bei der die Explosion eintrat. Aus der Erhöhung oder Erniedrigung der erforderlichen Temp. wurde die Erniedrigung oder Erhöhung der Rk.-Geschwindigkeit berechnet, die bald positiv, bald negativ war. Erklärt wird der Einfl. des Druckes durch die Theorie des Zwischenzustandes von EVANS u. POLANYI [1935 u. 1936], nach der die Rk. in einer Induktionsperiode u. einer autokatalyt. Zers.-Periode erfolgt. (Доклады Академии Наук СССР [Ber. Akad. Wiss. UdSSR.] [N. S.] 58. 245—48. 11/10. 1947. Chem.-Phys. Inst. der Akad. der Wiss. der UdSSR.) v. ANTOPOFF. 8304

Carl Rubin, *Über die Entwicklung von Chloratsprengstoffen*. Histor. Übersicht Chloratsprengstoffe als *Cheditte*, *Silesiasprengstoffe*, *Chloratite* u. *Miedziankite* im Handel, sind wenig schlag-, stoß- u. reibempfindlich. In neuerer Zeit werden auch Perchlorate für den Aufbau von Sprengstoffen verwendet. (Chimia [Zürich] 1. 80—82. 12/4. 1947.) STEINER. 8304

A. W. Andrejew und A. P. Meijer, *Versuchsweise Anwendung der kumulativen Ammonit-Sprengladungen im Bergbau*. Bericht über Verss. mit kumulativen Sprengladungen, welche teils auf das Gestein aufgelegt, teils in Bohrlöcher gebracht werden. Am zweckmäßigsten hat sich eine hyperbol. oder kon. Form der Kumulationsvertiefung erwiesen. Die Fokussierung des Kumulationsstromes wurde an Ammonitladungen nicht bestätigt. (Горный Журнал [Berg-J.] 121. Nr. 5. 25—27. 1947.)

LEUTWEIN. 8304

I. P. Sabolotny, *Anwendung kumulativer Sprengladungen*. Bericht über erfolgreiche Anwendung der „Kumulation“ von Sprengladungen. Bes. vorteilhaft hat sich die Anwendung von detonierender Zündschnur zur Bldg. des „Kumulations“-Trichters erwiesen, aber auch Trotyl hat hierbei gute Wirkung. Durch Anwendung der Kumulations-Sprengladungen konnte der Vortrieb des Abbaues von 0,8 auf 1,35 m erhöht werden, der Wirkungskoeff. des Bohrloches stieg von 0,6 auf 1,0. (Горный Журнал [Berg-J.] 121. Nr. 8. 30—31. Aug. 1947.)

LEUTWEIN. 8304

Ss. B. Ratner, *Eigenschaften und Besonderheiten von Al-Sprengstoffen*. Vf. vergleicht Sprengkraft, Brisanz u. Detonationsfähigkeit von *Al-Sprengstoffen* verschied. Zus. u.

bespricht die Fälle, in denen sich die Anwendung von Al-Sprengstoff als vorteilhaft erweist. Es ergibt sich, daß ein Al-Zusatz die Sprengkraft stark erhöht, weniger stark die Brisanz. Auf die Detonationsfähigkeit wirkt ein Al-Zusatz weniger stark als die gleiche Menge einer Komponente vom Trotyl-Typ. (Горный Журнал [Berg-J.] 121. Nr. 5. 21—25. 1947.)

LEUTWEIN. 8304

J. Taylor, C. R. L. Hall und H. Thomas, Die Thermochemie von Treibexplosivstoffen.

Es wird eine Meth. zur Berechnung der calor. Werte (pro g des Explosivstoffes erzeugte Wärme) von modernen organ. Treibexplosivstoffen beschrieben. Bei der Entzündung solcher Explosivstoffe entstehen vor allem CO₂, CO, H₂, W. (fl.) u. N₂ u. das endgültige Gleichgewicht wird durch die bekannte Wassergasrk. bestimmt; die thermochem. Betrachtungen der Vf. sind daher auf jedes solches Gasgemisch anwendbar. Es wird gezeigt, daß unter Berücksichtigung des W. in der fl. Phase u. unter konstanten Vol.-Bedingungen der Wärmeaustausch in der Wassergasrk. sehr klein ist; bei 33° ist er tatsächlich gleich Null. Besteht der Explosivstoff aus a Teilen der Zus. A mit dem calor. Wert Q_a, b Teilen der Zus. B mit dem calor. Wert Q_B usw., dann ist der endgültige calor. Wert des zusammengesetzten Pulvers $Q = \sum n Q_{N/n}$. Für den mol. calor. Wert der obigen theoret. Verb. erhält man den Ausdruck $q_H = -40\,657 p + 67\,343 r - F$. Bezeichnet man die bei der Zers. der Substanz pro 0,01 g erzeugte oder absorbierte Wärme als calor. Konstante h u. zwar bei konstantem Vol. u. 33°, dann ist $h = q_H / 100 \times \text{g-Mol.-Gewicht}$. Den calor. Wert kann man dann aus den calor. Konstanten der Komponenten berechnen nach $Q = \Sigma (h_a) (\% S)$, wo h_a die calor. Konstante jeder Komponente bedeutet. Die erhaltenen Gleichungen werden auf einige Beispiele angewandt; hierbei ergab sich gute Übereinstimmung zwischen beobachteten u. berechneten Werten. Als Beispiele werden angeführt: Nitroglycerin, Nitrocellulose, Graphit, Dinitrotoluol, Dibutylphthalat, Methylcentralit u. Äthylcentralit. Die experimentellen Werte (außer Nitroglycerin u. Nitrocellulose) wurden erhalten durch Zusatz der oben genannten Substanzen zu einem Gemisch von 50% Nitroglycerin u. 50% Schießbaumwolle. (J. physic. Colloid Chem. 51. 580—92. März 1947. Stevenston, Ayrshire, Imp. Chem. Ind., Ltd., Explosives Div., Res. Dep.)

GOTTFRIED. 8304

Erkki Pekkarinen, Über die Verbrennung des Pulvers. Auf Messungen der Druckvorgänge in der Versuchsbombe und im Verbrennungsraum der Rakete basierende Untersuchungen. Piezoelektr. Messung des Druckverlaufs bei der Verbrennung dreier Nitroglycerin-Pulver in einer KRUPP-SCHMITZschen Bombe sowie in einer Raketenkammer von 74 mm Innendurchmesser. Die bekannten Verbrennungsgesetze in der Bombe sowie die vom Vf. hergeleiteten entsprechenden Ausdrücke für den Fall der Raketenkammer wurden bestätigt gefunden. — Unters. über Covol., Wärmeverluste durch die Wände, bei der Rakete auch über die Abhängigkeit des Maximaldrucks vom Verhältnis des Querschnitts des Düsenhalses zur Gesamtoberfläche der Ladung. — Der Einfl. der Anfangstemp. des Pulvers u. der Feuchtigkeit auf den Druck wurde in beiden Fällen, letzteres auch bei einem Nitrocellulosepulver, quantitativ ermittelt. — Die Ergebnisse von Bombenvers. bei hohen Drucken kann man zu Berechnungen für Raketen verwenden; bei geringen Drucken erfolgt die Verbrennung in der Rakete schneller. (Soc. Sci. fenn., Comment. physico-math. 13. 1—114. 1947. Helsinki.)

AHRENS. 8310

R. Lévy, Die Propergole, flüssige Treibstoffe für Selbstantriebsmaschinen. Als Propergole werden allg. solche Treibstoffe bezeichnet, wie sie während des letzten Krieges als Raketenantriebsmittel oder z. B. für die deutschen V1- u. V2-Geschosse verwandt wurden. Im wesentlichen beruht ihre Wrkg. auf der Umwandlung der ihnen innewohnenden potentiellen Energie in Arbeit zum Ingangsetzen u. Fortbewegen des Geschosses. — Die Propergole werden eingeteilt 1. in solche, die nur aus einem fl. Medium bestehen u. in Ggw. eines Kontaktes (Co-Salze) u. unter großer Hitzeentw. spontan zersetzt werden. Dazu gehören NO u. hochkonz. H₂O₂ („Katergole“). Als „Monergole“ bezeichnet man eine Untergruppe, die einen O₂-Überträger zur Rk.-Einleitung benötigen, z. B. ein Gemisch von NO u. Tetranitromethan, das mit NH₃ gesätt. wird, oder Methylnitrat u. Methanol, u. schließlich eine Lsg. von Oxychinolin in 80 bis 85%ig. H₂O₂ in Ggw. von MnO₂. — Als 2. Gruppe werden die „nicht selbst reagierenden“ Propergole genannt, die aus 2 getrennten Fl. bestehen u. erst in der Rk.-Kammer bei der Vermischung zur Zündung gelangen. Hierher gehören fl. O₂, NO oder NO₂ in Verb. mit fl. CH₄, Bzn., Bzl., CH₃OH, KW-stoffe in Ggw. von kolloidal gelöstem Al, Mg oder Be (z. B. V2). — Als „Hypergole“ wird die 3. Gruppe bezeichnet, die aus je 2 „selbst reagierenden“ Fl. bestehen, von denen die eine hochkonz. H₂O₂ oder HNO₃ sein kann, u. die eine Initialzündung u. einen Katalysator benötigen. Als „Initialzünd.“ benutzt man Amine u. a. reduzierende Substanzen, als Kontakte kommen MnO₂, KMnO₄, K₂Cr₂O₇ auf keram. Trägern in Frage. Als „Brennstoffsubstanz“

bes. für NHO₃ werden CH₃OH, Bzn., Dieselöl u. a. erwähnt. — Die 4. Gruppe besteht aus einem Gemisch einer Fl. u. einem festen Körper; diese Treibstoffe werden als „Lithergole“ bezeichnet (z. B. C u. fl. O₂). — Schließlich wird als 5. Gruppe die Verwendung von nur festen Stoffen besprochen, die auf dem Prinzip des „Thermit-Verf.“ beruhen (z. B. BaO₂ u. gepulvertes Al). Ausführliche Einzelheiten im Original. (Chim. et Ind. 57. 221—27. März 1947. Paris, Labor. Municipal.) ECKSTEIN. 8310

Z. M. Bacq, Die fluorhaltigen Kampfstoffe. Im letzten Weltkrieg wurden vor allem in Deutschland u. den angelsächs. Ländern zahlreiche neue Kampfstoffe entwickelt, die meist fluorhaltig sind. Darunter sind *Methylfluorophosphorsäureisopropylester* CH₃PO(F)(OC₃H₇) („Sarin“) u. der entsprechende Ester des Pinakolinalkohols („Soman“), *Diäthylfluorophosphonat* (C₂H₅O)POF, *Fluoressigsäuremethylester*, *Fluoracetamid*, *Fluoracetylfluorid*, *Fluoressigsäurefluoräthylester*, *Äthylenglykoldithio-[2-fluoräthyl]-äther*. Nicht giftig sind dagegen *2-Fluoräthyltrimethylammoniumbromid* u. ähnlich gebaute Verbindungen. Die Toxizität der genannten Verb. wird erörtert u. der Einfl. verschied. Substituenten auf die Giftigkeit dargelegt. (Ind. chim. belge 12. 137—40. Okt./Nov. 1947. Lüttich, Univ., Med. Fak., Forschungslabor. für Gasschutz.) K. FABER. 8316

R. Macy, Hydrolyse durch Lösungen von Alkalien in Carbitol. Die Zers. von *Chloracetophenon* (I), militär. als „Tränengas“ verwendet, erfolgt im allg. durch alkal. Hydrolyse, wobei das Alkali die CH₂Cl-Gruppe zum Alkohol verseift. Wegen der Unlöslichkeit des I in W. muß das Alkali in anderen Lösungsm. (z. B. in A.) gelöst werden. Aus militär. Gründen suchte Vf. nach einem geeigneten, weniger feuergefährlichen Lösungsmittel. Neben einigen Glykolen u. Glykoläthern bewährte sich bes. *Carbitol*, HO—CH₂—CH₂—O—CH₂—CH₂—O—CH₂—CH₃ (II). II ist beständig gegenüber Alkali. Die gesätt. Lsg. von I in II enthält bei 22° 28,3 g I in 100 g Lösung. Die gesätt. Lsg. von I in 79% II + 21% W. enthält 9,3 g I in 100 g Lösung. Vf. empfiehlt die Anwendung von Lsgg. der Zus. 75 (Teile) I, 20 W. u. 5 NaOH. Die Lsg. ist im verschlossenen Eisenbehälter mindestens 2 Jahre beständig. Beim Stehen an der Luft absorbiert sie O₂ u. wird rot. — Anwendungsmöglichkeiten carbitol. Laugen im Labor. an Stelle von alkoh. Laugen, was verschied. Vorteile hat. (Science [New York] 105. 527—28. 16/5. 1947. Edgewood Arsenal, Md.) GERHARD GÜNTHER. 8316

Henri Muraour, Über die Messung absoluter Drucke mit Hilfe von Kupferstauchzylindern. Die für die Druckmessung bei der Pulververbrennung in der Bombe verwendeten kleinen Kupferstauchzylinder (crusher) werden stat. geeicht. BURLOT hatte 1931 mit Hilfe eines Beschleunigungsmessers eine neue Eich-tabelle aufgestellt, deren Werte bei 1000 kg ca. 5% über den stat. liegen. Vf. hat durch gleichzeitige Messung in einer Bombe mit 3 Verschlüssen mittels Stauchzylinder u. Piezoquarz bei verschied. Stauchzeiten eine neue Tabelle aufgestellt, deren Werte mit den aus den Pulver- u. Bombendaten berechneten auf 1 bis 2% übereinstimmen. Die Werte der BURLOT-Tabelle müssen für Cu-Stauchzylinder (13 mm Höhe, 8 mm Durchmesser) bei 600 kg um 5 bis 6% erhöht werden (fast unabhängig von der Stauchzeit), bei 1200 kg u. 40 bis 100 Millisekunden um 4%, bei 2500 kg u. 98 Millisekunden um 0,4% u. bei 2500 kg u. 2,5 Millisekunden um 3%. (C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 224. 1762—64. 23/6. 1947.) FREIWALD. 8322

W. E. Schaefer, Robert T. Hall, John C. French und Walter W. Becker, Bestimmung des Gesamtflüchtigen in rauchlosem Pulver. Die bei der Herst. von Lösungsmitteltypen von rauchlosem Pulver im Endprod. verbleibenden geringen Mengen an flüchtigen Bestandteilen (Ae., A. u. W.) lassen sich bestimmen durch Lösen von 2 g Proben in Dibutylphthalat mittels über Nacht laufenden Schüttelns (Zeichnung der App.) bei 85°, Evakuieren der Proben während 2 Std. unter 5 mm Druck u. Best. des Gewichtsverlusts des Systems. (Analytic. Chem. 19. 378—81. Juni 1947. Wilmington, Del., Hercules Powder Co.) BEHRLE. 8322

B. L. Crawford jr., Clayton Huggett, Farrington Daniels und R. E. Wilfong, Direkte Bestimmung der Verbrennungsgeschwindigkeiten von Treibpulvern. Verbesserung der von MURAOUR (C. 1939. I. 1303) beschriebenen Meth. durch Erhöhung der verwendbaren Druckbereiche u. durch bes. Sorgfalt in bezug auf Regelmäßigkeit der Verbrennung. (Analytic. Chem. 19. 630—33. Sept. 1947. Minneapolis, Univ. of Minn.; Madison, Univ. of Wis.) BEHRLE. 8322

T. G. Bonner, Bestimmung des Gehalt an flüchtigen Stoffen in Treibexplosivstoffen 2. Mitt. Die Bestimmung von Äthylalkohol und Äther. (1. vgl. Analyst 71. [1946.] 483.) Vf. beschreibt 2 Best.-Methoden. Bei der 1. Meth. werden 25—30 g Nitrocellulosesprengstoff in einer wss. NaOH-Lsg. am Rückfluß erhitzt u. destilliert. Das Destillat, das A., Ae. u. Butylalkohol (I) (auf Grund des Butylphthalatges. des Sprengstoffes) enthält, wird in 3 Teile geteilt; der 1. Teil wird mit Na₂Cr₂O₇ mild (A.+Ae.→Essigsäure, I verbraucht 3 Atome Sauerstoff), der 2. total (I verbraucht

8 Atome Sauerstoff) oxydiert. Im 3. Teil wird nach LALANDS Meth. [1932—33] Ae. bestimmt. In allen 3 Fällen wird das unverbrauchte $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ jodometr. titriert. Aus den erhaltenen Werten läßt sich der A.- u. Ae.-Geh. des Sprengstoffes mit ± 3 —5% Genauigkeit berechnen. — Bei der 2. Meth. werden 2—3 g Sprengstoff eingewogen, in 25 ml Nitrobenzol gelöst u. in einen mit Rührer versehenen 250 ml 3-Halskolben gebracht. Durch den auf ein siedendes W.-Bad gebrachten Kolben u. 3 hinter ihn geschaltete Absorptionsspiralen (Skizze) wird während 5 Std. ein Luftstrom (1 bis 2 Blasen pro Sek.) gesaugt. Die erste Absorptionsspirale, die A. absorbiert, wird mit 27,5 ml einer Lsg. von genau 8 g $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ /Liter W., von der 25 ml mit 2,5 ml konz. H_2SO_4 versetzt werden, gefüllt. In der 2. Spirale werden evtl. auftretende oxydable Zers.-Prodd. aus dem Sprengstoff in alkal. KMnO_4 -Lsg. (104 g KMnO_4 +261 g KOH +1000 ml W. 10 Std. am Rückfluß erhitzen) absorbiert u. die 3. enthält zur Oxydation des Ae. eine Lsg. von 16 g $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ /Liter W., von der 25 ml unter Kühlen mit 25 ml konz. H_2SO_4 versetzt werden. Nach der Rk. werden die Dichromatlsgg. auf 100 ml aufgefüllt, mit KJ versetzt u. gegen 0,05n $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Lsg. titriert. Die Meth. hat eine Fehlergrenze von 2—3% u. wird durch einen Geh. des Sprengstoffs an Aceton, Campher, Dibutylphthalat, Diäthylidiphenylharbstoff oder Diphenylamin nicht gestört. (Analytst 72. 47—54. Febr. 1947.)

BARCET. 8324

T. G. Bonner, *Bestimmung des Gehalts an flüchtigen Stoffen in Treibexplosivstoffen*. 3. Mitt. *Bestimmung von Aceton*. (2. vgl. vorst. Ref.) Die sehr wichtige Best. des restlichen Acetons im Cordit kann quantitativ nicht durch Erwärmen (75°) allein erfolgen. Es werden 2 Verff. entwickelt: I. Absorptionsmeth.: 2 g Cordit, auf $\frac{1}{4}$ -Zolllänge zerschnitten, werden in einer 3teiligen Flasche mit 25 cm³ Nitrobenzol (rein) auf sd. W.-Bad im Luftstrom erhitzt, die Acetondämpfe werden in H_2SO_4 1:1 absorbiert. Nach 5 Std. wird abgestoppt, die H_2SO_4 mit 30%ig. NaOH unter Kühlung neutralisiert, unter Eiskühlung 10 cm³ 0,1nJ-Lsg. unter Schütteln zugesetzt, der J-Überschuß wird mit etwa 2 n H_2SO_4 Überschuß, 0,05n $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ u. Stärke zurücktitiert; Blindprobe mit der 1:1 H_2SO_4 . 1 cm³ J-Lsg. = 0,0009675 g Aceton. Ergebnisse bis auf 5% genau, keine Störung durch die gewöhnlichen Bestandteile des Cordits; künstliche Mischungen u. Cordit (frei von Lösungsm.) gaben 0% Aceton. Andere Absorbentien als H_2SO_4 (Na-Bisulfit, W., konz. NaOH , H_2SO_4 in anderer Verdünnung) waren nicht voll befriedigend. — Für Massenbestimmungen besser geeignet: II. Extraktionsmeth.: Dioxan, CH_3OH oder andere einheitliche Fl. waren ungeeignet; brauchbar war die Mischung von 3 Voll. „Anala R“ Nitrobenzol + 2 Voll. „B. P.“ CHCl_3 ; 20 cm³ davon im 25 cm³-Zylinder zu 3 g ($\frac{1}{4}$ -Zoll-) Cordit zugeben, schütteln u. über Nacht stehenlassen. 5 cm³ der Lsg. werden abgehebert, 5 cm³ CHCl_3 - $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$ -Mischung + 50 cm³ W. zugesetzt; unter Eiskühlung wird im Dewargefaß 10 cm³ n NaOH -Lsg., 10 cm³ 0,1nJ-Lsg. zugesetzt, 20 Min. gerührt u. wie oben titriert. (n H_2SO_4 , $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, Blindprobe.) Starkes Schütteln zum Entfernen des J erforderlich. Bei größerer Eile (einige Std. extrahieren) muß noch mehr Nitrobenzol als CHCl_3 genommen werden. Zusätzliches Nitroglycerin kann stören, wenn die Vorschrift nicht eingehalten wird. Acetonbest. nach MESSINGER (Ber. dtsh. chem. Ges. 21. [1888.] 3366). Erreichbare Genauigkeit 2—3%. (Analytst 72. 434—39. Okt. 1947. Englefield Green, Surrey Royal Holloway Coll., Chem. Dep.)

v. WILPERT. 8324

Albert M. Soldate und Richard M. Noyes, *Röntgenstrahlenbrechungsangaben zur Identifizierung kristallisierter Bestandteile von Sprengstoffen*. Nach der Pulvermeth. unter Verwendung von Cu-K α -Strahlung erhaltene Befunde werden in der von HANAWALT, RINN u. FREVEL (1938) zur Wiedergabe von Röntgenpulverdaten angegebenen Form zwecks Identifizierung gebracht für *Pentaerythrittrinitrat*, *2,4-Dinitro- u. 2,4,6-Trinitrotoluol*, *Pikrinsäure*, *Guanidinpicrat*, *Äthylendinitramin* ($\text{CH}_2\cdot\text{NH}\cdot\text{NO}_2$)₂, *Nitroguanidin*, *2,2,5,5-Tetramethylcyclopentanonitrat*, *Bis-[\beta*-oxyäthyl]-nitramindinitrat, *NO₂·N(CH₂·CH₂·O·NO₂)₂*, *Hexogen* (*1,3,5-Trinitrohexahydro-1,3,5-triazin*), *1,3,5,7-Tetranitrooctahydro-1,3,5,7-tetrazin*, *3,5,7-Trinitro-1-acetyloctahydro-1,3,5,7-tetrazin*, α,β -*Diäthylcarbanilid* (*Äthylzentralit*), *CO[N(C₂H₅)₂·C₆H₅]₂*, *Diphenylamin*, *N-Nitroso-2-Nitro-2,4'- u. 4,4'-Dinitrodiphenylamin*. (Analytic. Chem. 19. 442—44. Juli 1947. Pasadena, Calif., California Inst. of Techn.)

BEHRLE. 8324

I. S. Hirschhorn, *Schnelle Bestimmung von Nitroglycerin und Äthylzentralit in Raketentreibsätzen*. Aus gemahlenen Proben von Raketensätzen lassen sich Nitroglycerin (I) u. Äthylzentralit (II) mit 84%ig. Essigsäure in 20 Min. vollständig extrahieren. In den Auszügen wird I nach der FeCl_2 -Titanochloridmeth. von BECKER [1933] u. II nach dem Bromierungsverf. von WAUGH u. Mitarbeitem (C. 1946. II. 328) bestimmt. (Analytic. Chem. 19. 880—82. Nov. 1947. Baraboo, Wis., Badger Ordnance Works.)

BEHRLE. 8326

Charles E. Danner und Jerome Goldenson, *Analyse von Brand- und pyrotechnischen Gemischen vom Thermit-Typus*. Zur raschen Best. der Zus. u. Teilchengröße von *Thermit* u. ihm nahestehender Brandsätze oder pyrotechn. Gemische werden die Gemischbestandteile mittels eines Magneten oder durch selektive Lösungsm. getrennt, wozu nach erforderlichenfalls Best. der Teilchengröße durchzuführen ist. (Analytic. Chem. 19. 627—30. Sept. 1947. Edgewood Arsenal, Md., Chem. Corps, Techn. Command.)
BEHRLE. 8326

XXI. Leder. Gerbstoffe.

Kenneth G. A. Pankhurst, *Einige Betrachtungen über die Oberflächenchemie der Tierhaut*. Übersicht über die Chemie der Oberfläche der Tierhaut bei ihrer Umwandlung zu Leder. — 30 Literaturangaben. (Ann. appl. Biol. 34. 437—42. Sept. 1947.)
PATZSCH. 8334

Mary Dempsey und Marjorie E. Garrod, *Einige Probleme, die mit Kollagen, Reticulin und Elastin in der Haut im Zusammenhang stehen*. In der Haut ist *Kollagen (I)* der Hauptbestandteil der fibrösen Proteine. Seine quellenden u. anderen Eigg. sind für den Gerber von großer Bedeutung. *Elastin (II)* u. *Reticulin (III)* sind trotz ihrer geringeren Menge ebenfalls wichtig. Es wird die Unters. ihrer individuellen Eigg., ihrer Menge u. Verteilung in den Häuten für notwendig gehalten. Eine der Schwierigkeiten besteht in der Isolierung dieser Proteine aus der Haut. Verss. an ähnlichem Material anderer Herkunft (*I* von Rattenschwanzsehnen, *II* vom Ligamentum nuchae u. *III* von Rindernieren) ergaben zwar wertvolle Ergebnisse, die aber nicht ohne weiteres auf die isolierten Hautproteine übertragbar sind. (Ann. appl. Biol. 34. 435—37. Sept. 1947.)
PATZSCH. 8334

M. I. Karpman, *Verfahren zur Verbesserung der Eigenschaften von Eichenextrakt*. Um die Eigg. von *Eichenextrakten* zu verbessern, wird vorgeschlagen, die trockenen Extrakte einer nachträglichen Wärmebehandlung zu unterwerfen. Die vorteilhafteste Temp. für Extrakte aus 60—65jährigen Eichen ist 140° bei einer Dauer von 20—30 Min., für solche aus 40—45jährigen 120° bei 20—30 Min. langem Trocknen u. für Extrakte aus jungen (25—30jährigen) Eichen 120° bei 30 Min. langem Trocknen. Durch dieses Verf. werden auch aus jungen Eichen Extrakte mit n. Eigg. erhalten. (Деркая Промышленность [Leicht-Ind.] 7. Nr. 9. 21—22. Sept. 1947.)
ILBERG-STOJANOVÁ. 8336

Joseph R. Kanagy, *Adsorption von Wasserdampf durch ungegerbte Haut und verschiedene Leder bei 100° F.* Die Adsorption von W.-Dampf durch Hautpulver u. 6 verschied. Leder (Sohlleder, entfettetes u. ausgewaschenes Sohlleder, Chromleder, entfettetes kombiniert chrom-pflanzlich gegerbtes Leder, Riemenleder u. pflanzlich gegerbtes Kalbleder) wurde für relative Luftfeuchtigkeiten zwischen 0 u. 96% bestimmt. Die Adsorption ist für Feuchtigkeitsgrade bis 75% eine Funktion der verfügbaren Oberfläche. Über 75% spielen andere Faktoren eine Rolle, bes. wahrscheinlich die Größe der Capillaren. Unter 75% Feuchtigkeit nehmen ungegerbte Haut u. Chromleder die größte W.-Dampfmenge auf, über 75% dagegen Sohlleder. Die W.-Dampfadsorption von Sohlleder bei hohen Feuchtigkeitsgraden wird wahrscheinlich durch die bei der Zurichtung verwendeten Chemikalien wie MgSO₄ u. Glucose beeinflusst. Entfettete u. ausgewaschene Sohlleder zeigen die Erscheinung nicht. Die Berechnung der Adsorptionswärme ergibt, daß die Affinität von reaktiven Gruppen gegenüber W. durch die Gerbung nicht wesentlich beeinflusst ist. Es wird daher angenommen, daß die Adsorption physikal. Natur ist. Die Anwendung der Gleichung für die Adsorption von Gasen in multimol. Schicht von BRUNAUER u. Mitarbeiter (C. 1940. I. 1477) ergibt, daß bei hohen relativen Feuchtigkeiten etwa 5—6 mol. Schichten von W. vorhanden sind. Die Messungen wurden nach der Meth. von CARSON u. WORTHINGTON (Paper Ind. Paper Wld. 27. [1946.] 1799) ausgeführt. — 11 Abb., 5 Tabellen. (J. Res. nat. Bur. Standards 38. 119—28. Jan. 1947.)
O. ENGEL. 8340

XXII. Leim. Klebstoffe.

Umaprasanna Basu und Susil Kumar Sen-Gupta, *Die Herstellung von Klebstoffen aus Erdnußweiß*. Entöltes Erdnußmehl mit 8—9% Ae.-Extrakt u. 8,4% N-Geh. wird in wss. Suspension 1 Std. bei p_H 8,5 gehalten. Der Rückstand wird abgetrennt, die Fl. mit SO₂ behandelt u. die ausfallende Masse (3 kg aus 10 kg) bei 50° getrocknet. Nach Lösen in W. Verwendung als Gummierungsmittel für Papier, für Buchbinder u. a. Zum Gebrauch bei der Herst. von Sperrholz wird die Lsg. unter Zusatz von K₂CrO₄ u. SrCrO₄ hergestellt. (Ind. News Edit. J. Indian chem. Soc. 10. 73—74. 1947. Calcutta, Bengal Immunity Res. Labor.)
PH. FRESSENIUS. 8384

E. G. Hancock, *Die Bildung von Resorcin-Formaldehyd-Klebstoffen*. Es wird eine geeignete Meth. zur Herst. eines beständigen Resorcin-Formaldehydklebstoffes beschrieben. Durch Zugabe von Paraformaldehyd werden befriedigende Trocknungszeiten in der Kälte erreicht. Der entstehende Kitt ergibt gute Scherfestigkeiten, z. B. haben Schichtstoffe mit Asbest bei 1" Überlappung Festigkeiten von 650—700 lb. Der Kitt hat eine beträchtliche Widerstandsfestigkeit gegen kochendes H₂O u. kochende verd. Säuren u. Alkalien. In vollkommener Trockenheit scheinen die Werte anfangs etwas abzusinken, bleiben dann aber über längere Zeit ziemlich konstant. (J. Soc. chem. Ind. 66. 337—40. Okt. 1947. Stockport, Chapel-en-le-Frith, Ferodo Res. Div.)
KLEFFNER. 8388

XXIII. Tinte. Hektographenmassen u. a. Spezialpräparate.

August Noll, *Selbsterstellung von Stempelfarben zum Signieren von Zellstoff- und Papierballen*. (Vgl. auch C. 1947. 1731.) Rezepturen zur Herst. von Gummistempelfarben mit bas., Säure-, Resorcin-, lichtechten Säure-, substantiven u. bas. Fettfarbstoffen. (Wbl. Papierfabrikat. 75. 52—54. Juli 1947.)
P. ECKERT. 8420

XXIV. Photographie.

Jan Lauschmann, *Untersuchung über die Retrogression des latenten photographischen Bildes*. Die Retrogression (R) (= Regression) wurde abweichend von der Gepflogenheit anderer Forscher, die mit Handelsprodd. arbeiteten, an Emulsionen untersucht, bei denen gewisse Erzeugungsphasen abgeändert worden waren. So wurden z. B. einerseits saure oder ammonikal. AgCl-AgBr-Emulsionen, andererseits gewaschene u. ungewaschene AgCl-Emulsionen mit verschied. Härtungsmitteln untersucht. Die auffallendste R wies im Vgl. zur gleichartigen gewaschenen Emulsion ungewaschene AgCl-Emulsion auf, was vermutlich auf das hohe Redoxpotential zurückzuführen ist. Der Unterschied ist bes. auffallend im Bereich beginnender Schwärzung u. Unterexposition, so daß man von zweierlei R sprechen kann. „Autoregression“ tritt durch spontanen Einfl. des bei Belichtung frei gewordenen Halogens auf, während in allen andern Fällen eine Beschleunigung durch Erhöhung des r_H eintritt. Autoregression tritt am meisten an den stärksten belichteten Stellen auf. Ihre künstliche Beschleunigung weist auch an schwach belichteten Stellen bemerkenswerten Einfl. auf. Derartige Erscheinungen treten bes. bei unechten, sauren u. rehalogenisierende Zusätze enthaltenden Emulsionen auf. (Sborník Vysoké Školy Technické Dra Edvarda Beněse Brně [Trans. Dr. Edvard Beněs techn. Univ. Brno] 16. 59—113. 1947.)

STEINER. 8594

J. C. M. Brentano und **L. van Clief Spencer**, *Bestimmung der Gitterkonstanten von Silberbromid bei verschiedener Röntgenstrahlbelichtung*. Nach einer Theorie des latenten Bildes von HUGGINS (C. 1946. I. 1353) sollen in belichtetem AgBr (mit B1-Struktur) Bezirke einer B3(ZnS)-Struktur entstehen. Unterss. von HESS (Physik. Z. 44. [1944.] 245) zeigen in der Tat Gitterkonstantenänderungen in der Größenordnung von 2XE. Eine sorgfältige Wiederholung dieser Verss. ergab eine Konstanz innerhalb 0,2XE. Vff. nehmen an, daß bei Röntgenbelichtung die steigende Schwärzung nicht eine graduelle Veränderung der Körner darstellt u. daß der Übergang vom Belichtungsbereich steigender Schwärzung zu dem der Solarisation wesentlich die Verschiebung eines statist. Gleichgew. bedeutet. Sie halten einen Gitterkonstantenvgl. zwischen dem Zustand größter Schwärzung u. dem der Solarisation für aufschlußreich. (Physic. Rev. [2] 71. 142. 15/1. 1947. Northwestern Univ.)
K. SCHUBERT. 8594

O. E. Berg und **H. F. Kaiser**, *Die Aufspeicherung von Röntgenenergie durch ultraspeichernde Phosphore und ihre Anwendung in der Radiographie*. Die Aufspeicherung der erregenden Energie durch die Phosphore ist eine allg. Eig. u. ist auch im Röntgengebiet wirksam. Dadurch entsteht die Möglichkeit, für die teuren u. schwierig zu behandelnden Röntgenfilme einen für bestimmte Zwecke brauchbaren Ersatz zu schaffen. Das auf dem Phosphorschirm entstehende latente Bild hat beliebige Lebensdauer u. kann durch Ultrarotbestrahlung ausgetrieben werden. Es kann dann auch photograph. fixiert werden. Vorteile, Nachteile u. weitere Entwicklungsmöglichkeiten des Verf. werden besprochen. (J. appl. Physics 18. 343—47. April 1947.)
RITSCHL. 8594

Alexej Byčichin und **Ladislav Vlach**, *Die Wirkung einiger Eiweißstoffe auf die photographischen Eigenschaften der Hautgelatinen*. Die Einw. einiger Aminosäuren u. Hydrolyseprodd. von Häuten u. Haaren sowie einiger Begleitstoffe des Kollagens bei der techn. Gelatinegewinnung auf nicht gewaschene, vollammoniakal., aus Hautgelatine hergestellte Emulsionen wurde untersucht. Zur Desensibilisierung von Haut-

gelatine für den genannten Zweck kann das Prod. der Hydrolyse von Haaren vorteilhaft an Stelle von *Cystin* verwendet werden. *Hämoglobin* (Blutkörperchen) übt einen bemerkenswert ungünstigen Einfl. auf die Gelatine aus, indem es deren Empfindlichkeit u. die Neigung zum Schleiern stark ansteigen läßt. (Chem. Listy Vědu Průmysl 41. 234—38. 10/10. 1947. Otrokovice, Forschungsinst. der Fa. Svit.) STEINER. 8600

J. S. Cheka, *Vorläufige Erprobung des „Spezial-Feinkornteilchen-Films“ bei der Neutronenüberwachung*. Der „Spezial-Feinkornteilchen-Film“ der Firma EASTMAN wird in den Clinton-Laborr. benutzt, um das Personal gegen Neutronenschädigung zu schützen. Ein Stückchen Film ist teilweise mit Cd abgeschirmt, so daß sowohl therm. als auch therm. u. schnelle Neutronen erfaßt werden. Empfindlichkeitsbest. durch Auszählen der Protonenspuren in der Emulsion unter dem Mikroskop bei Dunkelfeldbeleuchtung. (Physic. Rev. [2] 71. 836. 1/6. 1947. Clinton-Laboratories.)

RÜDIGER. 8600

A. Byčichin und L. Vlach, *Die Anwendung von Mercaptobenzthiazol und Mercaptobenzimidazol bei der Verarbeitung von Hautgelatine für photographische Zwecke*. Eine Zugabe von Mercaptobenzthiazol (I) oder Mercaptobenzimidazol (II) hat einen guten Einfl. bei der Vorbereitung von Hautgelatine. — I ist bitter, aber nicht giftig, II ist nicht bitter. Eine kleine Menge I entfernt erst Schleier, eine größere Menge führt zu einer Verringerung der Empfindlichkeit. Die Verwendung von I u. II bei der Verarbeitung von Photogelatine ist in der Tschechoslowakei patentiert. (Chem. Listy Vědu Průmysl 41. 136—38. Juni 1947. Otrokovice Výzkumný ústav koedolný.)

B. MELOUN/Prag. 8602

A. Byčichin und C. Halánek, *Tschechoslowakische Photogelatine*. Bericht über Eigg. der von der Fa. SVIT hergestellten Photogelatine u. Vgl. mit ausländ. Produkten. (Chem. Listy Vědu Průmysl 43. 229—34. 10/10. 1949. Gottwaldov-Otrokovice, Fa. Svit.)

STEINER. 8602

G. I. P. Levenson, *Über die Reduktionskinetik von Bromsilber durch komplexe photographische Entwickler*. Vf. untersucht den Superadditivitätseffekt von komplexen photograph. Entwicklern, Mischungen (1:4) von *Metol* u. *Hydrochinon*, *Chlorhydrochinon*, *symm. Dichlorhydrochinon*, *Toluhydrochinon*, *Ascorbinsäure*, *Pyrogallol*, *Dibrompyrogallol*, *Brenzcatechin* u. *p-Oxyphenylglycin*. Die Entwickler haben folgende Zus.: 0,008 Mol *Metol*, 0,032 Mol zweite Entwicklungssubstanz, 0,30 Mol *Na-Sulfit* (wasserfrei) u. 0,20 Mol *Na-Carbonat* (wasserfrei), p_H 10. Als Testmaterial zur Ermittlung des Additivitätsfaktors (Tabelle) diente Kinopositivfilm. Es lassen sich Subadditive u. Superadditive unterscheiden. — Von einem Superadditivitätseffekt bei Komplexentwicklern kann dann gesprochen werden, wenn die eine Komponente belichtetes Bromsilber leicht red. u. die andere Komponente die oxydierte Form der ersten Komponente red. kann. (Proc. XI. int. Congr. pure appl. Chem., London 1. 533—39. 1947. Harrow, Wealdstone, Middlesex, Kodak Ltd.)

W. GÜNTHER. 8618

Thomas J. Haley, *Fixierlösung für Kymographien*. An Stelle von Schellack-Lsgg. eignet sich zum Fixieren von Registrierpapieren für den Kymographen besser eine Lsg. aus Celluloseacetatphthalat (EASTMAN KODAK) 10 g; Äthylacetat 150 cm³; Äthylacetat 150 cm³, Äthyl- oder Propylalkohol 700 cm³. Die Papiere trocknen innerhalb 10 Min. stumpf u. nicht klebend auf. [Um Ausfällungen zu vermeiden, wird das Celluloseacetatphthalat in 25 cm³ Äthylacetat aufgelöst u. die gleiche Menge Äthylacetat zugefügt. Die Lsg. wird unter schnellem Rühren in die halbe Menge A. gegossen u. die restlichen Lösungsm. hinzugefügt. (Science [New York] 106. 350. 10/10. 1947. Los Angeles, Calif, E. S. Miller Labors.)

J. ALBRECHT. 8620

Redaktionsschluß: 12. Juli 1958

Herausgeber: Prof. Dr. Heinrich Bertsch, Berlin, u. Prof. Dr. Dr. h. c. Wilhelm Klemm, Münster. Chefredakteure und verantwortlich für den Inhalt: Dr. Eugen Kiever, Berlin SW 61, Dessauer Straße 28—31, Fernsprecher: 66 54 21, u. Dr. Heinz Walter, Berlin N 4, Schiffbauerdamm 19, Fernsprecher: 42 55 71.

©

Verlag Akademie-Verlag GmbH, Berlin W 1, Leipziger Str. 3—4 (Fernsprecher: 22 04 41, Postscheckkonto Berlin 350 21). Bestellnummer: 1007/118/E 3. Preis: DM 60,—. Gesamtherstellung: VEB Druckerei „Thomas Müntzer“ Bad Langensalza. Veröffentlicht unter der Lizenznummer 202—100/713/60. Printed in Germany.