

Chemisches Zentralblatt

1946. II. Halbjahr

Nr. 2

Band 5

A. Allgemeine und physikalische Chemie.

A₁. Kernphysik und Kernehemie.

Alfred N. Goldsmith, *Quantisierte Wahrscheinlichkeit*. Vf. schlägt eine Quantisierung der Wahrscheinlichkeit in der Form vor, daß sich Ereignisse in ihrer Wahrscheinlichkeit nur um ganzzahlige Vielfache des Wahrscheinlichkeitsquants unterscheiden sollen. Ist die Wahrscheinlichkeit kleiner als das Wahrscheinlichkeitsquant, so kann das Ereignis überhaupt nicht stattfinden. Folglich besteht für dieses Ereignis volle Determiniertheit, während bei einer Wahrscheinlichkeit größer als das Quant Unbestimmtheit herrscht und die gewöhnliche Wahrscheinlichkeitstheorie nur wenig beeinflusst wird. (Physic. Rev. [2] 64, 376—77. Dez. 1943. 580 New York.) H. WEISS. 80

W. Pauli, *Über die Theorien starker und schwacher Kopplung beim Mesonenfeld*. Die Theorie einer schwachen Kopplung mit punktförmiger Quelle vermeidet die Schwierigkeiten der Theorie starker Kopplung mit ausgedehnter Quelle u. ergibt gute Übereinstimmung mit der Theorie von HEITLER u. PENG, die ihrerseits mit den Experimenten gut übereinstimmt. (Physic. Rev. [2] 63, 221. 1/15. 3. 1943.) STEIL. 80

S. Kusaka und W. Pauli, *Über die Theorie eines gemischten pseudoskalaren und eines Vektormesonenfeldes*. (Vgl. vorst. Ref.) Eine derartige Theorie ergibt für das magnet. Moment des Deuterons einen Wert von einigen Prozent des beobachteten Wertes. (Physic. Rev. [2] 63, 221—22. 1/15. 3. 1943.) STEIL. 80

W. Pauli, *Anwendungen des λ -Grenzprozesses auf die Theorie des Mesonenfeldes*. Während bei der bisherigen Form der Theorie für die Wechselwrg. eines Mesonenfeldes mit Nucleonen Divergenzen für punktförmige Quellen entstehen, zeigt Vf. eine genauere u. relativist. invariante Form der Theorie, die alle Divergenzen vermeidet. Dazu wendet Vf. den λ -Grenzprozeß, den WENTZEL und DIRAC für die Wechselwrg. eines Elektrons mit einem elektromagnet. Feld zur Beseitigung der klass. Singularitäten der Eigenenergie eines punktförmigen Elektrons einführt, auf die Wechselwrg. eines Nucleons mit dem Mesonenfeld an. Es zeigt sich, daß in dieser Theorie keine stabilen Isobare mit $\mu f \ll 1$ existieren ($\mu^{-1} = \text{COMPTON-Wellenlänge}$, $f = \text{Kopplungskonstante}$). Diese Bedingung ist sicherlich in der Natur erfüllt und sie zeigt, daß es sich hier um eine Theorie mit schwacher Kopplung handelt. Die höheren Näherungen für die Wechselwrgg. zwischen Nucleonen werden für das Beispiel der ROSENFELD-MÖLLER-Mischung mit dem Ergebnis untersucht, daß sie endlich bleiben, solange die Nucleonen als in Ruhe befindlich betrachtet werden. (Physic. Rev. [2] 64, 332—44. Dez. 1943. The Inst. for Advanced Study, Princeton, New Jersey.) H. WEISS. 80

J. Serpe, *Über das magnetische Moment der Kernteilchen*. Es wird im Rahmen der Mesonentheorie eine mögliche Erklärung für die Differenz gegeben, die zwischen den absol. Werten der magnet. Momente des Protons und des Neutrons besteht. (Bull. Soc. roy. Sci. Liège 14, 346—54. Juni/Juli 1945. Universität Lüttich.) v. HARLEM. 80

Hertha Wambacher, *Über ein sicher identifiziertes Teilchen aus einer Höhenstrahl-zentrümmerung*. Analyse eines Ereignisses in einer *Agja-K-Platte* (60μ), bei welchem ein Atomkern der Emulsion durch einen Höhenstrahl unter Aussendung von 7 geladenen Kernbestandteilen zerlegt wurde. Von diesen wurde ein α -Teilchen von $\sim 90 \text{ MeV}$ an einem Wasserstoffkern elastisch gestreut. (S.-B. Akad. Wiss. Wien, math.-naturwiss. Kl., Abt. IIa 154, 66—69. 1945. Wien, II. Physik. Inst. d. Univ., Vierjahresplaninst. f. Neutronenforsch.) EICHHOFF. 85

Max L. Yeater, *Untersuchung der zeitlichen Schwankungen bei der Richtungsverteilung der Intensität der Höhenstrahlen*. Bei zeitlichen Schwankungen der Intensitätsverteilung in den Einfallswinkeln werden Zusammenhänge mit den Schwankungen des magnet. Erdfeldes vermutet u. wahrscheinlich gemacht. Die Schwankungen, deren Perioden zwischen 12 u. 28 Std. liegen, sind am ausgeprägtesten bei Zenitwinkeln von $\pm 20^\circ$ u. $\pm 70^\circ$ in der Ost-West-Ebene. In der Nord-Süd-Ebene wurden keine beobachtet. (Physic. Rev. [2] 67, 74—91. 1/15. 2. 1945. St. Louis, Mo., Washington Univ., Diss.) PAULI. 85

J. H. Coon, R. W. Davis und H. H. Barschall, *Winkelverteilung der n-d-Streuung für 2,5 MeV-Neutronen*. Bestimmung der n-Winkelverteilung aus dem d-Rückstoß. Im Schwerpunktsystem war der differentielle Wirkungsquerschnitt für die n-Streuung bei

Winkeln zwischen 70° u. 110° konstant. Er stieg mit wachsenden Winkeln bis zum doppelten Wert an, während bei n-p-Streuung der Wirkungsquerschnitt nur wenig wächst. (Physic. Rev. 70. [2] 104. 1/15. 7. 1946. [Sitzungsbericht] Los Alamos.) WALDMANN. 90

R. Sherr, *Stoßquerschnitte von C und H für 25 MeV-Neutronen.* (Sitzungsbericht) Verwendet wurden Neutronen aus $\text{Li} + 10,2 \text{ MeV-D}^+$. (Maximale Energie dieser Neutronen 25,4 MeV). Die 20,5 Min.-Aktivität des ^{14}C aus der Rk. $^{12}\text{C}(n, 2n)^{14}\text{C}$ nimmt stark mit abnehmender Neutronengeschwindigkeit ab und verschwindet bei 21,5 MeV (berechneter Schwellenwert 20,6 MeV). Der Stoßquerschnitt beträgt für diese Neutronen am H $0,39 \cdot 10^{-24} \text{ cm}^2$, am C $1,05 \cdot 10^{-24} \text{ cm}^2$, geschätzte Genauigkeit 10%. (Physic. Rev. [2] 61. 734. 1/15. 6. 1942. Harvard-Univ.) v. HARLEM. 90

W. A. Fowler, *Matrix-Elemente für Positronenzerfall.* Vff. berechnete aus Positronenspektren die relativen Übergangswahrscheinlichkeiten in den angeregten u. in den Grundzustand der Folgekerne für ^{11}C , ^{13}N , ^{15}O u. ^{17}F . Mit Ausnahme des ^{11}C stimmen die Ergebnisse mit den Matrix-Elementen nach WIGNER überein, wenn das Quadrat des Matrixelementes nach GAMOW-TELLER doppelt so groß ist wie das Quadrat des Matrixelementes nach FERMI. (Physic. Rev. [2] 69. 134. 1/15. 2. 1946. California Inst. of Techn.) v. HARLEM. 103

Edward P. Clancy, *Die induzierte Radioaktivität von Krypton und Xenon.* (Vgl. C. 1942. I. 2234.) Durch Bestrahlung von Kr mit Deutronen von 11 MeV entstehen Aktivitäten mit Halbwertszeiten von 102 Min., 4,0 Std. u. etwa 35 Stunden. Durch Bestrahlen von Se mit 22 MeV- α -Teilchen entstehen Kr-Aktivitäten von 114 Min. u. etwa 33 Stunden. Die 102- u. 114-Min.-Aktivität wird $^{83}\text{Kr}^*$ zugeschrieben. ^{87}Kr , das nicht durch die α -Strahlenrk. gebildet werden kann, ist wahrscheinlich die Quelle der 4,0-Std.-Aktivität. Die schwache 33- bis 35-Std.-Aktivität wird ^{79}Kr bzw. ^{81}Kr zugeschrieben. ^{85}Kr hat entweder die Periode 33 Std. oder 114 Min. Durch Bestrahlen von Xe mit Deutronen werden Aktivitäten von 68 Min., 9,6 Std. u. 5,4 Tagen erhalten. Letztere wird auch bei der Bestrahlung von Te mit α -Teilchen erhalten u. ist durch ^{133}Xe verursacht. Die 9,6-Std.-Aktivität gehört zu ^{135}Xe . Die wahrscheinlichste Quelle der 68-Min.-Aktivität ist ^{137}Xe . (Physic. Rev. [2] 30. 87—90. 15/7. 1941. Cambridge, Mass., Harvard Univ.) STEIL. 103

Lloyd G. Elliot und Martin Deutsch, *Zerfallsschemata radioaktiver Substanzen.* 6. Mitt. ^{56}Mn und ^{56}Co . (5. Vgl. C. 1945. II. 610.) Dem nach magnet. Linsenspektrometer u. Koinzidenzmessungen werden die den Zerfall von ^{56}Mn u. ^{56}Co begleitenden Strahlen gemessen. Beide Kerne zerfallen zu stabilem ^{56}Fe mit 4 angeregten Zuständen: 0,845 MeV, 2,11 MeV, 2,66 MeV u. 2,98 MeV. Entaktivierung der 3 oberen Zustände führt immer zu dem 0,845 MeV-Zustand u. dann zum Grundzustand. Das Negatronenspektrum von ^{56}Mn besteht aus 3 Gruppen mit 2,86, 1,05 u. 0,73 MeV maximaler Energie, die zu den 1., 3. u. 4. der obenstehenden angeregten Zustände führen. Das Positronenspektrum von ^{56}Co besteht hauptsächlich aus einer Gruppe bei 1,50 MeV, das den ^{56}Fe -Kern im 2,11 MeV-Zustand verläßt, 8, vom ^{56}Fe emittierte γ -Strahlen wurden zu 0,845, 1,26, 1,74, 1,81, 2,01, 2,13, 2,55, 3,25 MeV bestimmt. Innerhalb der experimentellen Fehler sind davon 5 Vielfache von 0,425 MeV. Die β -Spektren scheinen die nach der FERMI'schen Theorie erlaubte Form zu besitzen. Dies u. die relative Wahrscheinlichkeit des Elektroneneinfangs wird in Termen der Tensorwechselwrg. diskutiert. Allen Übergängen entsprechen Drehimpulsänderungen von ± 1 oder 0. Aus den Zerfallsschemata werden Massenunterschiede zwischen den neutralen Atomen ($^{56}\text{Mn}-^{56}\text{Fe} = 3,98$ u. $^{56}\text{Co}-^{56}\text{Fe} = 4,96$ Masseneinheiten) u. die Schwelle für die Rk. $^{56}\text{Fe}(p, n)^{56}\text{Co}$ (5,47 MeV) erhalten. (Physic. Rev. [2] 64. 321—31. Dez. 1943. Cambridge, Mass., Inst. of Technol.) STEIL. 103

Martin E. Nelson, M. L. Pool und J. D. Kurbatov, *Die radioaktiven Isotope von Nickel und ihre Zuordnungen.* Zur Klärung gewisser Diskrepanzen in den Berichten über Zerlegung u. Zuordnung der radioaktiven Isotope des Ni haben Vff. folgende Rkk. untersucht: $\text{Fe}(\alpha, n)$, $\text{Co}(d, 2n)$, $\text{Ni}(d, p)$, $\text{Ni}(n, \gamma)$ u. $\text{Ni}(n, 2n)$. Übereinstimmung mit bereits vorliegenden Ergebnissen wurde bei der Zuordnung der 2,6-Std.-Periode zu ^{33}Ni u. der 36-Std.-Periode zu ^{57}Ni erzielt. Dagegen konnte die 2-Min.-Periode als Ergebnis der $\text{Fe}(\alpha, n)$ -Rk. nicht bestätigt werden. (Physic. Rev. [2] 61. 428—431. 1/15. 4. 1942. Columbus, Ohio, Univ.) LIERMANN. 103

E. Greuling, *Theoretische Halbwertszeiten von RaE und ^{32}P .* Während die gemessene Energieverteilung der Elektronen aus RaE und ihre Halbwertszeit genau nach der Theorie des „zweifach verbotenen Übergangs“ (s. a. KONOPINSKI, UHLENBECK, C. 1942. I. 2360 darstellbar sind, kann die gemessene Energieverteilung der ^{32}P -Elektronen durch keinen „verbotenen“ Übergang genau berechnet werden. Die beobachtete Halbwertszeit spricht dafür, daß der Zerfall des ^{32}P wahrscheinlich von erster Ordnung in Übereinstimmung mit der GAMOW-TELLER'schen Auswahlregel verboten ist. (Physic. Rev. [2] 61. 732. 1/15. 6. 1942. (Sitzungsbericht), Indiana Univ.) v. HARLEM. 103

N. O. Lassen, *Spezifische Ionisierung durch Spaltungsfragmente*. Mit Hilfe einer flachen Ionisationskammer wurde der Verlauf der spezif. Ionisierung entlang der Bahn von Spaltungsfragmenten untersucht. Die Ionisierungskurven der beiden Gruppen schneiden einander. Die schwere Gruppe ionisiert am Anfang ihrer Bahn stärker als die leichte Gruppe. Im letzten, größeren Teil der Bahnen ist es gerade umgekehrt. (Physic. Rev. [2] 70. 577—79. 1/15. 11. 1946. Kopenhagen, Univ., Inst. f. Theor. Phys.) POLLERMANN. 103

L. D. Marinelli, R. F. Brinckerhoff und E. H. Quimby, *Bestimmung der mittleren β -Energie bei der künstlichen Radioaktivität und die Anwendung in der Strahlendosimetrie*. Bei der Anwendung der β -Bestrahlung auf lebendes Gewebe wird zur Dosisbest. die Angabe der mittleren kinet. Energie des β -Spektr. benötigt, die jedoch in der Literatur nur unzureichend zu finden ist. Hier wird angegeben, daß bei Kenntnis der oberen Energiegrenze des Spektr. die mittlere kinet. Energie unter Zugrundelegung der FERMI'schen β -Verteilungsfunktion bis auf $\pm 6\%$ angegeben werden kann, welche Meth. auch für mehrere überlagerte Spektren brauchbar ist. (Physic. Rev. [2] 69. 690. 1/15. 6. 1946. New York, Memorial Hospital u. Columbia Univ., Coll. of Physicians and Surgeons.) STAGE. 112

Edith H. Quimby und Elisabeth F. Focht, *Ein durch den Gebrauch von kleinen, mit Kohlenstoff ausgekleideten Ionisationskammern entstehender Fehler bei der Messung von Röntgenstrahlen geringer Spannung in Röntgeneinheiten*. Aus Verss. mit 44 kV-Röntgenstrahlen sowie theoret. Überlegungen wird gefolgert, daß kleine, mit Kohlenstoff ausgekleidete Ionisationskammern bei der Messung von Röntgenstrahlen eines Spannungsbereichs, in dem photoelektr. Absorption maßgebend ist, nicht den Anforderungen genügen, die in der Definition des „Röntgen“ enthalten sind. (Physic. Rev. [2] 63. 218. 1/15. 3. 1943. Memorial Hospital.) FAESSLER. 112

M. Deutsch, L. G. Elliott und R. D. Evans, *Theorie, Konstruktion und Anwendungen einer dünnen magnetischen Linse als Elektronenspektrometer*. Die chromat. Aberration einer „dünnen“ magnet. Linse wird als Basis für die Konstruktion eines β -Strahlspektrometers benutzt. Die Linse ist eisenfrei, die Brennweite kann von 25—50 cm, die Vergrößerung von 0,5—2 variiert werden. Das Spektrometer kann zur Messung diskreter u. kontinuierlicher β -Strahlspektren benutzt werden, ferner auch zur Unters. von γ -Strahlspektren mittels der von diesen ausgelösten Sekundärelektronen. Positronen u. Negatronen können getrennt werden. Die Vorzüge des beschriebenen Spektrometers vor anderen ähnlichen Systemen werden diskutiert, die Theorie eingehend dargestellt u. die Anwendungsmöglichkeiten besprochen. (Rev. sci. Instruments 15. 178—95. Juli 1944. Cambridge, Mass., Inst. of Technol.) REUSE. 112

A₂. Optisches Verhalten der Materie.

A. Gatterer, *10 Jahre wissenschaftliche Forschung im Astrophysikalischen Laboratorium der Vatikanischen Sternwarte*. (Ric. spettroscop. 1. 249—56. Febr. 1946.)

GEHLEN-KELLER. 113

Robert Weinstock, *Kontinuierliches Röntgenspektrum: Bemerkung für Experimentatoren*. Theoret. wird die Abhängigkeit der Intensität des kontinuierlichen Röntgenspektrums von dünnen Antikathoden von dem Beobachtungswinkel durch $Q(\vartheta) = (L_x^2 \sin^2 \vartheta + L_z^2 \cos^2 \vartheta + L_y^2)$ gegeben, wo ϑ der Winkel zwischen der Beobachtungsrichtung u. den einfallenden Elektronen ist; die Größen L_x^2 , L_z^2 u. L_y^2 sind nach WEINSTOCK (C. 1945. II. 948) berechenbar. Es zeigt sich, daß Messungen der Intensität der kontinuierlichen Röntgenstrahlung von dünnen Antikathoden unter einem Winkel von $54^\circ 44'$ gegen die Richtung des Elektronenstrahls gemacht werden sollten. (Physic. Rev. [2] 65. 150. 1/15. 2. 1944.)

GOTTFRIED. 116

O. Laporte und J. E. Mack, *Das Spektrum von neutralem Wolfram, WI*. Bei der Analyse des W(I)-Spektrums wurden 300 Niveaus gefunden, von denen 201 magnet. g-Werte ergeben. Das Ionisationspotential beträgt $7,94 \pm 0,1$ Volt. In Tabellen werden die Energieniveaus dargestellt. (Physic. Rev. [2] 63. 246. 1/15. 4. 1943.)

STEIL. 118

Hans Kopfermann und Dietrich Meyer, *Zur Hyperfeinstruktur des WI-Spektrums*. Mit einer in fl. Luft gekühlten SCHÜLER-Hohlkathode wurden ca. 20 im Sichtbaren gelegene WI-Linien auf ihre Hyperfeinstruktur untersucht und für die Quantenzahl des Kerndrehimpulses des einzigen ungeraden W-Isotops mit der Massenzahl 183 der Wert $J = 1/2$ gefunden. Die Hyperfeinstrukturaufspaltungen der untersuchten Terme sind von der Größenordnung $0,05 \text{ cm}^{-1}$. Bei allen untersuchten Linien ist eine Isotopieverschiebung zwischen den Komponenten der drei geraden Isotope mit den Massenzahlen 182, 184 u. 186 vorhanden, die unter der Annahme, daß der Term $5d^5 6s^7 S_2$ keine Isotopieverschiebung zeigt, Termen vom Typ $5d^4 6s^2$ u. $5d^4 6s 6p$ zugeordnet werden muß. Die Größen der Verschiebungen sind tabellar. zusammengestellt. Die Isotopenlage ist normal:

Die Terme des ^{182}W liegen in allen untersuchten Fällen am tiefsten. Das Verhältnis $\Delta\nu_{182-184} : \Delta\nu_{184-186}$ beträgt $1,12 \pm 5\%$. (Nachr. Akad. Wiss. Göttingen, math.-physik. Kl., II a math.-physik.-chem. Abt. 1946, 106.)
GOTTFRIED, 118

Joseph Janin, *Versuch der Identifizierung einiger Übergänge im Spektrum des molekularen Stickstoffs*. Zuordnung der Stickstoffbanden 105349, 104709, 35208, 32509, 30844 u. 115570 cm^{-1} im Zusammenhang mit der von GAYDON u. WORLEY (Nature [London] 153. [1944] 747) gegebenen Zuordnung. (C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 223.-321.-22. 12/8. 1946.)
PRUCKNER, 118

S. Datta und B. Chakravarty, *Die kontinuierlichen Absorptionsspektren der Wasserstoffhalogenide*. 1. Mitt. HBr. Vf. bestimmen die kontinuierliche Absorption im gasförmigen HBr bei verschied. Drucken. Sie beobachteten ein prim. u. ein in der Intensität sehr schwaches sek. Kontinuum im Gebiet von 3200–2500 Å. Drucksteigerung verlagert in beiden Fällen die langwellige Grenze der Absorption nach der roten Seite. Das Sekundärspektr. wird durch einen Übergang vom nächst höheren Schwingungsniveau ($v' = 1$) des n. Mol. erklärt. Unter Verwendung der Vorstellungen anderer Forscher über die atomaren Anregungsverhältnisse folgt für die Dissoziationsenergie 86 kcal (therm. Dissoziationsenergie) $+ 10,5$ kcal (${}^2\text{P}_{3/2} - {}^2\text{P}_{1/2}\text{Br} + 7$ kcal ($5\text{S} - 4\text{P})_{\text{H}} = 103,5$ kcal, in befriedigender Übereinstimmung mit dem aus der beobachteten langwelligen Absorptionsgrenze (Primärkontinuum) abgeleiteten Wert von 102,9 kcal. Die HBr-Bindung wird als Bindungstyp aufgefaßt, welcher weder als Atom- noch als Ionenbindung im gewöhnlichen Sinne zu bezeichnen ist. (Proc. nat. Inst. Sci. India 7, 297–304. 22/12. 1941.)
WISSEROTH, 118

S. Datta und S. Banerjee, *Die kontinuierlichen Absorptionsspektren der Wasserstoffhalogenide*. 2. Mitt. HCl. (1. vgl. vorst. Ref.) Vf. gehen zur Deutung der an HCl-Gas gemessenen UV-Absorption in ähnlicher Weise vor wie bei HBr (vgl. vorst. Ref.). In Analogie zum HBr wurden ein prim. u. ein sehr schwach entwickeltes sek. Kontinuum im Gebiet 3000–2400 Å beobachtet. Eine Rotverschiebung der langwelligen Grenzen beider Kontinua trat mit wachsendem Druck auf. Die Entstehung des sek. Kontinuums wird wie bei HBr erklärt. Die aus der beobachteten langwelligen Grenze des prim. Absorptionskontinuums abgeleitete Dissoziationsenergie von 114,2 kcal stimmt lediglich überein mit dem aus der therm. Dissoziation u. den energet. Zuständen der Spaltungsprodd. gewonnenen Wert von 101 kcal (therm. Dissoziation) $+ 2,5$ kcal (${}^2\text{P}_{3/2} - {}^2\text{P}_{1/2}\text{Cl} + 15$ kcal ($4\text{s} - 3\text{p})_{\text{H}} = 118,5$ kcal. (Proc. nat. Inst. Sci. India 7, 305–10. 22/12. 1941.)
WISSEROTH, 118

S. Datta und D. N. Kundu, *Die kontinuierlichen Absorptionsspektren der Wasserstoffhalogenide*. 3. Mitt. HJ. (2. vgl. vorst. Ref.) In Übertragung der an HBr u. HCl gewonnenen Anschauungen (vgl. vorst. Ref.) untersuchen Vf. das Absorptionsspektr. von HJ im Gebiet 4200–3000 Å bei verschied. Drucken u. leiten aus den Messungen in befriedigender Übereinstimmung mit theoret. Vorstellungen über die Anregungsverhältnisse der Komponenten die Dissoziationsenergie zu 94,8 kcal ab. Die beiden Absorptionsmaxima zeigen im Gegensatz zu den Beobachtungen an HBr u. HCl keinen Überlappungseffekt. (Proc. nat. Inst. Sci. India 7, 311–16. 22/12. 1941.)
WISSEROTH, 118

Cl. Duval und J. Lecomte, *Einige Bemerkungen über die ultraroten Absorptionsspektren von Mineralien*. Vf. untersuchen mit einem LAMBERT-LECOMTESCHEN Registrier-spektrometer zwischen 5 und 15 μ Manganit, Goethit, Brucit, Diaspor, Hydrargillit in Pulverform und als Kristalllamellen. Eine OH-Absorption im Bereich von ca. 1530 cm^{-1} wird dabei nur dann gefunden, wenn die Richtung der OH-Ionen nicht zufällig mit der Richtung des einfallenden Strahles zusammenfällt; dieser Fall kann bei der Unters. von Lamellen eintreten, aber nicht bei der Messung an Pulvern. Neigt man eine Lamelle bei fehlender Absorption gegen das einfallende Strahlenbündel, so daß die Dipolmomentänderung des schwingenden OH-Ions nicht mehr in der Richtung der einfallenden Strahlung liegt, so tritt ebenfalls Absorption ein. (Bull. Soc. franç. Minéralog. 66, 284–292. Jan./Juni 1943. Paris, Sorbonne.)
LÜTTKE, 120

W. de Groot, *Der Einfluß der Lichteinstrahlung auf die dielektrischen Eigenschaften von ZnS-Phosphoren*. In Fortführung früherer Verss. (vgl. C. 1939. II. 4187) untersuchte Vf. den Lichteinfl. (Einstrahlung von UV-Licht) auf die dielektr. Eig. von ZnS-Phosphoren. Die App. besteht aus 2 getrennten elektr. Schwingungskreisen, von denen der eine den Kondensator (Plattenkondensator mit Kreisscheiben von 20 mm Durchmesser) mit dem ZnS-Phosphor enthält. Gemessen wurde die Frequenzdifferenz $\Delta\nu$, die ein Maß für die Änderung $\Delta\varepsilon$ der DK. ist. Untersucht wurden ein ZnS-Cu-Phosphor (ohne weitere Angaben), ein ZnS(65%)-CdS(35%)-Cu($4 \cdot 10^{-2}\%$)-Phosphor u. ein ZnS(65%)-CdS(35%)-Cu($4 \cdot 10^{-3}\%$)-Ni($10^{-4}\%$)-Phosphor. Die graph. dargestellten Ergebnisse zeigen $\Delta\nu$ in Abhängigkeit von der Zeit, gemessen von der Einschaltung bzw. der Abschaltung

des Lichtes an. Sie lassen sich nicht ohne weiteres mit der Annahme, daß $\Delta\epsilon$ einfach ein Maß für die Zahl der Elektronen im Leitfähigkeitsband darstellt, in Einklang bringen. Zwischen mit fl. Luft gekühlten u. erwärmten Präparaten besteht hinsichtlich des Zeitverlaufes von $\Delta\nu$ kaum ein Unterschied, ein Zeichen dafür, daß $\Delta\nu$ nicht durch die eingefangenen Elektronen als solche verursacht ist. (Physica 12. 402—04. Sept. 1946. Eindhoven.)

FUCHS. 125

A₃. Elektrizität. Magnetismus. Elektrochemie.

I. E. Mourontseff, *Elektronik und Entwicklung der Elektronenröhren*. Übersichtsarbeit. 74 Literaturzitate. (J. Franklin Inst. 240. 171—92. Sept. 1945.) GERLEN-KELLER. 131

J. H. Simons und G. C. Fryburg, *Die elastische Streuung und Neutralisation von Wasserstoff-Ionen geringer Geschwindigkeit an Methan*. Bei Beschleunigungsspannungen von 1 bis 150 V wurde die Streuung von H^+ , H_2^+ , H_3^+ -Ionen an CH_4 -Moll. gemessen. Der experimentelle Wert des effektiven Streuquerschnitts für elast. Streuung nimmt mit steigendem Druck sehr stark ab. Dies wird durch zusätzliche unelast. Streuung (Neutralisation) nach erfolgter elast. Streuung erklärt, so daß diese Ionen bei der Zählung der elast. gestreuten nicht erfaßt werden. Dieser Anteil kann durch Extrapolation der Druckabhängigkeit bei konstanter Spannung ermittelt werden. Die Neutralisation ist für H^+ u. H_2^+ höher als für H_3^+ . Die elast. Streuung ist groß gegen diejenige an H_2 u. He. — Für die verschied. Geschwindigkeitsbereiche der Ionen wurden empir. Potentialgesetze mit hohen Exponenten ausgerechnet. Ein aus der Polarisierbarkeit von CH_4 berechnetes Potentialgesetz stimmt nur mit dem empir. für H_3^+ bei großen Abständen vom CH_4 -Mol. überein. Der hohe Anteil ($\sim 70\%$) neutralisierter H^+ - u. H_2^+ -Ionen deutet auf starke Neigung zur Anlagerung an CH_4 hin. (J. chem. Physics 13. 216—20. Juni 1945. Pennsylvania, State College, School of Phys. and Chem.)

NIEHRS. 131

J. H. Simons und L. G. Unger, *Die elastische Streuung und Neutralisation von Wasserstoff-Ionen geringer Geschwindigkeit an Athylen und Propylen*. (Vgl. vorst. Ref.) Bei Beschleunigungsspannungen von 1 bis 150 V wurde die Streuung von H^+ , H_2^+ , H_3^+ -Ionen an C_2H_4 - u. C_3H_6 -Moll. gemessen. Der Einfl. des Dampfdrucks auf das empir. Verhältnis zwischen elast. Streuung u. Neutralisation wird analyt. behandelt u. die elast. Streuung danach korrigiert. In allen Fällen spielt die Neutralisation eine große Rolle. Die elast. Streuung ist in C_3H_6 größer als in C_2H_4 , in letzterem ähnlich wie bei CH_4 . — Die nach der Streuung ausgerechneten empir. Potentialfunktionen für C_2H_4 stimmen hinreichend überein mit einer aus der Polarisierbarkeit (nach DEBYE) berechneten (r^{-4}). Für C_3H_6 ist eine solche Übereinstimmung mit Werten von MC ALPINE u. SMYTH nicht erzielbar. Die Wechselwrkg. zwischen größeren Moll. u. Ionen bei gegenseitiger Annäherung wird abschließend näher erörtert. (J. chem. Physics 13. 221—28. Juni 1945. Pennsylvania, State College, School of Chem. and Phys.)

NIEHRS. 131

D. F. Rushman und M. A. Strivens, *Die dielektrische Konstante von Polykristallen vom Perovskit-Typ*. (Vgl. MEGAW, C. 1946. I. 2355.) Das auffällige dielektr. Verh. von $BaTiO_3$ u. von gemischten Ba/Pb/Sr-Titanaten wird untersucht u. im Anschluß an die Ergebnisse der Strukturunters. (vgl. l. c.) diskutiert. $BaTiO_3$ zeigt oberhalb des λ -Punktes (119°) einen steilen Anstieg von ϵ zu einem spitzen Maximum ($\epsilon \sim 9000$ bei 127°) mit anschließendem Abfall entsprechend $\epsilon = A/(T - T_a)$. $SrTiO_3$ zeigt hohe ϵ -Werte bereits bei Temp. zwischen -100° u. $+100^\circ$, wo es bereits ideales kub. Gitter besitzt, so daß sein λ -Punkt bei tieferen Temp. liegen dürfte. Mischungen von Ba- u. Sr-Titanat zeigen einen linearen Abfall der Temp. von ϵ_{max} mit dem Sr-Geh.; Beimischung von $PbTiO_3$, welches bei Zimmertemp. eine größere Abweichung von der kub. Symmetrie aufweist als $BaTiO_3$, ergibt einen linearen Anstieg der Temp. von ϵ_{max} . Innerhalb des Oktaeders aus O-Ionen, in welchem das Ti-Ion nach den kristallograph. Daten ein großes freies Vol. für Bewegungen besitzt, wird sich wegen des steilen Abfalls der Abstößungskräfte in der Mitte ein lokales Potentialmaximum ausbilden, so daß die Gleichgewichtslage des Ti-Ions von der Mitte des Oktaeders verschoben ist u. sich ein Dipolmoment ergibt. Der Übergang zum idealen kub. Gitter am λ -Punkt bedeutet, daß der Potentialtopf rotationssymm. wird u. infolgedessen die Dipole frei rotieren können. Aus den beobachteten ϵ -Werten berechnen sich Werte für das Dipolmoment μ u. für die Verrückung des Ti-Ions von der Mitte des O-Oktaeders, die geometr. u. theoret. sinnvoll sind. (Trans. Faraday Soc. 42A. 231—38. 1946. Surrey, Mitcham Junction, Philips Lamps Ltd., Material Res. Labor.)

E. FISCHER. 132

P. H. Miller jr., *Die elektrische Leitfähigkeit von Zinkoxyd*. (Vgl. C. 1941. II. 2534.) Vf. untersucht die Leitfähigkeit von ZnO bei Temp. unterhalb 25° u. zwischen 400 u. 700° u. stellt für beide Bereiche eine Gleichung für die Leitfähigkeit auf. Die Proben werden bei $\sim 1000^\circ$ gesintert; bei schnellem Erkalten lagern sich dann überschüssige Zn-Atome auf Zwischengitterplätzen an. Vf. nimmt für den unteren Temperaturbereich

an, daß sich Zn-Atompaare bilden u. ionisieren (Ionisierungsspannung $2 \cdot 10^{-2}$ V); im oberen Bereich dagegen ionisieren sich einzelne Zn-Atome (Ionisierungsspannung $7 \cdot 10^{-1}$ V). In beiden Bereichen zeigt sich bei einer best. Temp. eine Sättigung der Leitfähigkeit. Schaltungen u. Tabellen zur Leitfähigkeitsmessung u. zur Messung des HALL-Effektes, die auf einen Überschußhalbleiter schließen lassen, werden angegeben. Auch der Einfl. einer Alterung der Proben wird untersucht. (Physic. Rev. [2] 60, 890—95. 15/12. 1941. Philadelphia Univ. of Pennsylvania, Randal Morgan Labor. of Physics.) D. HAHN. 134

A. N. Gerritsen, *Ein Versuch zur Bestimmung des Einflusses der Temperatur auf die Bremskraft eines Metalls für Polonium- α -Teilchen.* Nach WEIZSÄCKER (C. 1934. I. 1003) verursachen die Leitungselektronen von Metallen eine Bremsung von α -Teilchen (bei Al innerhalb eines Temperaturbereiches von 300—20° K 6%). Die Abhängigkeit der Bewegung der Leitungselektronen von der Temp. müßte demnach auch eine Änderung der Bremsseigg. mit sich bringen. Die Messungen wurden an Sn u. Al mittels zweier verschiedenartiger Ionisationskammern durchgeführt. Die „Sn“-Kammer, deren genaue Beschreibung später veröffentlicht wird, enthielt den α -Strahler in Form von Po u. unmittelbar darauf eine Sn-Folie von 13 μ Dicke, die durch fl. H₂ oder He gekühlt werden konnte. Die „Al“-Kammer war mit N₂ bzw. He gefüllt. Die Al-Folie von 18,4 μ Dicke war in die Kammer in einem Abstand von $16,64 \pm 0,08$ mm von der α -Teilchenquelle (Po) gespannt. Die Verss. mit Sn wurden innerhalb eines Temperaturbereiches von 3,77—1,42° K durchgeführt. Es ergab sich kein meßbarer Einfl. der Temp. auf die Bremsung von α -Teilchen. Die Verss. mit Al zwischen 294 u. 13,3° K ergaben das gleiche Resultat. Die Ergebnisse stehen in Übereinstimmung mit ähnlichen Verss. an Pb von MC LENNAN (C. 1935. I. 1665.) (Physica 12. 311—20. Aug. 1946. Leiden, Kammerlingh Onnes Labor.) A. WALTER. 136

André Herpin, *Hysteresis der inversen Magnetostriktion.* Inhaltlich ident. mit der C. 1944. I. 1364 referierten Arbeit. (C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 217. 475—76. 3/29. 11. 1943.) FAHLENBRACH. 137

D. M. Egan und J. R. Partington, *Überführungszahlen von Zink-Halogeniden.* Vff. bestimmten nach der HITTOFF-Meth. die Überführungszahlen folgender Zn-Salze in dem angegebenen Konzentrationsbereich: ZnCl₂ 0,01—0,33, ZnBr₂ 0,01—0,33 u. ZnJ₂ 0,01—0,21. Es ergibt sich, daß sich ZnCl₂ innerhalb des untersuchten Konzentrationsbereiches als typ. 2—1-Elektrolyt verhält u. keinerlei Anzeichen für die Ggw. von komplexen Ionen erkennen läßt. Bis zu 0,25 mol. verhält sich ZnBr₂ ebenso, während bei höheren Konz. Anzeichen für die Ggw. geringer Mengen von komplexen Ionen vorhanden sind. ZnJ₂ hat sogar bei kleinen Konz. eine abnorm niedrige Kationen-Überführungszahl u. ihre rasche Abnahme mit steigender Konz. läßt auf die Ggw. von Komplexionen wie ZnJ₃- schließen, während die Bldg. von ZnJ₄⁻ auf Grund der Versuchsergebnisse u. einer eingehenden Diskussion der Literatur als ziemlich unwahrscheinlich angesehen wird. (J. chem. Soc. [London] 1945. 191—97. Jan./Apr. London, Univ., Queen Mary Coll.) NIEMITZ. 138

Ivan Vavruch, *Die Elektrolytströmung an der Quecksilbertropfelektrode.* In Übereinstimmung mit der Theorie von ILKOVIČ wird die bei der Bldg. polarograph. Maxima in der Nähe einer Hg-Tropfelektrode entstehende Adsorptionsströmung untersucht. Es wird auf die Beziehungen zwischen Art der Adsorptionsströmung u. Form des entstehenden Maximums hingewiesen. Auf Grund der Versuchsergebnisse wird eine Einteilung der polarograph. Maxima getroffen. — Tabelle. (Chem. Listy Vědu Průmysl 39. 65—71. 10/10. 1945. Prag. Inst. f. Zuckerind.) STEINER. 142

Th. De Donder, *Die Überspannungsleistung (galvanischer) Säulen.* In der Energiebilanz einer metall. kurzgeschlossenen galvan. Säule tritt ein Glied von der Dimension Energie pro Zeit auf, das Vf. einer Überspannung (puissance de surtension de la pile) zuordnet. Das Glied ist proportional zur Stromstärke. (Bull. Cl. Sci., Acad. roy. Belgique [5] 28. 626—29. 1942.) V. BUGDANDY. 143

A₄. Thermodynamik. Thermochemie.

W. V. Bhagwat und P. M. Toshniwal, *Verhalten von Quecksilberchlorid und Bestimmung seines Parachors.* Die Löslichkeit von HgCl₂ in organ. Lösungsmitteln u. seine niedrige Leitfähigkeit bei gewöhnlichen Temp. sprechen für den kovalenten Charakter des HgCl₂, während jedoch die Tatsachen, daß HgCl₂ ein anorg. Metallsalz ist, der Temperaturkoeff. der Leitfähigkeit groß ist, und daß es eine Koagulationskraft wie andere Elektrolyte besitzt, seinen elektrovalenten Charakter zeigen. Aus Messungen des Kp. ergibt sich, daß es Aggregate bildet u. seine Ionisation von höherer Ordnung ist. Die Messungen des Parachors von HgCl₂ in A., Methylalkohol, Äthylacetat, Aceton, Pyridin u. dest. W.

zwischen 30 u. 75° durch die Vff. u. sein RAMAN-Effekt widersprechen keiner der beiden Ansichten. (J. Indian chem. Soc. 19. 492—94. Dez. 1942. Chem. Dep., Indore Holker Coll.)

v. HARLEM. 148

W. V. Bhagwat, V. A. Moghe und P. M. Toshniwal, *Parachore von Kaliumchromat*. Der große Unterschied zwischen dem aus den Atominkrementen berechneten (347,6) u. dem beobachteten (195) Parachorwert für K_2CrO_4 kann auch unter Annahme verschied. Werte für den Parachor im Ionen- u. Atomzustand nicht erklärt werden. (J. Indian chem. Soc. 21. 53—54. Febr. 1944. Indore, Holker Coll.)

HENTSCHEL. 148

W. V. Bhagwat, V. A. Moghe und P. M. Toshniwal, *Parachor von Kaliumdichromat und Konstitution der Chromsäure*. (Vgl. vorst. Ref.) Eine Neubestimmung des Parachors von $K_2Cr_2O_7$ in wss. Lsg. ergibt einen mit dem berechneten hinreichend übereinstimmenden Wert. Ein Vgl. der Parachorwerte von CrO_3 u. K_2CrO_4 sowie das Ergebnis von Leitfähigkeitmessungen sprechen dafür, daß CrO_3 in Lsg. hauptsächlich als *Dichromsäure*, $H_2Cr_2O_7$, vorliegt. (J. Indian chem. Soc. 21. 61—62. Febr. 1944. Indore, Holker Coll.)

HENTSCHEL. 148

J. Kistemaker, *Der Dampfdruck von flüssigem Helium vom λ -Punkt bis 1,3° K*. Vf. führte zwischen 1,3 u. 2,047° absol. Dampfdruckmessungen an fl. He aus. Aus diesen Werten u. den vom Vf. u. KEESOM (Physica 12. [1946.] 227) gemessenen Isothermen des He wird eine Korrekturtable für die von SCHMIDT u. KEESOM (vgl. C. 1938. I. 3442) aufgestellte Temperaturskala berechnet. Hiernach ist diese Temperaturskala bei 2,05° um 0,013° zu niedrig; diese Differenz fällt bis 1,55° etwa linear bis auf 0 ab. Die Ergebnisse stehen im Einklang mit den von BLEANEY u. SIMON (vgl. C. 1940. I. 1152) erhaltenen. Die möglichen Fehler bei den Messungen von SCHMIDT u. KEESOM (l. c.) werden diskutiert. (Vgl. auch nachst. Ref.) (Physica 12. 272—80. Aug. 1946. Leiden, Kamerlingh Onnes Labor.)

FUCHS. 149

J. Kistemaker, *Die Verdampfungswärme von flüssigem Helium von 0 bis 5,2° K und der Wert von h , berechnet aus dem thermodynamischen Verhalten von Helium*. Aus den im vorst. Ref. genannten Dampfdruckmessungen berechnet sich die auf 0° absol. extrapolierte Verdampfungswärme von fl. He zu $14,24 \pm 0,01$ cal/Mol, in Übereinstimmung mit dem von BLEANEY u. SIMON erhaltenen Wert. Weiterhin berechnet sich daraus die chem. Konstante i zu $12,257 \pm 0,034$ (in cgs-Einheiten) u. das PLANCKsche Wirkungsquantum zu $6,62 \cdot 10^{-27} \pm 1\%$. Für die Temperaturabhängigkeit der Verdampfungswärme werden für die Temperaturbereiche 0—1°, 1—4,2° u. 4,2—5,2° absol. Formeln abgeleitet. Abweichungen von den von DANA u. KAMERLINGH ONNES (1926) gemessenen Werten werden diskutiert. (Physica 12. 281—88. Aug. 1946.)

FUCHS. 149

John R. Roebuck, *Über eine neue Form der Kälteerzeugung*. Es wird eine Erwiderung auf die Kritik von MOODY (J. appl. Physics 16. [1945.] 551) über die Arbeit des Vf. (C. 1946. I. 873) gegeben. Ein Vgl. des neuen Verf. mit dem NERNSTschen Theorem, wie es von STODOLA beschrieben ist, zeigt grundsätzliche Unterschiede. Es werden die Vorteile, die ein Gaskreislaufsystem gegenüber den bekannten Flüssigkeits-Dampf-Systemen hat, ausführlich dargelegt. Eine experimentelle Erprobung des neuen Verf. steht noch aus. (J. appl. Physics 16. 846—47. Dez. 1945. Madison, Wisc., Univ. of Wisconsin.)

KUNZE. 149

B. F. Naylor, *Wärmeinhalt bei hohen Temperaturen von Magnesium- und Calciumfluorid*. Vf. bestimmt den Wärmeinhalt von MgF_2 u. CaF_2 von Zimmertemp. bis ca. 1773° K u. teilt die Ergebnisse tabellar. u. graph. mit. Es ergibt sich für den Wärmeinhalt $H_T - H_{298,16}$: $MgF_{2fest} = 16,93 \cdot T + 0,00126 \cdot T^2 + (220000/T) - 5898$ (298 bis 1536° K). $MgF_{2fl.} = 22,57 \cdot T + 2450$ (1536—1800° K). $CaF_2(\alpha) = 14,30 \cdot T + 0,00364 \cdot T^2 - (46900/T) - 4430$ (298—1424° K). $CaF_2(\beta) = 25,81 \cdot T + 0,00125 \cdot T^2 - 14869$ (1424—1691° K). $CaF_{2fl.} = 23,88 \cdot T - 930$ (1691—1800° K). Hieraus ergeben sich die Schmelzwärmen u. FF.: MgF_2 : 13900 cal/Mol bei 1536° K u. CaF_2 : 7100 cal/Mol bei 1691° K. Die Umwandlungswärme von $CaF_2(\alpha)$ in $CaF_2(\beta)$ beträgt 1140 cal bei 1424° K. Ferner werden Wärmeinhalt- u. Entropiezuwachs oberhalb 0° tabellar. in 100°-Intervallen angegeben. (J. Amer. chem. Soc. 67. 150—52. Jan. 1945. Berkeley, Calif., USA., Dep. of Interior, Bur. of Mines, West. Reg.)

FREIWALD. 154

Frank E. Young, *Bildungswärmen von $Al_2(SO_4)_3 \cdot 6 H_2O$, $Al_2(SO_4)_3$, $KAl(SO_4)_2 \cdot 12 H_2O$ und $KAl(SO_4)_2$* . (Vgl. J. Amer. chem. Soc. 66. [1944] 777. Gemessen wurden die Lösungswärmen von $Al_2(SO_4)_3 \cdot 6 H_2O$ (I), K_2SO_4 (II) u. $KAl(SO_4)_2 \cdot 12 H_2O$ (III) in HCl-12,68 H_2O , sowie von $Al_2(SO_4)_3$ (IV), I, II u. $KAl(SO_4)_2$ (V) in KOH-277,3 H_2O . Daraus u. nach Schriftumsangaben über H_2SO_4 , II u. H_2O wurden die Bildungswärmen in Cal/Mol von I (—1268,150), III (—1447,700), IV (—820,990) u. V (—589,170) (bei Bldg. aus den Elementen), sowie einige Reaktionswärmen berechnet. (J. Amer. chem. Soc. 67. 257—61. Febr. 1945. Berkeley, Dep. of Interior, Bur. of Mines, Pacif. Experim. Stat.)

TRAUSTEL. 155

W. I. Blinow, *Über die Verbrennung von Aschenkohle*. I. Mitt. (vgl. C. 1946. I. 587.) Vf. behandelt mathemat. die Verbrennung von Aschenkohle, bes. die Diffusion von O, für den Fall einer Verbrennung an einer Ebene, zwischen zwei Ebenen, in einem Zylinder u. in einer Kugel (vgl. WULISS, C. 1941. II. 850). (Доклады Академии Наук СССР [C. R. [Doklady] Acad. Sci. URSS] [N. S.] 52. 507—10. 1946.) AMBERGER. 157

H. Hahnemann und L. Ehret, *Über den Einfluß starker Schallwellen auf eine stationär brennende Gasflamme*. Vff. untersuchten den Einfl. von kräftigen Schallschwingungen auf den Verbrennungsvorgang eines aus einer Düse stationär brennenden Propan-Luft-Gemisches. Die Schallfrequenz betrug 4270—4840 Hz, die Membranamplitude f 0,01 bis 0,23 mm (entsprechend einer Schallintensität von 0,015—7,5 Watt/cm²). Als Schallquelle diente die früher (vgl. C. 1943. I. 1546) beschriebene Anordnung. Die Propankonz. γ_p betrug 3—7 Vol.-%. Ergebnisse: Durch den Schall wird die Flammengeschwindigkeit w sowohl des inneren als auch des äußeren Randes der Brennzzone etwas erhöht, die Zunahme beträgt bis zu 28%. Das Maximum von w liegt ohne Schall bei $\gamma_p = 4,4\%$, mit Schall bei $c_p = 5,3\%$. Die Schalleinw. ist am größten für $f = 0,03—0,07$ mm. Bei $f > 0,23$ mm wurde die Flamme sofort ausgelöscht. Infolge der ponderomotor. Wrkgg. des Schalls tritt eine starke Rührwrk. auf. Die Form der Brennzzone wird durch den Schall grundlegend verändert. Während die unbeschallte Flamme Kegelgestalt mit geradlinigen Mantellinien u. abgerundeter Spitze aufweist u. fest auf dem Rande der Düsenbohrung aufsitzt, springt die Brennzzone ab einer best. Schallintensität unter gleichzeitiger Verkürzung der Kegelhöhe etwas über den Brennrand heraus, wobei die Mantellinien einen Knick erfahren. Bei weiterer Steigerung der Intensität verbreitert sich der Fußdurchmesser der Brennzzone, die Flammhöhe wird kleiner, bis schließlich nach Durchlaufen verschied. Zwischenformen die Brennzzone eine ruhig brennende, stahlhelmartige Gestalt, die auch in eine sehr flache Kuppe ausarten kann, annimmt. Das Zustandekommen dieser eigenartigen Formen wird auf folgende Ursachen zurückgeführt: auf das durch den Massendurchsatz erzeugte Strömungsfeld, auf das Potentialfeld des Schalls, auf Schallstrahlungsdruck u. Schallwind. Die Durchrechnung stößt auf erhebliche Schwierigkeiten. Vff. machten daher von der Tatsache Gebrauch, daß die Differentialgleichungen der Potentialströmung u. Elektrizitätsleitung gleichen Aufbau zeigen, u. maßen die Spannungsverteilung in einem als Modell dienenden Elektrolyten, dessen z. T. als Elektroden dienende Begrenzungswände der Berandung des gesuchten Strömungsfeldes nachgebildet waren. In Verb. mit den vorhergehenden Verss. ließ sich so zeigen, daß durch den Schall das aus der Brenndüse strömende Propan-Luft-Gemisch von der Strahlform in die geschlossene Form der Potentialströmung übergeht. (Z. techn. Physik 24. 228—42. Okt./Dez. 1943. Braunschweig, Luftfahrtforschungsanst., Inst. f. Motorenforsch.) FUCHS. 157

Berthold Koch, *Wärmeaustausch in allgemeiner Darstellung*. Nach Festlegung der verwendeten Maßeinheiten (m, sec., kg, kcal usw.) u. der charakterist. Grundgrößen (Geschwindigkeit, Temperaturdifferenz usw.) u. Stoffgrößen (D., spezif. Wärme, Zähigkeit, Elastizität usw.) werden durch Kombination dimensionslose Kennzahlen für die Beschleunigung, Zähigkeit, Wärmespeicherung, Wärmeleitung, Wärmedehnung, Elastizität, Capillarität, Verdampfung u. Strahlung als unabhängige Veränderliche u. für den Wärmeaustausch u. Strömungswiderstand als abhängige Veränderliche gebildet. Die Zusammenhänge zwischen den einzelnen Größen werden mit Hilfe der Dimensionsanalyse durch Funktionsausdrücke dargestellt. In vielen Fällen (z. B. beim Wärmeaustausch bei erzwungener Strömung, bei freier Konvektion u. bei Verdampfung) verringert sich die Anzahl der Variablen (vgl. hierzu auch КОЧЕ, C. 1943. I. 1756). (Z. techn. Physik 24. 248—55. Okt./Dez. 1943. Braunschweig.) FUCHS. 158

A₅. Kolloidchemie. Grenzschichtforschung.

J. V. Kubal, *Die Eigenschaften des positiv geladenen Silberjodidssoles*. Für die Stabilitätsbedingungen des AgJ-Soles wird festgestellt, daß dabei die Konz. des Soles eine wesentliche Rolle spielt. Konzentriertere Sole sind bei größerer Ag-Ionenkonz. stabiler. Es wurden die Fällungswerte des Soles ermittelt u. besonders sein Verh. gegen 2- u. 3-wertige Anionen durch größere Stabilisierung der elektr. Doppelschichten als Folge erhöhter Ag-Ionenabsorption erklärt. Bei der Messung der kataphoret. Geschwindigkeit des AgJ/Ag-Soles in Ggw. von Elektrolyten zeigt sich, daß NO₃⁻ in geringer Konz. ein Ansteigen der kataphoret. Geschwindigkeit (Maximum bei 12,5 mMol KNO₃/l) bewirkt; in größerer Konz. setzt es die Teilchenladung u. dadurch die kataphoret. Geschwindigkeit herab. SO₄⁻ u. CH(SO₃)₃⁻ (verwendet werden saure Salze der Methantrisulfonsäure) erniedrigen die Ladung der koll. AgJ-Teilchen beträchtlich u. damit die kataphoret. Wanderungsgeschwindigkeit in Übereinstimmung mit der SCHULZE-HARDYschen Regel. (Chem. Listy Vědu Průmysl 40. 86—91. 10/5. 1946.) GEDSCHOLD. 161

S. S. Penner, *Neue Methode zur Bestimmung der Aktivierungsenergie für die Gelbildung von Kieselsäurelösungen*. Eine theoret. abgeleitete Beziehung für die gelartige Erstarrung von Kieselsäurelsgg. wird experimentell geprüft. Die so gewonnenen Aktivierungsenergien sind in hinreichender Übereinstimmung mit den theoret. Werten. (J. Polymer Sci. 1. 441 bis 444. Dez. 1946. Linden, New Jersey.) K. L. WOLF. 161

Robert Sips, *Bemerkung über die Messung von Gasgeschwindigkeiten mittels Capillarröhren*. Vf. zeigt, daß eine von HRRBO u. PINKUS empir. gefundene Formel (Bull. Soc. chim. Belgique 51. [1942.] 133) zur Best. von Gasgeschwindigkeiten mittels Capillarröhren nur einen Spezialfall einer vom Vf. früher (vgl. Ann. Chim. Analyt. 15. [1933.] 97) theoret. abgeleiteten Formel darstellt. (Bull. Soc. chim. Belgique 52. 21—25. Febr./März 1943. Zentral. Forschungslabor. der belg. Union Chimique.) v. EICHBORN. 165

Carroll W. Griffin, *Die Sorption von Wasserstoff an vergiftetem Kupfer. Versuche zur Temperaturabhängigkeit*. Es wird die Sorption von Wasserstoff als Funktion von T u. p an reinem u. mit etwas CO vergiftetem Cu im Temperaturbereich von $-78,5^{\circ}$ — 0° gemessen. Die aufgestellten Sorptionsisothermen in diesem Bereich zeigten sowohl beim reinen als bei vorher mit 0,039 ml CO vergiftetem Cu (80 g) im Gebiet von 0—300 Torr einen anfänglich starken Anstieg, um sich bei höheren Drucken Sättigungswerten zu nähern. Der Vergiftungseffekt wird darauf zurückgeführt, daß das prim. absorbierte CO eine Auflösung des Wasserstoffs im Cu verhindert. (J. Amer. chem. Soc. 67. 62—64. Jan. 1945. Vassar College, Sunders Labor. of Chemistry, Poughkeepsie, N.Y.) WEIGEL. 176

Roger K. Taylor, *Messungen der Adsorption von Wasser an Silicagel*. In Abwesenheit von Luft werden Drucktemp.-Messungen an Silicagel, dem 1—30% W. bei Drucken bis zu 900 mm zugefügt werden, ausgeführt. Es ergibt sich eine lineare Beziehung in einem CO_2 -Diagramm, in dem die Drucke logarithm. aufgetragen sind. Bei Änderungen der Temp. oder der Zus. des Syst. zeigt sich in Abwesenheit von Luft keine Hysterese. Bei Ggw. von Luft (10 mm Partialdruck) zeigt sich bei Temperaturänderungen keine Hysterese. (Ind. Engng. Chem., ind. Edit. 37. 649—52. Juli 1945. Baltimore (Md.), The Davison Chemical Corporation.) WESLY. 176

A. Graham Foster, *Die Sorption kondensierbarer Dämpfe durch poröse feste Stoffe*. 3. Mitt. *Adsorption in multimolekularer Schicht* (vgl. C. 1947. 1179). Für die allg. Gleichungen in der Theorie von BRUNAUER für die Adsorption in mehreren Moleküllagen wird eine vereinfachte Ableitung gegeben. Auf die Anwendung dieser Theorie auf Grenzfälle bez. anomale Typen der Adsorptionsisothermen wird hingewiesen. (J. chem. Soc. [London] 1945. 769—73. Nov. Englefield Green, Royal Holloway Coll.) HENTSCHEL. 176

A. Graham Foster, *Die Sorption kondensierbarer Dämpfe durch poröse feste Stoffe*. 4. Mitt. *Lineare Isothermen und die Gleichung von Langmuir*. (3. vgl. vorst. Ref.) Es wird die Anwendung der Theorie der Adsorption in mehreren Moleküllagen auf lineare Adsorptionsisothermen erörtert u. gezeigt, daß bei Zulassung einer multimol. Adsorptionsschicht die Bldg. der ersten Lage in strenger Übereinstimmung mit der Theorie von LANGMUIR erfolgt. Die Sättigungswerte für monomol. Adsorption, wie sie sich aus den korr. Werten für niedrige Drucke errechnen, stimmen mit denen nach der Meth. für den Punkt A nach der Theorie von EMMETT u. BRUNAUER aus den Werten für höhere Drucke berechneten überein. (J. chem. Soc. [London] 1945. 773—76. Nov. Englefield Green, Royal Holloway Coll.) HENTSCHEL. 176

A₆. Strukturforschung.

G. P. Thompson, *Elektronenbeugung*. Vf. streift in einem Überblick die Anwendungsgebiete der Elektroneninterferenzen, unter denen sich die Feinstrukturunters. von Oberflächenschichten bes. herausheben dadurch, daß die zur Interferenz beitragenden Strahlen nur aus einer Tiefe kommen, die in der Größenordnung 500 Å liegt. In den einzelnen Abschnitten werden behandelt: die Untersuchungsergebnisse 1. polierter Schichten (BEILBYsche Theorie), Abhängigkeit des Oberflächenzustandes vom Kristallgitter selbst, von der beobachteten Netzebenenfläche u. ihrer Polierbehandlung; 2. Orientierung dünner adsorbierter Ölfilme u. ihre Beziehung zur Grenzschmierwrkg., Schmierwrkg. von Graphit u. seine Kristallorientierung auf der Gleitfläche, Selbstschmierung von Gußeisen; 3. Kristallwachstum dünner Schichten von Metallen u. Ionenverb. auf andersartigen Unterlagen, ihre Orientierung u. ihr Wachstum zu einkristalliner Form bei verschied. Temp. u. Abscheidungsgeschwindigkeiten; 4. Kinetik der orientierten Kristallbildg. bei chem. Rkk. auf Oberflächen (Metalloxyden, -sulfiden u. -halogeniden). Dies letztere junge Anwendungsgebiet verspricht, unsere Kenntnisse vom Zusammenhang zwischen chem. Rk. u. Kristallbildg. bes. zu erweitern. (Engineer 475. 409. 21/5. 1943.) NIEHRS. 181

A. L. Patterson, *Mehrdeutigkeiten bei der Röntgen- und Elektronenbeugungsanalyse*. In einer früheren Arbeit (vgl. C. 1946. I. 154) wurde gezeigt, daß es oft mehrere nicht-kongruente Atomanordnungen in einem Kristallgitter gibt, die denselben Abstands-

vektorsatz haben, d. h. die das gleiche PATTERSON-Diagramm liefern. Dieses Ergebnis wird nun ausgedehnt auf nichtkongruente endliche Anordnungen, die denselben Abstandsvektorsatz haben, selbst wenn alle Abstände voneinander verschieden sind; ferner werden endliche Punktanordnungen besprochen, die den gleichen Abstandsvektorsatz haben; es wird der Einfl. dieses Ergebnisses auf die Deutung von Elektronenbeugungsdaten erwähnt. Es wird darauf hingewiesen, daß das Wägen von Atomlagen nicht notwendig die Zweideutigkeit behebt, so daß die von ROBERTSON benutzte Meth. zur Erforschung isomorpher Reihen nicht immer ausreicht. (Physic. Rev. 69, 256. 1/15. 3. 1946. Bryn Mawr Coll.) SCHUBERT. 181

A. F. Prebus, Kombiniertes Apparat für Elektronenbeugung und Elektronenmikroskopie. Kurze Beschreibung der apparativen Anordnung. (Physic. Rev. [2] 63, 462. Juni 1943. Ohio State Univ.) GOTTFRIED. 181

E. C. Crittenden jr. und B. D. McDaniel, Erzeugung eines homogenen Magnetfeldes durch ein Paar magnetischer Dipole. Die Anordnung wurde von den Vff. zur Kompensation des Erdfeldes im Bereich des Elektronenstrahles einer Elektronenbeugungsapp. angewandt. (Rev. sci. Instruments 15, 270. Okt. 1944. Cleveland, O., School of appl. Sci., Dep. of Phys.) REUSSE. 181

A. H. Weber und Charles H. Dahm, Einfacher Schirm und Plattenhalter für die Elektronenbeugungskammer. Es wird die Konstruktion einer einfachen Vorr. zur Auswechslung des Schirms mit der Photoplatte beschrieben. Auf einer 5·8 in.-Platte lassen sich zehn Aufnahmen machen, was als ausreichend angesehen wird, da das Vakuum bei Probenwechsel unterbrochen werden muß. (Rev. sci. Instruments 16, 141—43. Juni 1945. Saint Louis, Mo., Univ., Dep. of Physics.) SCHUBERT. 181

S. H. Bauer, Berechnung der Partikelgrößenverteilung aus der Intensitätsverteilung der Kleinwinkelstreuung. Die Intensitätsverteilung (I) der Kleinwinkelstreuung als Integralfunktion der Partikelgrößenverteilung (II) kann durch LAPLACE-Transformation umgekehrt werden, um II durch Messung von I zu bestimmen. Abschließend kritisiert Vf. die Verwendung des Begriffs „Größenverteilung“, wenn die von ihm vorangestellten Voraussetzungen übersehen werden, bes. daß der Partikelabstand nicht auf die Größenordnung des Partikeldurchmessers absinken darf. (J. chem. Physics 13, 450—51. Okt. 1945. Ithaca, N. Y., Cornell Univ., Dep. Chem.) NIEHRS. 181

M. J. Buerger und Gilbert E. Klein, Intensitätskorrekturen durch Lorentz- und Polarisationseffekte. (Vgl. C. 1946. I. 297.) Auf ca. 20 Seiten sind Funktionen tabelliert (LORENTZ- u. Polarisationseffekte u. Hilfstabellen), mit deren Hilfe man die Intensitäten aus den angenommenen Werten der Strukturformeln berechnen kann, wie es beim „Trial- u. Error“-Verf. nötig ist. Es wird eine Umformung der im allg. komplexen Strukturamplituden angegeben, wodurch Rechenarbeit erspart wird, weil bei Verwendung der Wurzel aus den Korrekturen die Berechnungen für jeden Reflex während des ganzen Trial- u. Error-Verf. nur einmal durchgeführt zu werden brauchen. (J. appl. Physics 17, 285—307. April 1946. Cambridge, Mass., Mass. Inst. of Technol.) E. REUBER. 181

G. L. Clark und R. W. Eyles, Eine Kamera für die stereoskopische Mikroradiographie. Kurze Beschreibung einer photograph. Anordnung zur Herst. stereoskop. Mikroradiographien. Als Beispiele werden stereoskop. Bilder von WOODSchem Metall sowie von Cu-Ag-Legierung, aufgenommen mit der Mo-K_α-Linie, wiedergegeben. (Rev. sci. Instruments 14, 277—78. Sept. 1943. Urbana, Ill., Univ., Noyes Chem. Labor.) REUSSE. 181

R. T. Lagemann und J. E. Corry, Schallgeschwindigkeit als Bindungseigenschaft. Zusammenstellung von Bindungsschallgeschwindigkeiten u. Molekularschallgeschwindigkeiten $V = v_s \cdot \frac{1}{2} M/d$ (v_s Schallgeschwindigkeit, M Mol.-Gew., d D.): C—H 95,2, C—C 4,25, C—O 34,5, O—H 99,0, C—Cl 230, C=C 129, C=O 186. (J. chem. Physics 10, 759. Dez. 1942. Emory Univ., Georgia.) FALKENHAGEN. 182

Victor B. Corey, Adiabatische Kompressibilitäten einiger wäßriger Ionenlösungen und ihre Änderung mit angezeigter Flüssigkeitsstruktur des Wassers. Mit Hilfe von Schallgeschwindigkeitsmessungen bei Ultraschallfrequenz u. 25° wurden die adiab. Kompressibilitäten von wss. Lsgg. folgender starker Elektrolyte ermittelt: NH_4Cl , $LiNO_3$, $LiCl$, $CH_3COO(NH_4)$, KCN , KCl , $NaCl$, $KClO_3$, $CoSO_4$, $NaOH$, $Ca(NO_3)_2$, $Mg(NO_3)_2$, $MgCl_2$, $Co(NO_3)_2$, $NiCl_2$, $CoCl_2$, $(NH_4)_2SO_4$, $CuSO_4$, $AlCl_3$, $MgSO_4$, $K_2Cr_2O_7$, Na_2CO_3 , $Al(NO_3)_3$, K_2SO_4 , CH_3COOCu , K_2CO_3 u. $Ba(OH)_2$. Die Konz. der Lsgg. lag zwischen 0,02 mol. für kleine Mol.-Gew. u. 0,002 mol. für die höchsten Molekulargewichte. Die Ergebnisse sind tabellar. zusammengestellt. Die Änderung in der Kompressibilität pro Molfraktion gelösten Stoffes zeigt eine befriedigende Übereinstimmung mit anderen Anzeichen für eine Strukturänderung des Wassers. Vf. schließt, daß W. eine Flüssigkeitsstruktur hat, die bei Einführung von Ionen höher koordiniert u. kompakter wird. (Physic. Rev. [2] 64, 350—57. Dez. 1943. Iowa City, Iowa, State Univ., Dep. of Phys.) GOTTFRIED. 186

Arthur Q. Tool, *Die Beziehungen zwischen unelastischer Deformation und thermischer Ausdehnung des Glases im Anlaßbereich*. In Übereinstimmung mit der Erfahrung über das Verh. des Glases bei Temp. im Erweichungsgebiet wird eine Gleichung angegeben, die die verschied. ungewöhnlichen Wärmeeffekte auf unelast. Deformationen u. den Grad der Überhitzung u. Unterkühlung zurückführt. In Verbindung mit den Kurven für die therm. Ausdehnung für ein Glas im Bereich seiner Verarbeitungstemp. lassen sich bestimmte Konstanten, die mit der Viscosität u. ihrem Temperaturkoeff. zusammenhängen, sowie der Grad der Überhitzung oder Unterkühlung mit plausiblen Zahlenwerten erhalten. Diese Ergebnisse ermöglichen die Abschätzung der unelast. Deformation eines Glases unter verschied. Bedingungen u. bei allen Erweichungstemp. Der beachtliche Erfolg bei der Anwendung der vorgeschlagenen Gleichung auf experimentelle Befunde an einem Thermometerglas beweist, daß die der Gleichung zugrundeliegenden Annahmen prinzipiell richtig sind u. von jeder Theorie über die Konst. des Glases oder der einer anderen extrem viscosen Fl. zu berücksichtigen sind. (J. Amer. ceram. Soc. 29, 240—53, 1/9. 1946. Washington, Nat. Bureau of Standards.) HENTSCHEL. 188

Sterling Hendricks und Edward Teller, *Röntgenstrahlinterferenzen von nicht völlig regelmäßigen Schichtgittern*. Röntgenstrukturunters. haben gezeigt, daß Schichtgitter nicht streng period. aufgebaut sind. Die Schichten können sich etwas parallel verschoben haben oder die Reihenfolge verschied. Schichten kann unregelmäßig sein. Dies kommt in den Röntgendiagrammen durch Änderung der Intensität zum Ausdruck oder durch diffuse Streuung oder Verbreiterung der Interferenzflecke. Vff. berechnen einige dieser Effekte für verschied. Arten von Unregelmäßigkeiten. Für die Schichten werden Formfaktoren angegeben (gewonnen durch Addition der Streufaktoren der Atome), die im Gegensatz zu den Atomformfaktoren scharfe Maxima zeigen wegen der nach 2 Richtungen unbegrenzten Ausdehnung der Schichten. Die Intensität der vom gesamten Kristall gestreuten Strahlung ergibt sich durch Addition der Schichtformfaktoren (eindimensionales Problem). Die Berechnung wird für verschied. Fälle durchgeführt: 1. Die Phasenbeziehungen aufeinanderfolgender Schichten u. die Streufaktoren sind nicht streng periodisch. 2. Die Phasenbeziehungen zwischen den einzelnen Schichten können endlich viele Werte annehmen. 3. Für jede Schicht gibt es eine bestimmte Auftretswahrscheinlichkeit; die Schichtabstände (Phasenbeziehungen) sind gleich der Summe zweier für die betreffenden Schichten charakterist. Größen (Ionenradien). 4. Zwischen den Nachbarschichten gelten statist. Beziehungen. Außerdem befassen sich Vff. mit der Anwendung dieser Theorien auf spezielle, nicht streng period. Schichtgitter u. auf Unregelmäßigkeiten bei dichtesten Kugelpackungen (Mischung zwischen kub. u. hexagonalem Gitter). Für jeden der behandelten Fälle werden Beispiele angegeben. (J. chem. Physics 10, 147—67. März 1942. Washington, D. C., United States Bur. of Plant Ind., George Washington Univ.) E. REUBER. 195

Georg-Maria Schwab, *Orientierte Anlaufsichten auf Thalliumhalogeniden*. Einkristallzylinder von TlCl u. TlBr wurden durch Einbringen in Salzlsg. den folgenden Rkk. unterworfen: $\text{TlCl} + \text{Br}^- \rightarrow \text{TlBr} + \text{Cl}^-$, $\text{TlCl} + \text{J}^- \rightarrow \text{TlJ} + \text{Cl}^-$, $\text{TlBr} + \text{J}^- \rightarrow \text{TlJ} + \text{Br}^-$, $\text{TlCl} + \text{Ag}^- \rightarrow \text{AgCl} + \text{Cl}^-$ u. $\text{TlBr} + \text{Ag}^- \rightarrow \text{AgBr} + \text{Cl}^-$. Es wurden die folgenden Beobachtungen gemacht: TlBr bildet sich auf TlCl in Schichten, deren Gitter zu dem Grundgitter parallel sind; TlJ wächst auf TlCl schlecht u. nur in ganz texturlosen u. fast röntgenamorphen Schichten auf. In Jodidlsg. überzieht sich TlBr nach 2 Tagen mit einer gitterparallelen Schicht eines Mischkristalls aus 70% TlJ u. 30% TlBr. AgCl wächst schon nach wenigen Min. als orientierte Schicht auf TlCl auf. Ähnlich rasch erfolgt Orientierung von AgBr auf TlBr. (Naturwissenschaften 32, 32—33. Jan. 1944. Piräus, Griechenland, Inst. für Chemie u. Landwirtschaft „Nikalaos Kanelopoulos“, Abt. für Organ., Physikal. u. Katalyt. Chem.) GOTTFRIED. 196

J. S. Wang, *Angenäherte Teilungsfunktion bei der verallgemeinerten Theorie der Übergitter von Bethe*. Es werden bin. Legierungen mit zwei Arten von Atomen A u. B betrachtet u. eine Theorie für alle drei kub. Gitter (einfaches, körperzentriertes u. flächenzentriertes) aufgestellt, die eine Verallgemeinerung der Theorie von BETHE darstellt. Die große Verteilungsfunktion in BETHEs Theorie wird durch eine n. ersetzt, wodurch eine bessere Annäherung erzielt wird. Es wird die Theorie der Adsorption von Atomen in Gasen aufgestellt u. eine Auslegung gefunden. (Physic. Rev. [2] 67, 98—106. 1/15. 2. 1945. China, Nat. Tsing Hua Univ.) KUNZE. 197

G. V. Raynor, *Der Aufbau der aluminiumreichen Aluminium-Mangan-Nickel-Legierungen*. Bei der Unters. Al-reicher Al-Mn-Ni-Legierungen traten Schwierigkeiten auf, die durch das Vorhandensein sehr bestandiger metastabiler Phasen hervorgerufen werden. Obwohl unter Gleichgewichtsbedingungen die feste α -Mischkristallphase im Gleichgewicht mit MnAl_6 , NiAl_3 bzw. einer der Zus. $\text{Ni}_4\text{Mn}_{11}\text{Al}_{63}$ (X) entsprechenden tern. Verb. zu sein scheint, wurde nach einer zur vollständigen Gleichgewichtseinstellung ungenügenden Anlaßbehandlung eine weitere tern. Verb. (Y) von unbekannter Zus. beobachtet.

Der Aufbau der Legierungen nach kurzer Anlaßbehandlung läßt sich im Diagramm durch 3 Drei-Phasen-Dreiecke ($\alpha + \text{MnAl}_6 + \text{X}$), ($\alpha + \text{X} + \text{Y}$) u. ($\alpha + \text{Y} + \text{NiAl}_3$) darstellen. Nach längerer Anlaßbehandlung nimmt der Y-Anteil ab, während die ($\alpha + \text{X} + \text{Y}$)- u. ($\alpha + \text{Y} + \text{NiAl}_3$)-Felder zu einem alle 4 Komponenten enthaltenden Feld zusammenschmelzen. Durch metallograph. u. chem. Unters. langsam erkalteter Schmelzen wurden die ungefähren Feldergrenzen der Primärausscheidungen von α , MnAl_6 , NiAl_3 u. X ermittelt. Die Primärausscheidung der metastabilen Y-Phase konnte nicht festgestellt werden. Therm. Analysen haben sich als unzuverlässig zur Best. der Gleichgewichtsbedingungen erwiesen. Es hat sich bei der Unters. langsam abgekühlter Proben herausgestellt, daß die Löslichkeit von Ni in MnAl_6 u. von Mn in NiAl_3 prakt. gering ist, während die tern. X-Verb. dem Verhältnis Ni : Mn : Al = 4 : 11 : 60 entspricht. (J. Inst. Metals 70. 507–29. Nov. 1944. Oxford, Inorg. Chem. Labor.)
Goy. 197

G. V. Raynor, *Der Einfluß von Eisen, Kobalt und Kupfer auf die Verbindung MnAl_6* . Es werden Verss. beschrieben, die als Vorstufe systemat. Unterss. über den Einfl. der Zugabe verschied. Metalle auf Legierungen des Syst. Al–Mg–Mn–Zn gelten sollen, u. zwar werden der Einfl. von Fe, Co u. Cu auf die Verb. MnAl_6 , die in den ternären Systemen wie in dem quaternären System vorkommt, sowie die Gleichgewichtsdiagramme der Al–Mn–Legierungen mit den Zusatzmetallen, untersucht. Fe kann Mn in der Verb. MnAl_6 bis zu einer Höchstkonz. von 50% ersetzen. Die Zus. entspricht der Formel $(\text{Mn}_{1/2}\text{Fe}_{1/2})\text{Al}_6$. In FeAl_3 kann etwa $\frac{1}{10}$ des Fe durch Mn ersetzt werden. Unterss. über das Syst. Al–Cu–Mn lassen vermuten, daß die Löslichkeit von Cu in MnAl_6 u. die des Mn in CuAl_2 sehr gering ist, während festgestellt wurde, daß Co sich in MnAl_6 bis zu einem Geh. von 1,7% löst. (J. Inst. Metals 70. 531–42. Nov. 1944. Oxford, Inorg. Chem. Labor.)
Goy. 197

A₇. Gleichgewichte. Kinetik.

Jannik Bjerrum, *Ein neues optisches Prinzip zur Untersuchung von Stufengleichgewichten*. Bei Stufengleichgewichten des Typs $\text{M} + \text{A} \rightleftharpoons \text{MA}$; $\text{MA} + \text{A} \rightleftharpoons \text{MA}_2$; ; $\text{MA}_{n-1} + \text{A} \rightleftharpoons \text{MA}_n$, wie sie in der Komplexchemie eine wichtige Rolle spielen, hängt die mittlere Anzahl n der Liganden A je Zentralatom M lediglich von der Konz. [A] der freien Liganden u. der Bruttogleichgewichtskonstanten K_n ab u. ist unabhängig von [M]. Es können daher durch Lichtabsorptionsmessungen allein [A] u. hieraus die Komplexbildungsfunktion \bar{n} des Syst. in Abhängigkeit von [A] bestimmt werden, wenn die Systeme die folgenden Bedingungen erfüllen: 1. die Absorption von A selbst muß vernachlässigbar sein im Vgl. zur Absorption der Komplexe; 2. die Messungen müssen in einem Salzmedium bei hoher u. konstanter Neutralsalzkonz. ausgeführt werden, so daß das Massenwirkungsgesetz in seiner klass. Form anwendbar ist u. das BEERSche Gesetz für die einzelnen Komplexe gilt. Die Absorptionsmessung kann colorimetr. oder genauer spektralphotometr. erfolgen. 2 Lsgg. mit gleichem n , also gleicher prozentualer Verteilung der Komplexe, aber verschied. Gesamtkonz., die als „korrespondierende Lsgg.“ bezeichnet werden, haben den gleichen Extinktionskoeff. ϵ . Für die Stufengleichgewichte gilt also das BEERSche Gesetz bei konstantem [A]. Es ist daher möglich, [A] auf folgenden Wegen zu ermitteln: 1. durch colorimetr. Titration; die zu untersuchende Lsg. wird hierzu in beide Seiten des Colorimeters eingefüllt, die eine Seite dann durch eine passende Menge des reinen Lösungsm. verdünnt u. anschließend mit einer A-Lsg. bekannter Konz. auf gleichen Farbton mit der 2. Seite des Colorimeters zurücktitriert. Eine solche Rücktitration ist nur dann nicht möglich, wenn die Komplexbldg. nicht nach dem obigen einfachen Schema verläuft (z. B. mehrkernige Komplexe); die Berechnung von n aus [A] andererseits versagt bei zu starker oder zu schwacher Komplexbildg. 2. Spektralphotometr.: Diese genauere Meth. erfordert das Aufsuchen von 2 Lsgg., die bei allen Wellenlängen die gleiche mol. Extinktion haben. Wird die Extinktion infolge zunehmender Komplexbldg. zu stark, so wird in einem anderen geeigneteren Spektralbereich weiter gemessen. — Unter Verwendung dieser neuen opt. Prinzipien wird die Komplexbildungskurve des Systems $\text{Cu}^{++}\text{-NH}_3$ in $2n \text{NH}_4\text{NO}_3$ -Lsgg. in guter Übereinstimmung mit anderen Untersuchungsmethoden (Tensions- u. Glaselektrodenmessungen) abgeleitet. Ein gefärbtes Syst. wie $\text{Cu}^{++}\text{-NH}_3$ kann ferner als Indikatorsyst. für farblose ammoniakal. Zn-Salz-Lsgg. dienen, wie gezeigt wird. Weiter wird die Komplexbldg. in starken CuCl_2 -Lsgg. untersucht. Der grüne Farbton der Lsgg., der sich beim Verdünnen nach blau ändert, kann durch Titration mit starken Lsgg. von anderen Chloriden wiederhergestellt werden. Die Cu-Komplexe sind also mindestens überwiegend einkernig. Wegen der hohen Cu^{++} -Konz. ist es jedoch nicht möglich, unter konstanten Mediumsbedingungen zu arbeiten. Die Ergebnisse hängen daher von der Art des zugesetzten Chlorides ab; die Komplexbildungstendenz nimmt in der gleichen Reihenfolge wie die Aktivitätskoeff. der Chloride von

NH_4Cl über KCl , CaCl_2 , LiCl bis HCl zu. Für n ergeben sich dabei in dunkelgrünen Lsgg. (Gesamtkonz. an $\text{CuCl}_2 = 4,06$) Werte zwischen 0,77 u. 1,21, in blaugrünen Lsgg. (Gesamtkonz. 1,62) zwischen 0,35 u. 0,67. Bei geeigneter Lage der Extinktionskoeff. der einzelnen Komplexe ist es auch möglich, die Anzahl der im chem. Gleichgewicht miteinander stehenden Komplexe aus den opt. Messungen zu ermitteln. Man trägt hierzu zweckmäßig das jeweils gefundene ϵ graph. als Funktion von n auf. Im Syst. $\text{Cu}^{++} \cdot \text{NH}_3$ geben sich hierbei jedoch nur die Tri- u. Tetramminkomplexe als Maximum bzw. Minimum auf der ϵ - n -Kurve deutlich zu erkennen. (Kgl. danske Vidensk. Selsk., mat.-fysiske Medd. 21. Nr. 4. 1—22. 1944. Kopenhagen, Univ., Chem. Labor.) REINZ. 221

L. H. Adams, Gleichgewicht in heterogenen Systemen bei hohen Temperaturen und Drucken. Es werden die Grundtatsachen des chem. Gleichgewichts, die Meßmethoden u. App. derselben behandelt. Der Einfl. von Druck u. Temp. wird besprochen, wobei bes. das Verh. der festen Phasen berücksichtigt wird. Einige experimentelle Ergebnisse im Bereich von mehreren tausend Atmosphären u. Temp. über 1000° C werden erwähnt. Auf die Anwendungen dieser Ergebnisse, z. B. bei der Herst. feuerfester Materialien u. in der Geologie (Vulkanismus) wird hingewiesen. (Chem. Reviews 29, 447—59. Dez. 1941. Washington, D. C., Carnegie Inst.) SCHÜTZA. 221

Benton Brooks Owen und **Stuart R. Brinkley jr.**, Berechnung der Druckwirkung auf Ionengleichgewichte in reinem Wasser und in Salzlösungen. Die partiellen molalen Voll. von Elektrolyten u. Ionen bei 25° u. 1 at, sowie die Druckabhängigkeiten werden tabelliert u. mit diesen Werten der Einfl. des Druckes auf die Ionisationskonstanten von W. u. schwachen Säuren sowie die Löslichkeitskonstanten einiger Mineralien berechnet. Ein Druck von 1000 Bar verursacht ein zwei- bis achtfaches Anwachsen dieser Größen bei 25°. Die Erhöhung der Werte bei anderen Temp. wird kurz untersucht. Im Hinblick auf meereskundliche Unters. wurden ähnliche Tabellen u. Berechnungen für Salzwasser (0,725 molal NaCl -Lsg.), das die gleiche Ionenstärke wie Seewasser hat, aufgestellt. Die Wrkg. des Druckes auf die Ionengleichgewichte in Salzwasser ist geringer als in reinem Wasser. (Chem. Reviews 29, 461—74. Dez. 1941. New Haven, Conn., Yale Univ.) SCHÜTZA. 221

Rama Gopal, *Übersättigungsgrenzen von Lösungen*. 1. Mitt. Wss. Lsgg. von Salzen mit der Sättigungstemp. T_s werden ohne Erschütterung abgekühlt, bis bei der Temp. T spontane Kristallisation auftritt. Drei Arten von Lsgg. werden unterschieden: 1. Lsgg., bei denen die Differenz $T_s - T$ konstant ist (z. B. KNO_3 , KClO_4). 2. Lsgg., bei denen $T_s - T$ mit der Anzahl der Erwärmungen und Abkühlungen, denen die Lsgg. unterworfen werden, größer wird. Als Ursache wird angegeben, daß bei der nachfolgenden Erwärmung in der Lsg. vorhandene Kristallisationskeime aufgelöst bzw. zu kleineren, weniger wirksamen Teilchen abgebaut werden (z. B. $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$, NH_4Cl). 3. Lsgg., die auch bei starker Abkühlung keine spontane Kristallisation aufweisen (z. B. CH_3COONa , $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, HIO_3 , SnCl_2 , AlCl_3 , ZnCl_2). Alle diese Substanzen zeigen positive Lösungswärmen. Durch ihre große Affinität zum W. werden sie stark hydratisiert, so daß die Keimbildung schlecht möglich ist. Die stark haftenden Wassermoleküle hindern die Ausbildung eines Kristallgitters auch in kleinsten Bezirken. Die große Viscosität dieser wss. Lsgg. wird durch die gleichen Verhältnisse erklärt. (J. Indian chem. Soc. 20, 183—88. Juni 1943. Lucknow Univ., Chem. Labor.) v. SCHIESZL. 224

J. A. Christiansen, *Über chemische Reaktionsgeschwindigkeit und über Kettenreaktionen*. Vortrag. (Fysisk Tidsskr. 44, 32—46. 1946.) GEHLEN-KELLER. 225

R. Nelson Smith und **Philip A. Leighton**, Die Photolyse von Hydroxylamin. Vff. bestimmen zunächst photograph. das UV-Absorptionsspektr. von $\text{NH}_2\text{OH}(\text{I})$ -Dampf in Abhängigkeit vom Druck u. finden einen kontinuierlichen Verlauf von seinem Anfang bei etwa 2350 Å herunter bis 2000 Å. Ferner wird bei 27° die durch Absorption in diesem Spektralbereich eintretende Photolyse bei Änderung des Drucks, der Lichtintensitäten u. Belichtungszeiten untersucht u. die Zersetzungsprodd. nach bekannten Methoden analysiert. Es werden hauptsächlich H_2 , N_2 u. W. gefunden, daneben etwas N_2H_4 u. Spuren von NO , N_2O u. NH_2 . Bei einem therm. Zerfall bildet sich N_2 , NO , N_2O , W. u. NH_3 , während die H_2 -Konz. gegenüber der durch Bestrahlung entstehenden Menge H_2 zu vernachlässigen ist. Daher wird die H_2 -Konz. als Maß für die Photolyse genommen. Zwar steigt bei konstanter Lichtintensität u. für eine gegebene Belichtungszeit die H_2 -Menge mit wachsendem Druck von I an, bezogen auf die gleiche absorbierte Lichtmenge jedoch fällt sie. Bei konstantem Druck u. gleicher einfallender Lichtmenge dagegen wächst die H_2 -Bldg. merklich mit steigender Lichtintensität u. ist proportional $I_0^{3/2}$, dem Grad der Lichtabsorption. Auf Grund der Ergebnisse werden die photochem. Rkk. diskutiert u. die Bldg. von NH_2 - u. OH -Radikalen wahrscheinlich gemacht. (J. Amer. chem. Soc. 66, 172—77. Febr. 1944. Stanford, Calif., Univ., Chem. Labor.) WEITBRECHT. 226

Louis D. Rampino, Kevin E. Kavanagh und F. F. Nord, *Beziehung zwischen der Teilchengröße und Wirksamkeit von Palladium-Polyvinylalkohol-(Pd-PVA)-Katalysatoren.* (Vgl. C. 1945. II. 1464.) Zur Darst. der Katalysatorsuspension (I) wurden 5 cm^3 einer wss. Lsg. von PdCl_2 , die 1% Pd enthält, zu 250 cm^3 einer wss. Lsg. von Polyvinylalkohol gegeben u. das PdCl_2 bei 30° durch Einleiten von H_2 reduziert; Katalysator (II) wurde ebenso hergestellt, jedoch unter Verwendung von Gummi arabicum an Stelle des Polyvinylalkohols. Von I u. II wurde die H_2 -Adsorption (= Gesamtverbrauch an H_2 , abzüglich des H_2 -Verbrauchs für die PdCl_2 -Red.) gemessen. Hierbei zeigte sich insofern ein Unterschied zwischen I u. II, als bei I die H_2 -Aufnahme pro 100 cm^3 I abhängig war davon, ob PdCl_2 sofort oder erst nach mehrstdg. Stehenlassen der Lsg. (ohne H_2) mit H_2 red. wurde, während bei II ein solcher Unterschied nicht beobachtet wurde. So wurden von I $8,0\text{ cm}^3$ H_2 adsorbiert, wenn die Red. sofort erfolgte, dagegen nur $3,9$ nach mehrstdg. Stehenlassen; bei II betrug die H_2 -Menge unter gleichen Bedingungen je $8,3\text{ cm}^3$. Beim Zentrifugieren von I wurden die größeren Pd-Teilchen abgeschieden. Bei einer Umdrehungszahl U von 200/Sek. enthielt die überstehende Fl. $0,95\%$ Pd, bei U = 500 aber nur $0,51\%$ Pd. Hydrierverss. mit den zentrifugierten Suspensionen (Hydrierung von Nitrobenzol in 50% ig. A. bei 25° u. 760 mm Hg H_2) zeigen, daß — bezogen auf gleiche Pd-Konz. — die überstehende Fl. um so aktiver ist, je größer U war u. daß sie ferner aktiver ist als die Ausgangssuspension u. bes. als der Bodensatz. Diese Erscheinung hängt, wie elektronenmikr. Aufnahmen an I zeigen, mit der Teilchengröße des Pd zusammen. Andererseits ist — bezogen auf gleiche Teilchengröße — I wirksamer als II, doch wird zur Erklärung des Unterschiedes nur angegeben, daß bei der Wirksamkeit des Pd in I u. II ein zusätzlicher „Qualitätsfaktor“, der unabhängig sei von der Teilchengröße, eine Rolle spiele. (Proc. nat. Acad. Sci. USA 29. Nr. 8. 246—56. Aug. 1943. Fordham Univ., Dep. of Org. Chem.)

FUCHS. 227

Edward B. Maxted, *Untersuchungen über die Entgiftung von Katalysatorgiften.* 1. Mitt. *Allgemeiner Überblick über einige Entgifter.* (Vgl. C. 1940. II. 3442; C. 1941. II. 1936.) Die Anwendbarkeit verschied. anorgan. Persäuren für die Entgiftung von Pt-Hydrierkatalysatoren in situ wird untersucht. Als Vertreter der 3 Haupttypen S-haltiger Katalysatorgifte werden Cystein, β -Thionaphthol u. Thiophen gewählt, als Testreaktion die Hydrierung von Krotonsäure in Essigsäurelsg. bei 27° . Zur Entgiftung erweisen sich Perschwefelsäure, Perphosphorsäure, Perchromsäure, Perpolybdänsäure u. Perwolframsäure u. ihre Salze als wirksam. In allen Fällen kann mit ihnen eine Umwandlung der S-Verbb. in ungiftige Verbb. mit „abgeschirmten“, d. h. von vollständigen Elektronenoktets umgebenen S-Atomen erreicht werden. Weniger wirksam sind Peruransäure u. Pervanadinsäure; H_2O_2 u. Perborate sind fast unwirksam. Gegenüber den früher (l. c.) zur Entgiftung verwendeten Hypochloriten u. -bromiten haben die Persäuren den Vorzug, daß ein Angriff (z. B. Halogenierung) der zu hydrierenden Doppelbindung unterbleibt; jedoch ist eine Anwendung von Persäuren bei oxydierbaren Metallkatalysatoren nicht ohne weiteres möglich. (J. chem. Soc. [London] 1945. 204—07. Jan./April. Bristol Univ.)

REITZ. 227

Mario Baccaredda, *Die Vergiftungserscheinungen in der heterogenen Katalyse.* In einem zusammenfassenden Bericht (56 Literaturstellen) wird hervorgehoben, daß bei gleichen physikal. Bedingungen die Toxizität eines Katalysatorgiftes von der chem. Affinität zwischen Gift u. Katalysator u. von den Atom-, Ionen- u. Moleküldimensionen des Giftes abhängt. Vf. erörtert die Anwendung der LANGMUIRSchen Isotherme auf vergiftete katalyt. Rkk., der das Fehlen eines völligen Parallelismus zwischen der Aktivität teilweise vergifteter Katalysatoren u. ihrem Adsorptionsvermögen für die reagierenden Gase, die ster. Hinderung bei stark vergifteten Katalysatoren für die Adsorption größerer Molekülarten u. die mögliche Adsorption am Giftstoff selbst entgegensteht. — Vf. nimmt auf Grund der Konstanz der Aktivierungswärmen u. der neuerdings bestimmten differentiellen Adsorptionswärmen an, daß an Katalysatoroberflächen 2—3 Klassen von energet. gleichwertigen Elementen vorliegen, die den geometr. Begrenzungselementen der Kristallite des Katalysators entsprechen können. (Chim. e Ind. [Milano] 25. 103—13. Mai 1943. Rom, Ist. Naz. di Chim. del Comiglio Naz. delle Ricerche.) R. K. MÜLLER. 227

B. Anorganische Chemie.

A. Rius und J. Beltrán, *Peroxyverbindungen und Peroxyhydrate.* Zur analyt. Unterscheidung von Peroxyverbb. u. Peroxyhydraten wird die RIESENFELD-Probe mit KJ-Lösung in der von LIEBHAFSKY (C. 1935. II. 3629) modifizierten Form mit Pufferzusatz quantitativ untersucht. Dabei soll der Einfl. des pH ausgeschaltet werden. Es wird mit einer gepufferten KJ-Lsg. gearbeitet, in der die stationäre Jod-Konz. durch H_2O_2 -Zusatz

erreicht wurde. Vff. finden, daß die Menge des aus der J_2 -Abscheidung ermittelten H_2O_2 mit wachsendem p_H (zwischen $p_H = 7,06$ u. $7,93$) stark sinkt, u. daß bei größerem H_2O_2 -Überschuß über die für die stationäre J_2 -Konz. erforderliche Menge das H_2O_2 nicht völlig zerstört wird, so daß durch Thiosulfat noch weiteres J_2 abgeschieden wird. Bei sehr geringem Überschuß an H_2O_2 wird so viel J_2 frei, wie 81–85% H_2O_2 entspricht, u. es ist keine O_2 -Entw. bemerkbar; damit ähnelt unter diesen Bedingungen das Verh. des H_2O_2 dem der Peroxysalze. Bei kleinen Substanzmengen, die eine die Gleichgewichtskonz. nicht wesentlich übersteigende J -Abscheidung bewirken, vermischt sich der Unterschied zwischen H_2O_2 u. Peroxysalzen. Bei Verss. mit gewöhnlichem Perborat ($NaBO_2 \cdot H_2O_2 \cdot 3H_2O$) macht sich eine p_H -Verschiebung ins alkal. Gebiet schon bei kleiner Perborat-einwaage deutlich bemerkbar; die J_2 -Abscheidung ist wesentlich kleiner als bei neutralen H_2O_2 . Verss. mit K_2MCO geben stark schwankende Resultate, die durch die stark alkal. Rk. zu erklären sind. Der Einfl. des p_H ist bei dieser Substanz sehr groß, bei $p_H 7,06$ verhält sie sich ganz als Peroxyverb.; bei $p_H 7,9$ als H_2O_2 -Derivat. — Bei Verbb. mit alkal. Rk. wird also das abgeänderte Verf. unsicher. Die RIESENFELD-Probe kann demnach nur bei strengem Einhalten von $p_H 7$ angewandt werden, u. alle Ergebnisse der Literatur über Per-Verbb. bei anderem p_H u. ohne quantitative Best. der J_2 -Abscheidung bedürfen der Revision. — Als Nachw., der in saurem u. in alkal. Medium u. selbst bei gleichzeitiger Ggw. von H_2O_2 u. Peroxyverb. sicher arbeitet, wird eine potentiometr. Meth. mit $NaOCl$ entwickelt. Bei dieser wird nach Einbringen der Substanz in eine $NaOCl$ -Lsg. das Potential der Lsg. gemessen: bei Peroxydverb. bleibt das $NaOCl$ -Potential konstant, bei Peroxyhydraten fällt es plötzlich bis ins negative Gebiet zu einem für H_2O_2 in alkal. Medium charakterist. Wert, bei Verbb., die hydrolysiert werden, bleibt zuerst das $NaOCl$ -Potential bestehen, dann folgt ein Potential-sprung bis herunter zum Potential des H_2O_2 . Dabei ist u. U. ein Pufferzusatz u. Neutralisieren der Acidität oder Alkalität erforderlich. Nach dieser Meth. läßt sich die Mindestmenge an H_2O_2 , die eine Verb. im Augenblick des Inlösungsgehens an das Medium abgibt, bestimmen, indem man verschied. Proben mit gleichem Gewicht der Substanz abnehmende Mengen $NaOCl$ zusetzt, bis der Potentialsprung erfolgt. (An. Física Quím. 39, ([5] 5). 37–54. Jan./Febr. 1943. Madrid, Inst. Alonso Barba de Quimica.)

V. DECHEND. 241

Marinette Gerbault, Komplexe Calciumchloride. Vf. beschreibt die folgenden Acetochloride als neue Verbb.: $CaCl_2 \cdot CH_3CO_2H$ (I), $Ca(CO_2CH_3)Cl$ (II) u. $Ca(CO_2CH_3)Cl \cdot CaO$ (III). I entsteht bei der Einw. eines großen Überschusses von Acetylchlorid auf $Ca(CO_2 \cdot CH_3)_2 \cdot 2H_2O$. Es krist. in weißen Nadeln, deren Analyse der Formel I mit 0,8% Abweichung entspricht. Mit A. entsteht $CaCl_2 \cdot CH_3CO_2H \cdot C_2H_5OH$, mit Ae. $CaCl_2 \cdot CH_3CO_2H \cdot 1/2(C_2H_5)_2O$. Unter der Einw. von HCl oder bei der Einw. von Feuchtigkeit geht I in $CaCl_2 \cdot 6H_2O$ über. Löslichkeit von I in Ae. 0,0035, in Essigsäure 0,0531, in W. 1,1 Mol./Liter. II bildet sich in Form weißer Körner, wenn man Acetylchlorid auf $Ca(OH)_2$ einwirken läßt, Analysen bis auf 8% genau. In wss. Lsg. wandelt sich II in $CaCl_2(CO_2) \cdot 5H_2O$ um, dieses Salz vgl. J. V. DUBSKY u. E. TESARIK (Bull. Soc. Chim. 48, [1930.] 1074). Wenn man eine gesätt. Lsg., der etwas A. zugesetzt wurde, eindampft oder wenn man II der Einw. von Feuchtigkeit aussetzt, erhält man $CaCl_2(CH_3 \cdot CO_2) \cdot 2H_2O$, vgl. A. BENRATH (Bull. Soc. Chim. 36, [1906.] 803). Löslichkeit in W. 0,034 Mol./Liter. In A., Ae., bzw. $HCO_2 \cdot CH_3$ bilden sich die Additionsverbb. $Ca(CO_2CH_3)Cl \cdot C_2H_5OH$, $Ca(CO_2 \cdot CH_3)Cl \cdot 1/2(C_2H_5)_2O$, $Ca(CH_3CO_2)Cl \cdot CH_3CO_2H$. II löst sich zu 0,066 Mol./Liter in A. u. zu 0,082 Mol./Liter in $HCO_2 \cdot CH_3$, in Ae. unlösl., mit HCl entsteht $CaCl_2 \cdot 6H_2O$. III erhält man bei Einw. von Acetylchlorid auf CaO ; es krist. in Form weißer Stäbchen, ihre Analyse entspricht der Formel bis auf 0,5%. Löslichkeit in W. 0,067, in A. 0,128, in Ae. 0,097, in Essigsäure 0,167 Mol./Liter. Mit Essigsäure bildet die bas. Verb. III wasserfreies $Ca(CH_3CO_2)_2$ u. $CaCl(CH_3CO_2) \cdot CH_3CO_2H$. Mit III werden folgende Anlagerungsverbb. erhalten: $CaCl(CH_3CO_2) \cdot CaO \cdot 2C_2H_5OH$ u. $CaCl(CH_3CO_2) \cdot C \cdot O \cdot (C_2H_5)_2O$. Analoge Verss. mit Ba-Verbb. ergeben etwas abweichende Resultate. (C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 223, 732–33. 4/11. 1946.)

WEINGARTNER. 283

A. Okáč, Über einige Reaktionen des Hafniums. Die Rkk. von Hf mit organ. Verbb. entsprechen denen von Zr. Selbst dort, wo sich gewisse Unterschiede zeigen, wie mit Rifugallussäure (vgl. DE BOER, C. 1926. I. 1601), sind sie nicht so groß, daß sich darauf ein Nachw. des Hf neben Zr gründen ließe. (Chem. Listy Vědu Průmysl 39, 61–63. 10/10. 1945. Brünn, Univ., Inst. f. analyt. Chemie.)

STEINER. 323

James J. Lingane, Polarographische Charakteristika von Vanadium in seinen verschiedenen Oxydationsstufen. Sowohl in saurer als auch in ammoniakal. Lsg. wird V^{5+} an der Tropfelektrode stufenweise red., zunächst zum V^{4+} u. schließlich zum V^{2+} . In 0,05 n H_2SO_4 beginnt der Diffusionsstrom der ersten Reduktionsstufe bei einer angelegten EMK von

Null, u. das Halbwellenpotential der zweiten Stufe beträgt $-0,97$ V (auch im folgenden immer bezogen auf eine gesätt. Kalomelektrode). In ammoniakal. Lsg. ist das Halbwellenpotential der ersten Stufe nur wenig geringer als das der zweiten Stufe, in 1 mol. NH_4Cl -Lsg., die 1 mol. an NH_3 ist, betragen die beiden Halbwellenpotentiale $-0,97$ u. $-1,26$ V, doch ist der Gesamtdiffusionsstrom sehr gut definiert. — In $0,1$ n H_2SO_4 wird V^{4+} irreversibel zu V^{2+} red., die resultierende Welle ist ziemlich schwach entwickelt, das Halbwellenpotential beträgt $-0,85$ V. In Lsgg., die 1 mol. an H^+ sind, wird die Red. des Vanadylions prakt. vollkommen durch die Red. des H^+ -Ions maskiert. — In 1 n-Lsgg. von NaOH oder KOH zeigt V^{4+} keine Anzeichen einer Reduktionswelle, doch wird eine ausgezeichnet entwickelte anod. Welle erhalten, die der Oxydation zum V^{5+} entspricht mit einem Halbwellenpotential von $-0,42$ V. Der anod. Diffusionsstrom ist genau der V^{4+} -Konz. proportional, die Form der Welle entspricht nahezu einer reversiblen I Elek-troven-Oxydation. — Die Red. von V^{3+} zu V^{2+} u. die Oxydation von V^{2+} zu V^{3+} verläuft an der Tropfelektrode in saurem Medium prakt. reversibel. In 1 n H_2SO_4 sind beide Wellen sehr gut entwickelt mit einem mittleren Halbwellenpotential von $-0,52$ V. — In keinem Falle wurden Anzeichen einer Red. von V unter den zweiwertigen Zustand erhalten. (J. Amer. chem. Soc. 67. 182–88. Febr. 1945. Cambridge, Mass., Harvard Univ., Mallinckrodt Chem. Labor.)

B. REUTER. 330

F.-E. Raurich Sas, Über die Konstitution des Nitroprussidnatriums. An Hand des Schrifttums wird gezeigt, daß das Vorhandensein von 3wertigem Fe in Nitroprussidnatrium (I), nicht überzeugend bewiesen ist und die darauf begründete Konstitutionsformel sein Verh. nicht hinreichend erklärt. Andererseits ließ sich die Annahme von 2wertigem Fe mit der Konst. einer WERNERSCHEN Koordinationsverb. bisher nicht in Einklang bringen. Es ist ferner zu klären, warum sich eine der CN-Gruppen bei den üblichen Bestimmungen dieser Gruppen anomal verhält u. welcher Bestandteil das Mol. bei dessen Zers. imalkal. Medium das NO in I zu Nitrit oxydiert. — Der Beweis für die Zweiwertigkeit des Fe wird durch den Nachw. des 2wertigen Fe in der phosphorsauren Lsg. bei der CN-Best. in diesem Medium, durch Zus. u. Menge der mit starken Alkalien aus I entstehenden Prodd., der Bldg. von Na- u. Fe(II) -Na-Ferrocyanid sowie $(\text{CN})_2$ u. NO bei der therm. Zers. (440°) u. schließlich aus dem Verlauf der elektrolyt. Red. geliefert. Er wird ferner abgeleitet aus dem — im Gegensatz zu allen anderen Komplexen Fe (III)-cyaniden stehenden — diamagnet. Charakter u. aus dem den Ferrocyaniden(II) analogen UV-Spektrum. — Aus den period. Gesetzmäßigkeiten, die zwischen chem. Eigg. (bes. Beständigkeit), Koordinationsstellen für CN u. Elektrovalenz des komplexen Ions u. der Stellung des Metalls im Period. Syst. bzw. den Atomvoll. bestehen, wird für die Ferro- bzw. Ferrocyanwasserstoffsäure eine Nitril-Isonitril-Formel mit Überwiegen der Nitrilform $[\text{Fe}(\text{N}=\text{C})_4(\text{C}=\text{N})_2]\text{H}_4$ bzw. $[\text{Fe}(\text{N}=\text{C})_4(\text{C}=\text{N})_2]\text{H}_3$ unter Zugrundelegung von $(\text{C}=\text{N})_2\text{Fe}^{++}$ bzw. $(\text{N}=\text{C})_2\text{Fe}^{++}(\text{N}=\text{C})$ abgeleitet (die auch die isomeren Methyl- u. Äthylderivv. der Säuren zu erklären gestattet) und auf die Rk. der Bldg. von I aus II angewendet. Die im einzelnen beschriebene quantitative Unters. der Meth. von PLAYFAIR zur Darst. von I aus II + HNO_3 ergibt 2 Reaktionsphasen: die erste in saurer Lsg., die zur Bldg. von I, daneben Nitrate, HCN, CO_2 , NO u. N_2 führt (Bruttogleichgewicht bei Verwendung von $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$: $576[\text{Fe}(\text{CN})_6]\text{K}_4 \cdot 3 \text{H}_2\text{O} + 2940 \text{HNO}_3 + 1536 \text{NO}_3\text{K} + 180 \text{NO}_3\text{NH}_4 + 192 (\text{NO}_3)_3\text{Fe} + 2664 \text{H}_2\text{O} + 36 (\text{CONH}_2)_2 + 192 \text{NO} + 540 (\text{CN})_2 + 180 \text{CO}_2 + 36 \text{N}_2 + 224 \text{CNH} + 384 [\text{Fe}(\text{C}=\text{N})_4(\text{N}:\text{C})(\text{N}:\text{O})]\text{K}_2$) u. die zweite Phase nach Neutralisieren mit Na_2CO_3 , wobei ein Teil des prim. gebildeten I (72 von 384 Moll.) unter Rk. mit $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ u. Bldg. von II umgewandelt wird. Diese Rkk. lassen sich mit den oben für II u. Ferrocyanid aufgestellten Konstitutionsformeln deuten, u. Vf. gelangt so zur Formel $[\text{Fe}(\text{C}=\text{N})_4(\text{N}:\text{C})(\text{N}:\text{O})]\text{Na}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ für I. Wahrscheinlich ist I wie andere lösl. Prussiate ein Gemisch von cis- u. trans-Form nach WERNERSCHER Formulierung. Aus der Formel wird geschlossen, daß I ein beständiger Komplex ist, was auch in der jahrelang unveränderten Haltbarkeit seiner neutralen wss. Lsgg. zum Ausdruck kommt (nicht haltbar sind die alkal. Lsgg.). — Es wird gezeigt, daß die Oxydation der NO-Gruppe in I zu Nitrit bei Behandeln mit Alkalien durch die (mit NO isostere) Isocyangruppe C:N im Mol. erfolgt; dabei wird angenommen, daß aus C:N u. NO-Gruppe über Na-Isocyanat u. Na-Hyponitrit als Zwischenstufe Isocyanid u. Nitrit gebildet werden, die die freigewordenen Koordinationsstellen wieder besetzen, so daß I in Tetranatriumferro-nitritopentacyanid $[\text{Fe}(\text{N}=\text{C})_4(\text{C}=\text{N})(\text{O}=\text{N}-\text{O})]\text{Na}_4$ übergeht. — Einige Einwände, die gegen den angenommenen Ablauf der Bldg. von I gemacht werden könnten, werden widerlegt. Die vorgeschlagene Formel wird gestützt durch das Verh. bei der gegenseitigen Umwandlung von I u. den übrigen Ferropentacyaniden, die Farbreaktionen bei der Identifizierung von Sulfiden, Aceton u. Acetessigsäure im alkal. Medium, ferner den Verlauf der Zers. durch H_2SO_4 (unter Entw. von CO , CO_2 , SO_2 u. NO) u. durch Cl_2 (Bldg. von ClCN , NOCl u. $(\text{CN})_3$) u. schließlich durch andere Bildungs-

weisen von I, bes. die aus Na-II u. NOCl. — Eine Verb. des 3wertigen Fe mit der Formel $[Fe^{III}(N \equiv C -)_1(C \equiv N -)(N : O)]Na_2$ müßte paramagnet. sein u. bei Einw. von Alkalien die NO-Gruppe zur Hälfte als N_2O verlieren; eine Verb. mit diesen Eigg. ist jedoch nicht isoliert worden. — Als Benennung für die Verb. I wird *Natrium-Cyan-nitroprussit* (*Dinatrium-Ferronitrosi-cyan-tetracyanid-dihydrat*) vorgeschlagen. Der Verb. verwandt sind die *Superferricyanide* oder schwarzen Prussiate; ihr analog ist *Dinatrium-ruhenitrosi-cyan-tetracyanid-dihydrat* $[Ru(N \equiv C -)_1(C : N)(O : N)]Na_2 \cdot 2H_2O$. (An. Fisica Quim. 39. ([5] 5) 55—132. Jan./Febr. 1943. Madrid, Inst. Nacional de Farmacobiologia. — Secci n de la Quimica Sept. 1932/July 1936. — Barcelona, Fac. de Farmacia, Labor. de Tec. Aplic. Fis. y de Anal. Quim. de Medicamentos, Jan. 1940/Mai 1942.)

v. DECHEND. 354

Yvette Wormser, *Untersuchung einiger Radikalsubstitutionen in den Kobaltpentaminen und -tetramminen unter der Einwirkung von Säuren*. Es wird die Einw. von Säuren auf Komplexe des Acidotyps untersucht u. geprüft, ob eine unmittelbare Substitution eines Radikals durch ein anderes im Innern des Komplexes erfolgt, oder ob die Rkk. über das Aquosalz vor sich gehen. Die Einw. von $(COOH)_2$ u. H_2SO_4 auf die *Chlorosalze*, von HCl auf die *Oxalato-* u. *Sulfatosalze* der *Kobaltpentamine*, von H_2SO_4 u. HCl auf die *Carbonatosalze*, von HCl auf die Oxalatosalze der *Kobalttetrammine* wird untersucht. Zwischen dem Chloro-Aquo-Nitrat u. -Chlorid einerseits u. dem -Sulfat andererseits besteht ein Unterschied in der Konstitution. Das Chlorid u. das Nitrat werden in Ggw. von $(COOH)_2$ u. HNO_3 , das Sulfat in Ggw. von H_2SO_4 dargestellt. Die Bldg. der Komplexe wird am festen Körper in Ggw. einer sauren Lsg. u. in Lsg. verfolgt. Die Umlagerung der festen Körper läßt sich mittels chem. Verff. leicht beobachten. Es erfolgt eine Umlagerung in allen untersuchten Fällen; die Oxalatotetramminsalze lagern sich als einzige in mittelmäßig konz. saurer Lsg. nicht in der Kälte um. Eine konduktometr. Best. des freien Oxalsäureradikals wird beschrieben. Die Umlagerungsgeschwindigkeit des Chloropentamminsalzes läßt sich als Funktion der H_2SO_4 -Konz. aus der Löslichkeit dieses Salzes vorausbestimmen. Zur Unters. der Lsgg. eignen sich die konduktometr. u. potentiometr. Verff. oder die Berechnung der in der Mischung anwesenden Mengen der Bestandteile aus Absorptionsmessungen. Es zeigt sich, daß man keine unmittelbare Substitution anzunehmen braucht; vielmehr läßt sich die Rk. jeweils durch eine zwischenstufige Umlagerung in das Aquosalz erklären. Nur für die Oxalatosalze ist diese Zwischenstufe nicht deutlich erkennbar. Da diese Salze in Lsg. sehr beständig sind, kann in dieser keine große Menge des Aquosalzes vorhanden sein; denn die Verlagerung des Gleichgewichtes zwischen dem Oxalato- u. dem Roseosalz wird unter der Einw. einer Säure rasch erfolgt. Die anfangs beobachtete Rk. vollzieht sich nach der Gleichung: $(AR) + H_2O = (H_2O)R + A$ u. nicht nach der Gleichung: $(AR) + A' = (A'R) + A$, wobei A u. A' Säureradikale u. R den an der Rk. nicht beteiligten Teil des komplexen Ions bedeuten. Die Gründe für den Verlauf der I. Rk. werden im einzelnen auseinandergesetzt. (Ann. Chimie [11] 19. 289—344. Juli/Sept. 1944. Paris, Sorbonne, Labor. du prof. Job.) WESLY. 355

Rai Bageshwari Nath Sahai und **R. C. Ray**, *Hydride des Nickels*. Als Prod. der Einw. von Phenylmagnesiumbromid u. H_2 auf $NiCl_2$ bei 0—25° (WEICHSSELFELDER u. a.) wurde NiH_2 in größerer Menge als schwarze, schwammige, unterhalb 0° in Ae. ziemlich beständige Substanz erhalten. Es wird durch W., A. oder verd. Säuren in Ni u. H_2 quantitativ zersetzt u. geht oberhalb 56° unter H_2 -Entw. in kristallines NiH über. Die Bldg. weiterer Ni-Hydride konnte nicht festgestellt werden. — Aus den zwischen 30 u. 150° bestimmten Zersetzungsdrukken wurden die Bildungswärmen bei 18° für NiH_2 zu 35,200 und für NiH zu 17,100 cal berechnet. Die Struktur von NiH_2 scheint der von Alkali- u. Erdalkalihydriden ähnlich zu sein. (J. Indian chem. Soc. 20. 213—17 Juni 1943. Patna, Sci. Coll., Chem. Labor.) BLUMRICH. 356

Joseph R. Spies, *Wiedergewinnung von Silber und Jod aus Silberjodädrückständen*. Die Rückstände werden durch Extraktion mit einem geeigneten Lösungsm. von organ. Stoffen befreit, getrocknet, gepulvert u. mit genügend konz. NH_3 -Lsg. (D. 0,9) geschüttelt. Die Suspension wird durch einen BÜCHNER-Trichter filtriert; der Rückstand enthält das AgJ , die Lsg. (I) die in NH_3 lösl. Ag-Salze. Wiedergewinnung des Ag: 100 g AgJ werden mit einer Mischung von $81 \text{ cm}^3 \text{ HNO}_3$ (D. 1,42) u. $216 \text{ cm}^3 \text{ HCl}$ (D. 1,19) 5 Min. geschüttelt, 25 Min. gelinde auf dem Dampfbad erhitzt, mit 330 cm^3 dest. W. verd. u. in Eis gekühlt. Das $AgCl$ wird auf einem BÜCHNER-Trichter mit dest. W. gewaschen. Das Filtrat (II) wird zur J-Gewinnung verwendet. Das $AgCl$ wird in konz. NH_3 -Lsg. gelöst u. mit Lsg. I vereinigt. Die ammoniakal. Lsg. wird mit einem Überschuß einer 6% ig. Lsg. von $Na_2S_2O_4$ behandelt; das als graues Pulver ausfallende Ag wird mit dest. W. gewaschen u. getrocknet. Wiedergewinnung des J: Zu dem eiskühlten Filtrat II fügt man langsam unter Umrühren 20% ig. NaOH, bis die Lsg. schwach alkal. ist, darauf tropfenweise HCl bis

zur schwach sauren Rk. gegen Lackmus u. schließlich eine Lsg. von 12,3 g $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$, wobei die schwache Acidität wieder eingestellt werden muß. Das ausgeschiedene J wird filtriert, mit kaltem W. gewaschen, über konz. H_2SO_4 getrocknet u. sublimiert. (Inorg. Syntheses 2. 6—9. 1946.) WESLY. 359

D. G. Nicholson und Charles Holley jr., *Silberchlorat*. Man löst 170 g AgNO_3 u. 106 g NaClO_3 in je 100 cm^3 W., erhitzt beide Lsgg. auf 85° , mischt sie, kühlt auf 0° ab u. gießt die überstehende Fl. vom Nd. ab. Man wäscht auf einem Saugfilter mit 50 cm^3 dest. W. von 0° aus. Zur Reinigung löst man das Salz in 125 cm^3 dest. W. von 90° , kühlt auf 0° ab u. verfährt wie oben angegeben. Schließlich wiederholt man die Reinigung für die 2. Kristallisation. Die Ausbeute an reinem Salz mit 99,7% AgClO_3 beträgt rund 119 g. Es wird, um Zers. durch das Licht zu vermeiden, in dunklen Flaschen aufbewahrt u. ist von organ. Dämpfen u. anderen, leicht oxydierbaren Stoffen fernzuhalten. AgClO_3 bildet weiße Krystalle; es zers. sich oberhalb des F. (230°). (Inorg. Syntheses 2. 4—6. 1946.) WESLY. 359

A. Okáč und Zd. Večeřa, *Innerkomplexe Salze des zweiwertigen Silbers*. Das Silber(II)-salz der Picolinsäure. Es wird bestätigt, daß sich durch Oxydation des Ag(I) -salzes der Picolinsäure, $\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2\text{Ag}$, — erhalten durch Fällung von AgNO_3 -Lsg. mit einem geringen Überschuß Picolinsäure — mit $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ nach BARBIERI (vgl. C. 1933. II. 2966) das hellbraune Ag(II) -salz, $(\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2)_2\text{Ag}$ bildet. Die oxydierende Wrkg. dieser Verb., welche sich keinesfalls dem organ. Bestandteil zuschreiben läßt, kann nur durch den Übergang $\text{AgII} \rightarrow \text{AgI}$ erklärt werden. Durch verd. 2n HCl entsteht aus dem braunen Salz weißes AgCl unter Cl_2 -Entw.; aus angesauerter KBr -Lsg. wird Br freigesetzt; H_2O_2 entfärbt unter O_2 -Entw.; NH_4OH zers. unter Gasentw. u. Bldg. einer gelblichen Lsg.; Lsg. von Benzidin in 50%ig. Essigsäure oxydiert sich wahrscheinlich zu Benzidinblau; Lsg. von Diphenylamin in konz. H_2SO_4 oxydiert sich unter Blaufärbung; SbCl_5 -Lsg. gibt mit Rhodamin B nachweisbares SbCl_5 ; Methylalkohol entfärbt augenblicklich, A. erst nach längerer Zeit. — Auf ähnliche Weise wurde $(\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2)_2\text{Co}$ in Form schwarzvioletter Kristalle hergestellt, während bei den Ni- u. Cu-Salzen der Picolinsäure die Oxydation zur höheren Wertigkeitsstufe nicht gelang. (Chem. Listy Vědu Průmysl 40. 211—13. 10/9. 1946. Brünn, Masaryk-Univ., Inst. für analyt. Chemie.) GEDSCHOLD. 359

C. Mineralogische und geologische Chemie.

W. B. Williams, *Bauxit in Tasmanien*. Die in Tasmanien an einigen Fundorten vorkommenden Bauxite haben einen niedrigen Fe-Gehalt, SiO_2 liegt zwischen 1,6 u. 7,6%, TiO_2 durchschnittlich bei 2,17%. Die Lager werden abgebaut, ihre Vorräte schätzt man insgesamt auf wenige Mill. Tonnen. (Bull. Imp. Inst. 41. 196—200. Juli/Sept. 1943.) ZEDLITZ. 380

D. R. Dickinson, *Natur und Ursprung der tasmanischen Bauxite*. Die tasman. Bauxite, die bisher noch nicht eingehend petrograph. untersucht wurden, sollen aus vulkan. Tuffen durch Zersetzung entstanden sein; die Lager werden von dünnen Limonitbändern durchzogen. Gelegentlich finden sich noch gut erhaltene Feldspatkristalle oder Basaltbruchstücke in ihnen vor. (Bull. Imp. Inst. 41. 200—03. Juli/Sept. 1943.) ZEDLITZ. 380

T. Deans, *Die mineralischen Rohstoffe von Nord-Rhodesien*. Inhaltlich ident. mit der C. 1943. II. 1264 referierten Arbeit. (Bull. Imp. Inst. 40. 295—306. Okt./Dez. 1942.) GEHLEN-KELLER. 380

Margit Herrmann und Mária Rapszky-Hanák, *Pyroxenandesit nordöstlich von Ditró*. Beschreibung eines olivinhaltigen *Hypersthen-Augit-Andesit*. Als Gemengeteile wurden *Andesin-Labrador*, *Sanidin*, *Diopsid-Augit*, *Hypersthen*, wenig *Olivin* u. *Magnetit* festgestellt. Sekundärprodd. sind *Epidot* u. *Serpentin*. Analysendaten werden mitgeteilt. Das Gestein entspricht einem normaldiorit. Magma nach NIGGLI. (Mat. Termesztudományi Értesítő, Magyar Tud. Akad. III. Osztályának Folyóirata [Math. naturwiss. Anz. ung. Akad. Wiss.] 62. 609—17. 1943. Budapest, Naturwiss. Landesmuseum, Mineral- u. Gesteinsammlung.) STAHL. 385

C. S. Piggot und Wm. D. Urry, *Radioaktivität von Ozeansedimenten*. 3. Mitt. *Radioaktivität in Ozeanwasser und Bodensedimenten*. (2. vgl. J. Washington Acad. Sci. 29. [1939] 405). Vff. diskutieren an Hand der Literatur die Messungen des Ra-Geh. in Ozeanwasser u. Sedimentgesteinen. (Amer. J. Sci. 239. 81—91. Febr. 1941. Washington, D. C., Carnegie Inst. of Washington, Geophys. Labor.) GOTTFRIED. 395

C. S. Piggot und Wm. D. Urry, *Radioaktivität von Ozeansedimenten*. 4. Mitt. *Der Radiumgehalt von Sedimenten der Cayman-Rinne*. (3. vgl. vorst. Ref.) Der Ra-Geh. des Globigerinenschlammes von drei Sedimentproben aus 190 cm tiefen Bohrungen in 4650

u. 4900 m wächst zunächst mit der Tiefe im Bohrkern stark an, erreicht ein Maximum bei ca. 20 cm u. fällt dann mit zunehmender Tiefe langsam ab. Diese Verteilung deutet Vff. durch Entstehung u. Zerfall der radioakt. Elemente Ra, Jo, U in nicht im Gleichgewicht befindlichen Systemen, was im einzelnen näher erläutert wird. (Amer. J. Sci. 240. 1—12. Jan. 1942.)

GOTTFRIED. 395

Wm. D. Urry und C. S. Piggot, *Radioaktivität von Ozeansedimenten*. 5. Mitt. *Konzentration der Radioelemente und ihre Bedeutung im Roten Ton*. (4. vgl. vorst. Ref.) Die Beziehungen zwischen den Radioelementen U, Io u. Ra im Roten Tiefsediment sind denen in den ozean. Kalksedimenten ähnlich. Der Rote Ton wurde neuerdings in einer Probe von 246 cm untersucht. Er unterscheidet sich von den Kalksedimenten durch ein sehr schnelles Absinken des Radiumgehaltes unmittelbar unter dem Meeresboden, wodurch das Gleichgewicht zwischen den drei Radioelementen im unteren Viertel der Bodenprobe erreicht wird. Das besagt, daß die Sedimentation viel langsamer vor sich gegangen ist als bei den Kalksedimenten. Der Ra-Geh. beim Gleichgewicht ist bei der Probe nur ein Siebtel des Ra-Geh. am Meeresboden. Es handelt sich bei diesen hohen Gehalten an Ra u. Io nur um Übergangerscheinungen während der Sedimentation im Roten Ton, deren Gründe noch unbekannt sind. (Amer. J. Sci. 240. 93—103. Febr. 1942.)

HILLER. 395

D. Organische Chemie.

D₁. Allgemeine und theoretische organische Chemie.

Takehiko Simanouti, *Die Normalschwingungen vielatomiger Moleküle*. 1. Mitt. *Die allgemeine Behandlung der Normalschwingungen der Moleküle von Methanabkömmlingen*. Kurzer Bericht über eine Meth. zur Behandlung der Schwingungsspektren von Moll. der Art CX_3Y , CX_2Y_2 , CXY_3 u. CY_4 mit Hilfe des UREY-BRADLEY-Feldes. Eine Potentialfunktion eines $CX_1X_{II}X_{III}X_{IV}$ -Mol. wird entwickelt, mit deren Hilfe für den Fall symm. Moll. eine vereinfachte Interpretation der Kraftkonstanten möglich ist. (Sci. Pap. Inst. phys. chem. Res. [Tokyo] 40. Nr. 1101—04. Bull. Inst. phys. chem. Res. [Abstr.] 21. 43—44. Aug. 1942. [Orig.: engl.]

RUDOLPH. D 118

M. Q. Doja, *Die Sensibilisationsspektren einiger vom α -Picolin abgeleiteter Cyaninfarbstoffe*. Ilford-Platten wurden (3 Min.) in Lsgg. des Chlor-(I), Brom-(II) u. Jodmethylats (III) des 2-p-Dimethylaminostyrylpyridins (1 : 50000 in A.) sensibilisiert. I erweitert den Empfindlichkeitsbereich nur gering nach dem Violetten u. erhöht die Gesamttemperatur Empfindlichkeit etwas; II bzw. III erweitert die Empfindlichkeit im Violetten u. im Grün gelben bis 560 bzw. 570 μ . (J. Indian chem. Soc. 18. 281—82. Mai 1941. Patna, Science Coll.)

RUDOLPH. D 118

A. M. Zarem, *Die Explosion von Äther-Luftgemischen durch elektrische Funken*. Beim Durchgang von Funken zwischen kugel- u. punktförmigen Elektroden durch ein brennbares Äther-Luftgemisch wurde gefunden, daß die zur Entzündung notwendige Energie mit zunehmendem Funkenpotential abnahm. Bei 4000 V brachte ein nichtoscillierender Funkenstrom von 400 Mikroamp. das Gemisch zur Explosion; bei 2000 V mußte der Funkenstrom von der Größenordnung von Ampère sein. Von Einfl. auf die Minimalenergie war die Form der Elektroden. Bei Verwendung einer Koronaentladung mit Spannungen bis 35000 V trat keine Explosion ein. (Physic. Rev. [2] 65. 153. 1/15. 2. 1944. California Inst. of Technology.)

GOTTFRIED. D 131

S. R. Phadke, S. D. Gokhale, N. L. Phalnikar und B. V. Bhide, *Dipolmomente aus Dielektrizitätskonstanten von Flüssigkeiten*. 1. Mitt. Da die Best. von mol. Dipolmomenten nach der Meth. der verd. Lsgg. zu umständlich erscheint, prüfen Vff. ein bereits früher angewandtes Verf., bei dem auf Grund einer von ONSAGER angegebenen Gleichung allein aus der Kenntnis des Brechungsindex, der DK. u. der DD. der unverd. Fl. die Dipolmomente errechnet werden. Sie finden bei Estern, wie Methyl-, Äthyl-, Butyl-, Isoamylacetat, Äthylstearat, Malonsäure-, Bernsteinsäure-, Glutarsäure-, Azelainsäure- u. Sebaccinsäureäthylester, Essigsäure- β -äthoxyäthylester, Stearinsäure- β -methoxyäthylester, Benzoesäuremethyl- u. -äthylester sowie Zimtsäureäthylester, u. Äthern, wie Anisol, p-Bromanisol, Phenetol, Diphenyl- u. Diamyläther, sowie dem Acetaldehyd, Aceton, o- u. p-Nitranilin u. m-Chlornitrobenzol gute Übereinstimmung der so gewonnenen Werte mit den nach der Meth. der verd. Lsgg. bestimmten. Dagegen treten bei Ketonen, wie Acetophenon, Benzophenon u. Methyläthylketon größere Abweichungen auf. (J. Indian chem. Soc. 22. 235—38. Aug. 1945. Poona, Sir Parashurambhau College, Maharaja Pratapsinh Chem. Labor.)

K. L. WOLF. D 132

R. Phadke, N. L. Phalnikar und B. V. Bhide, *Dipolmomente aus Dielektrizitätskonstanten von Flüssigkeiten*. 2. Mitt. (1. vgl. vorst. Ref.) Im Anschluß an Vorst. werden nach

dem gleichen Verf. die Dipolmomente von solchen Stoffen bestimmt, die zur Assoziation neigen, wie W. u. Alkohole (*Methyl-, Äthyl-, n-Propyl-, n-Butyl-, Isobutyl- u. n-Octylalkohol; Äthyl-, Propyl- u. Trimethylenglykol, Äthylenglykolmonomethyläther u. monoacetat; Cyclohexanol, o-, m- u. p-Methylcyclohexanol; o- u. m-Kresol; Methylheptanol*). Bei diesen Stoffen bewährt sich, soweit sie zwischenmol. Assoziation zeigen, das Verf. nicht. Dagegen werden brauchbare Resultate dann erhalten, wenn die zwischenmol. Assoziation der Verb. (*tert.-Butyl- u. tert.-Amylalkohol*) ster. behindert wird, oder eine durch stark elektronegative Substituenten oder durch Chelatbildg. bedingte intramol. Assoziation der Verb. (*o-, p-Chlorphenol, o-Nitrophenol, Salicylaldehyd, Salicylsäuremethyl- u. -äthyl-ester*) vorliegt. (J. Indian chem. Soc. 22. 239—42. Aug. 1945.) K. L. WOLF. D 132

Arthur A. Maryott und S. F. Acree, Dipolmoment und Struktur von Trioxan. Das Dipolmoment μ von Trioxan (I; α -Trioxymethylen, F. 61°) wurde in Bzl. als Lösungsm. bei 30° bestimmt zu 2,18. Da I in den beiden Strukturen der Sessel- u. der Wannenform mit den berechneten μ -Werten 2,3 bzw. 0,6 vorkommen kann, schließen Vff. aus dem gemessenen μ -Wert, daß I hauptsächlich in der Sesselform vorkommt, gegebenenfalls im Gleichgewicht mit einer geringen Menge der Wannenform. (J. Res. nat. Bur. Standards 33. 71—74. Juli 1944.) FUCHS. D 132

Yoshinobu Kakiuchi, Die Kristallstruktur und die elektrischen Eigenschaften langkettiger Verbindungen. I. Mitt. Vff. untersuchte genauer die bereits bekannte Beobachtung, daß gewisse langkettige Verb. u. ihre Gemische, die sich in einem elektr. Feld aus ihren Schmelzen verfestigen, nach erneuter Erwärmung eine beträchtliche elektr. Ladung freigeben. Experimentell wurde derart vorgegangen, daß die zu untersuchende Substanz zwischen den Elektroden eines zylindr. Kondensators bis über den F. erhitzt u. dann in einem elektr. Feld von ca. 10000 V pro cm auf Zimmertemp. abgekühlt wurde. Nach vollkommener Erstarrung der Probe wurde das Feld entfernt u. der Kondensator durch ein Xylol-Alkohol-Gemisch von geeignetem Widerstand kurz geschlossen; hierauf wurde die Potentialdifferenz zwischen den zwei Enden des Widerstands, die proportional dem Entladungsstrom ist, gemessen. Gleich nach Abschalten des Feldes floß ein starker Strom durch den geschlossenen Stromkreis, verschwand aber bald vollständig. Wurde hierauf der Kondensator langsam durch einen Heizdraht erwärmt, dann wurde bei einigen Substanzen ein Stromdurchgang beobachtet. Graph. wurde die Zeit vom Beginn des Erwärmens an gegen den beobachteten Strom aufgetragen. Untersucht wurden die folgenden Substanzen: *Hentriakontan (I), Trikosan (II), Stearinsäure (III), Elaidinsäure, Cerotinsäure (IV), Abietinsäure, Cetylalkohol (V), Melissylalkohol, Cholesterin, Carnauba-Wachs (VI), Cetyljodid u. Palmitinsäureamid*. Es wurde beobachtet, daß reine Paraffine, Säuren u. Ester keinen Strom erzeugen, daß aber Alkohole, Halogenide u. Amide ein deutliches Maximum in der Zeit/Strom-Kurve zeigen. Säure-Paraffin- u. Säure-Ester-Gemische sowie Alkohol-Ester-Gemische lassen auch Entladungsströme erkennen. — Bei der röntgenograph. Unters. von im elektr. Feld verfestigten Substanzen erhält man Faserdiagramme in zwei verschied. Arten: in jedem Fall treten zwei Interferenzsegmente auf, in dem ersten Fall (Typus B) treten die beiden Segmente in Richtung des Feldes auf, in dem zweiten Fall (Typus A) liegt der innere Ring in Richtung des Feldes, der äußere senkrecht zur Richtung des Feldes. Die Diagramme von III, IV, V u. VI sind vom Typus A, während die von I u. II vom Typus B sind. Im Falle des Typus A liegen die Basisebenen der Verb. parallel zum elektr. Feld, die a-Achse u. die Ketten senkrecht zum Feld. Bei dem Typus B sind die Ketten auch senkrecht, die a-Achse parallel zum elektr. Feld. Die Gründe für das Auftreten der Entladungsströme werden besprochen. (Sci. Pap. Inst. phys. chem. Res. [Tokyo] 40. Nr. 1119/1120. 189—200. Jan. 1943. [Orig.: engl.]) GOTTFRIED. D 135

Mahan Singh und Tilak Raj Datt, Magnetische Untersuchung von phototropen Verbindungen. Magnetische Suszeptibilitäten von p-Dimethylamino- und p-Diäthylaminophenyl-pinocampfer. Vff. untersuchten die magnet. Suszeptibilität von *p-Dimethylamino-(I) u. p-Diäthylaminophenylpinocampfer (II)* in Abhängigkeit von der Zeit der Lichtbestrahlung. I ist im Dunkeln diamagnet., wandelt sich aber in Abhängigkeit von der Zeit der Bestrahlung in eine paramagnet. Substanz um; die Größe der Suszeptibilität ist abhängig von der Zeit der Bestrahlung und der Form der Probe (ob fest, pulverförmig oder in C_6H_6 gelöst). Wieder ins Dunkle gebracht, wird nach 3 Tagen der ursprüngliche Wert fast wieder gefunden. II zeigt den gleichen Effekt, wobei sich auch seine Farbe ändert. Die Versuchsergebnisse werden durch die Bldg. freier Radikale erklärt. (J. Indian chem. Soc. 19. 130 bis 134. März 1942. Lahore, Government College, Dep. of Chem.) v. HARLEM. D 137

Paul K. Smith, Alice T. Gorham und Elizabeth R. B. Smith, Thermodynamische Eigenschaften von Lösungen von Aminosäuren und verwandten Verbindungen. 7. Mitt. Die Ionisation von einigen Oxyaminosäuren und Prolin in wäßrigen Lösungen bei 1 bis 50 Grad. (6. Mitt. vgl. C. 1941. I. 2927.) Vff. untersuchten die Löslichkeit folgender Aminosäuren

in (1000 cm³) Wasser: *dl*-Serin: 51,5 g; *dl*-Threonin: 201,4 g; *dl*-Allothreonin: 127 g; *l*-Oxyprolin: 378,8 g u. *l*-Prolin: 145,5 g. Sie bestimmten innerhalb eines Temperaturbereiches von 1—50° deren thermodynam. Ionisationskonstanten aus der elektromotor. Kraft unter Verwendung bestimmter Zellen u. Elektroden (vgl. J. biol. Chem. 122. [1937.] 109). (J. biol. Chemistry 144. 737—45. Aug. 1942. New Haven, Yale Univ., School of Med., Labor. of Physiol. and Pharmac.) V. PECHMANN. D 139

Carl S. Vestling und Donald T. Warner, *Die isoelektrischen Punkte von Threonin und einiger verwandter Verbindungen*. Durch elektrometr. Titration bei 25° u. einer Ionenstärke von 0,1 bestimmten Vff. die scheinbaren Dissoziationskonstanten (pK) u. den isoelektr. Punkt (pI) von Threonin (I) u. einiger seiner Derivate: I: pK₁ = 2,17, pK₂ = 9,00; pI = 5,59. — *dl*-Allothreonin: pK₁ = 2,11; pK₂ = 9,01; pI = 5,56. — *dl*-O-Methylthreonin: pK₁ = 2,02; pK₂ = 9,00; pI = 5,51. — *dl*-O-Methylallothreonin: pK₁ = 1,92; pK₂ = 8,90; pI = 5,41. — *dl*-α-Amino-n-buttersäure: pK₁ = 2,27; pK₂ = 9,68; pI = 5,98. Diese Werte werden mit denen einiger anderer Aminosäuren verglichen. (J. biol. Chemistry 144. 687—90. Aug. 1942. Urbana, Univ. of Illinois, Noyes Labor. of Chemistry.) V. PECHMANN. D 139

Katherine O. Smart und Osborne R. Quayle, *Eine Untersuchung von organischen Parachoren*. 8. Mitt. *Eine zusätzliche Serie von tertiären Chloriden*. (7. vgl. C. 1946. I. 898.) Bei drei verschied. Temp. wurden die Brechungsindices, die DD., die Oberflächenspannungen u. die Parachore von folgenden Verbb. gemessen: Methyläthylbutylchlormethan (I), Methylpropylbutylchlormethan (II), Methyläthylchlormethan (III), Dimethylamylchlormethan (IV), Methyläthylamylchlormethan (V), Methylpropylamylchlormethan (VI), Äthylbutylamylchlormethan (VII), Propylbutylamylchlormethan (VIII) u. Dibutylamylchlormethan (IX). Im folgenden sind die Brechungsindices für die D-Linie, die DD., die Oberflächenspannungen u. Parachorwerte (alle für 25°) zusammengestellt: I: 1,4293; 0,8722; 23,38; 382,6. II: 1,4338; 0,8719; 26,00; 421,3. III: 1,4363; 0,8678; 26,26; 461,0. IV: 1,4240; 0,8552; 24,54; 386,8. V: 1,4330; 0,8702; 26,03; 422,3. VI: 1,4369; 0,8698; 26,54; 461,2. VII: 1,4442; 0,8721; 27,19; 537,2. VIII: 1,4428; 0,8583; 27,02; 580,9. IX: 1,4468; 0,8675; 27,48; 613,7. Die Übereinstimmung zwischen berechneten u. experimentellen Parachorwerten ist gut. Es wird eine Tabelle angegeben, mit deren Hilfe der Parachor jedes tert. Chlorids mit n. Alkylgruppen berechnet werden kann. (J. Amer. chem. Soc. 67. 21—23. Jan. 1945. Emory Univ., Georgia, Chem. Dep.) GOTTFRIED. D 148

Wm. F. Seyer und Clarence W. Mann, *Die Dampfdrucke von cis- und trans-Dekahydronaphthalin*. Es wurden die Dampfdrucke von *cis*- u. *trans*-Dekahydronaphthalin in dem Temperaturbereich von -30° bis +223° C gemessen. Die Versuchsergebnisse sind tabellar. u. graph. wiedergegeben. Die nach HUGEN u. WATSON berechneten krit. Temp. sind 417,5° für die *cis*-Form u. 398,2° für die *trans*-Form. Außerdem werden die molaren latenten Wärmen u. die TROUTONsche Konstante nach den Gleichungen von CLAUSIUS-CLAPEYRON bzw. KISTIAKOWSKY berechnet. Die nach der ersten Gleichung berechneten mol. latenten Wärmen sind für die *trans*-Form 9960, für die *cis*-Form 10210, die entsprechenden TROUTONschen Konstanten 21,7 bzw. 21,8. (J. Amer. chem. Soc. 67. 328 bis 329. Febr. 1945. Vancouver, B. C., Canada, Univ. of British Columbia, Chem. Dep.) GOTTFRIED. D 150

San-ichiro Mizushima, Yonezo Morino und Ryoiti Fujisiro, *Bemerkung zur Untersuchung des Cyclohexan-Methylcyclopentan-Gleichgewichtes mit Hilfe des Raman-Effektes*. Es wird die Entropiedifferenz zwischen beiden Substanzen unter gleichem Druck bei 25° bestimmt. Sie beträgt 7,5 Einheiten bei Benutzung der Reaktionswärme u. Änderung der freien Energie bei 25°, u. 6,2 Einheiten, wenn man die Temperaturabhängigkeit der freien Energie zur Berechnung benutzt. Der Fehler in dieser Rechnung ist durch die Ungenauigkeit des Wertes für die Verdampfungswärme des Methylcyclopentans bedingt, die nicht genau bekannt ist. (Sci. Pap. Inst. phys. chem. Res. [Tokyo] 41. Nr. 1054. 76—77. Okt. 1941. [Orig.: engl.] Komagome, Hongo.) W. KAUFMANN. D 154

Edward J. Prosen und Frederick D. Rossini, *Bildungs- und Verbrennungswärmen von 1.3-Butadien und Styrol*. Unter Benutzung der neuesten Werte für die Hydrierungswärme von 1.3-Butadien zu n-Butan bei 25° sowie der Bildungswärme von n-Butan aus reinen Elementen wurde als Bildungswärme von gasförmigem 1.3-Butadien (I) bei 25° $\Delta H^{\circ}_{298,16} = 26,748 \pm 0,233$ kcal/Mol erhalten; der entsprechende Wert für fl. I ist $\Delta H^{\circ}_{298,16} = 21,629 \pm 0,234$ kcal/Mol. Die Verbrennungswärmen von gasförmigem u. fl. I sind $\Delta H^{\circ}_{298,16} = 607,907 \pm 0,275$ kcal/Mol bzw. $\Delta H^{\circ}_{298,16} = -602,788 \pm 0,226$ kcal/Mol. — Die Verbrennungswärme von fl. bzw. gasförmigem Styrol (II) beträgt $\Delta H^{\circ} = -1050,40 \pm 0,20$ kcal/Mol bzw. $\Delta H^{\circ}_{298,16} = -1060 \pm 0,22$ kcal/Mol. Die Bildungswärme von fl. u. gasförmigem II ist $35106 \pm 0,243$ kcal/Mol u. $\Delta H^{\circ}_{298,16} = 24716 \pm 0,221$ kcal/Mol. (J. Res. nat. Bur. Standards 34. 59—63. Jan. 1945. Washington.) GOTTFRIED. D 155

Edward J. Prosen, Roger Gilmont und Frederick D. Rossini, *Verbrennungswärmen von Benzol, Toluol, Äthylbenzol, o-Xylol, m-Xylol, p-Xylol, n-Propylbenzol und Styrol*. Calorimetrisch wurden die Verbrennungswärmen von Benzol, Toluol, Äthylbenzol, o-, m-, p-Xylol, n-Propylbenzol u. Styrol gemessen. Bei 25° u. konstantem Druck ergaben sich in der vorigen Reihenfolge die folgenden Werte: 780,98 \pm 0,10 (kcal/Mol); 934,50 \pm 0,12; 1091,03 \pm 0,17; 1088,16 \pm 0,24; 1087,92 \pm 0,15; 1088,16 \pm 0,22; 1247,19 \pm 0,16 u. 1050,40 \pm 0,20. (J. Res. nat. Bur. Standards 34. 65—71. Jan. 1945. Washington.)

GOTTFRIED. D 155

I. Prigogine, *Über die Änderung der azeotropen Temperatur unter dem Einfluß des Drucks*. Vf. leitet die Gleichung $\log p = -La/RT + C^te$ ab, die eine Beziehung zwischen dem Druck u. der azeotropen Temp. herstellt. u. in der La die latente Wärme der azeotropen Verdampfung u. C^te eine von p u. T unabhängige Konstante bedeuten. An Hand der Systeme A.—W. (I), A.—Äthylacetat (II) u. A.— CCl_4 (III) wird die Gültigkeit der Formel nachgewiesen. La ist für I \sim 10000, für II \sim 8700 u. für III \sim 8100 cal/Mol. (Bull. Soc. chim. Belgique 52. 95—99. Juli 1943. Brüssel, Centre de Recherche „La Chimie mathématique“.)

GOTTFRIED. D 155

Wilfred Gallay und Ira E. Puddington, *Verseifung bei niedriger Temperatur in wasserfreien Systemen*. Durch Vermahlen in einer Kolloid- oder Kugelmühle in Mineralöl fein verteiltes NaOH wird zur Verseifung von Fettsäuren u. Fetten, die in Mineralölen gelöst sind, benutzt. Bei 60° geht die Verseifung rasch zu Ende. Es werden die Eigg. der so in situ dargestellten Seifensuspensionen besprochen. Für die Viscosität der erhaltenen Suspensionen ist der Sättigungsgrad der Fettsäuren oder Fette wichtig. Auch Fettsäuren mit niedrigem Mol.-Gew. bis herab zur Essigsäure lassen sich nach diesem Verf. verseifen. Von den verschied. Fetten wird nur Hammeltalg bei niedrigerer Temp. (60°) völlig verseift. Auch in Mineralölen feinverteiltes $Ca(OH)_2$ ermöglicht eine vollständige Verseifung der in Mineralölen gelösten Fettsäuren bei 50° sowie von Hammeltalg bei etwas höherer Temperatur. Auch der Einfl. einer Doppelbindung u. die Verwendung anderer Fette wird besprochen. Geringe Mengen W. begünstigen die Verseifung. Nach dem gleichen Verf. werden noch folgende Metallseifen hergestellt, die sich durch hohes Wasserabweisungsvermögen auszeichnen: Al, Mg, Ba, Pb u. Li. (Canad. J. Res., Sect. B 22. 76—89. Mai 1944.)

HENTSCHEL. D 161

Wilfred Gallay und Ira E. Puddington, *Rekristallisation von Natriumseifen in Mineralölen*. (Vgl. vorst. Ref.) Es wird der Einfl. folgender Faktoren auf die Rekristallisation der in Mineralölen dispergierten Na-Seifen geprüft: die Abkühlungsgeschwindigkeit, der Säure- bzw. Alkaligeh. der Seife, die Konz. der Seife, das Vorliegen einer Doppelbindung in der Fettsäure, die Polarität (Viscositätsindex) des Öls, die Wrkg. von Zusatzstoffen, namentlich von Glycerin, u. die äußeren Scherkräfte. Ein nichtpolares Mineralöl wirkt wie ein inertes Verdünnungsmittel, u. die Rekristallisation erfolgt im wesentlichen wie aus einer heißen Seifenschmelze. Die Ggw. polarer Verb. führt in einigen Lösungsmitteln zu mesomorphen Zuständen (ein- u. zweidimensionales Schmelzen), u. der Einfl. einer schwachen Scherbeanspruchung, der mit einer bes. Rührapp. geprüft wird, auf die Form der rekristallisierten Seife ist maßgeblich. Die Darst. eines Seifenschmiermittels ist im wesentlichen ein Rekristallisationsvorgang der Seife (Übergang von hartem Gel zur Fasertextur), wobei sich die Eigg. der Schmiere weitgehend durch geeignete Maßnahmen während der Rekristallisation abändern lassen. (Canad. J. Res., Sect. B 22. 90—102. Mai 1944.)

HENTSCHEL. D 161

Koichi Sato und Bunichi Tamamushi, *Über die Thixotropie und Rheoptexie von Paraffin-Suspensionen*. Bei Suspensionen von Paraffin in A.—Bzl. wurde bei gewissen Mengenverhältnissen sowohl thixotropes als auch rheopt. Verh. beobachtet. Suspensionen von Paraffin in reinem A. zeigten erst bei größeren Konz. Thixotropie. Diese Erscheinungen sind nach Ansicht der Vf. auf bei bestimmten Orientierungen wirkende, starke VAN DER WAALSsche Anziehungskräfte zurückzuführen. (Bull. chem. Soc. Japan 17. 38—41. Jan. 1942. [Orig.: dtsh.] Itabashiku, Tokyo, Musashi Hochschule, Nedzu Chem. Labor.)

KLAFFKE. D 163

C. C. Addison, *Eigenschaften frisch gebildeter Oberflächen*. 4. Mitt. *Der Einfluß der Kettenlänge und der Struktur auf die statischen und dynamischen Oberflächenspannungen wässriger alkoholischer Lösungen*. (3. vgl. C. 1946. I. 720.) Das in früherer Mitt. beschriebene Verf. mit dem schwingenden Flüssigkeitsstrahl wird zur Messung der stat. u. dynam. Oberflächenspannung wss. Lsgg. der aliph. Alkohole mit 1—8 C-Atomen verwendet. Aus den bei hohen Konz. gemessenen stat. Oberflächenspannungen lassen sich die Konstanten von SZYSZKOWSKI, aus den stat. Oberflächenspannungen bei großen Verdünnungen die Adsorptionsarbeiten berechnen. Es werden die dynam. Oberflächenspannungen für wss. Lsgg. von n-Amyl-, n-Hexyl-, n-Heptyl u. n-Octylalkohol bei verschied. Alterung der

Oberfläche aufgenommen. Dabei zeigt sich, daß die Wanderungsgeschwindigkeit der gelösten Moll. vom Innern der Fl. an die Oberfläche mit steigender Kettenlänge zunimmt. Eine Verzweigung der C-Kette — wie beim *Isoamylalkohol* oder *tert.-Hexylalkohol* — oder eine veränderte Stellung der OH-Gruppe wie beim *sek.-Octylalkohol* scheint die Wanderungsgeschwindigkeit zu verändern, wahrscheinlich infolge der veränderten Lage der hydrophilen u. hydrophoben Gruppen. Als Reinheitskriterien für die benutzten Alkohole werden die gemeinsamen Werte für D., Kp. u. Brechungsindex benutzt. (J. chem. Soc. [London] 1945. 98—106. Jan./April. Preston, Techn. College.) HENTSCHEL. D 166

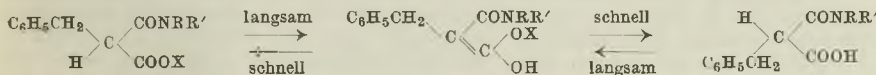
Hugh Griffiths, *Adsorption aus der Dampfphase*. Allg. Ausführungen zur techn. Adsorption organ. Dämpfe durch Aktivkohle. Zur theoret. Behandlung ist die Annahme einer Capillarkondensation brauchbar, wobei aber die Gleichung von KELVIN zu erheblichen Abweichungen führt. Vf. versucht die Verhältnisse auf Grund gaskinet. Vorstellungen zu erklären. (Trans. Instn. chem. Engr. 24. XIV—XXI. 1946.)

HENTSCHEL. D 176

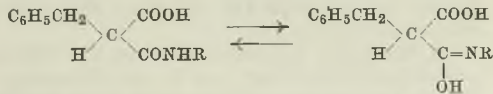
A. Gosselin, *Die Einheit der chemischen Bindung*. Für die wichtigsten Bindungen u. Atome in organ. Verb. gibt Vf. die Werte für die Bindungswärmen bzw. die Trennungswärmen der Atome an, berechnet nach früher beschriebener Meth. (Bull. Soc. chim. 53. [1933.] 4) unter Benutzung von Spektraldaten, Gleichgewichtswerten u. thermochem. Größen. Die absoluten Werte sind ganze Vielfache von 8 kcal; Verb. mit Bindungswärmen < 8 kcal existieren nicht; bei < 48 kcal beziehen sich die Werte auf die Bindungen von Zentralatomen an bestimmte Gruppen, > 48 kcal auf Bindungen zwischen einzelnen Atomen; bes. große Werte finden sich bei X-O-Bindungen. Ausgehend vom *Acetylen*, leitet Vf. weiterhin Werte für Bindungs- u. Hydrierungswärme von *Bzl.*, seinen *Hydrierungsprod.*, *Naphthalin*, *Anthracen* u. *Cumarin*, *Indol*, *Carbazol*, *Inden*, *Fluoren* u. *Cyclopentadien* ab. Auch hier lassen sich die Werte auf Grundkonstanten zurückführen, die mit der Einheit 8 kcal in Beziehung stehen. Ebenso findet sich diese Einheit beim Homologieeffekt auf die Bildungswärme der aliph. Dicarbonsäuren u. bei den Wärmewerten polarer Bindungen. Analogien bestehen zwischen dem Gang der Bindungswärmen u. dem der Ionisationspotentiale. (Bull. Soc. chim. France, Mém. [5] 12. 61—67. Jan.-März 1945.)

KRESZE. D 182

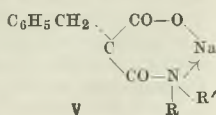
Edna M. Davidson und E. E. Turner, *Asymmetrische Umlagerungen mit Benzylmalonanilsäuren*. Vff. haben *Benzylmalonanilsäure* (I), *Benzylmalon-o-toluidinsäure* (II), *Benzylmalonpiperidinsäure* (III) u. *Benzylmalonäthylanilsäure* (IV) dargestellt u. die asymm. Umlagerungen der Alkaloidsalze von I, II u. III untersucht. Infolge der Tautomerie treten



bei dem Brucinsalz von dl- I in alkoh. Lsg. (zu 83% fällt das Salz von l-I aus), bei den Cinchonidinsalzen von I in Aceton (\rightarrow 90% Salz von d-I) u. von II (83% Salz von d-II) in warmer Acetonlsg. asymm. Umlagerungen zweiter Ordnung auf. Umlagerungen erster Ordnung wurden nicht beobachtet, nach den von den Vff. angenommenen Geschwindigkeitsverhältnissen bei den Übergängen zwischen den tautomeren Formen ist dies verständlich, da so kein Gleichgewicht zwischen den akt. Salzen bestehen kann. Dagegen ist bei den oben genannten 3 Salzen der akt. Säuren in Chlf. Mutarotation vorhanden, die einer partiellen Racemisierung entspricht u. nach erster Ordnung vor sich geht. Freie akt. I zeigt in alkoh. Lsg. bei Zimmertemp. keine, freie II nur langsame Racemisierung (Halbwertszeit 381 Min. bei 18,3°). Bei Titration von II in alkoh. Lsg. mit alkoh. NaOH oder KOH erfolgt Racemisierung, die bei Zusatz äquimol. Mengen vollständig ist. Eine Erklärung hierfür geben Vff. nicht. — Bei III, wo die in I u. II auch mögliche Tautomerie unterbunden ist, erfolgt beim Cinchonidinsalz in Aceton oder A. keine asymm. Umlagerung, hier ist das partiellracem. Monohydrat des Salzes die am schwersten lösl. Form. —



Vf. diskutieren für die Na-Salze von I, II u. III wegen der Schwerlöslichkeit in W. die cycl. Konfiguration V, für die freien Säuren halten sie die offenen Formen ohne Wasserstoffbindung für wahrscheinlicher. Für die Pyridin- u. Piperidinsalze von II sind beide Formen möglich, für die cycl. Anordnung spricht ihre Racemisierung in Chlf., Äthylacetat, A. u. CH₃CN. Bemerkenswert ist, daß das Pyridinsalz von d-II in Chlf. nach links dreht, in den 3 übrigen Lösungsm. nach rechts, u. daß ferner ein Zusatz von 0—1 Äquivalent Pyridin zu einer alkoh.



Lsg. von d-II keine Drehungsänderung hervorruft. Mit Piperidin erfolgt schon bei 0,5 Mol Zusatz vollkommene Racemisierung, $(C_2H_5)_4NCl$ ist wirkungslos.

Versuche: dl-Benzylmalonanilsäure (dl-I), F. 180°, nach der Meth. von CHATTAWAY (J. chem. Soc. 97. [1910.] 940) neben 60% Benzylmalondianilid, Nadeln aus A., F. 218°. Na-Salz von dl-I, $C_{16}H_{14}O_3NNa \cdot 2H_2O$, aus W., F. 220° (Zers.). Brucinsalz von l-I, $C_{39}H_{41}O_7N_3 \cdot H_2O$, aus der dl-Säure u. Brucin, Nadeln aus A., F. 128° (Zers.), daraus l-I, $[\alpha]^{14}_{5461} 13,73^\circ$ (A.). Cinchonidinsalz von d-I, $C_{35}H_{37}O_4N_3$, aus der dl-Säure u. Cinchonidin in Aceton, Nadeln, F. 165° (Zers.), daraus d-I, $[\alpha]^{14}_{5461} 9,52^\circ$ (A.). — dl-Benzylmalontoluidinsäure (dl-II), $C_{17}H_{17}O_3N$ aus Benzylmalonsäureäthylester u. o-Toluidin wie I, Nadeln aus A., F. 154° (Zers.), daneben Benzylmalonsäure-di-o-toluidid, $C_{24}H_{24}O_2N_2$, Nadeln aus A., F. 190°. Na-Salz von II, Nadeln aus W., F. 283° (Zers.). Cinchonidinsalz von d-II, $C_{36}H_{39}O_4N_3$, aus Aceton F. 156—157° (Zers.), daraus d-II, F. 155—156° (Zers.), $[\alpha]^{18}_{5461} 56,4^\circ$ (A.). — dl-Benzylmalonpiperidinsäure, (dl-III), $C_{15}H_{19}O_3N$, wie I, Prismen aus A., F. 135°, (Zers.). Ein Dipiperidid wird bei der Synth. nicht gebildet. Na-Salz von III, $C_{15}H_{19}O_3NNa \cdot H_2O$, Nadeln aus W., F. 260° (Zers.). Cinchonidinsalz von dl-III; $C_{34}H_{41}O_4N_3 \cdot H_2O$, aus Aceton, F. 161° (Zers.), keine Mutarotation. — Benzylcyanacetophenyläthylamid, $C_{18}H_{18}ON_2$, aus Cyanacetophenyläthylamid, Na-Alkoholat u. Benzylchlorid am Rückfluß, Nadeln aus A., F. 110—112°. — Benzylmalonäthylansäure (IV), $C_{19}H_{19}O_3N$, durch Verseifen der vorst. Verb. mit wss.-alkoh. KOH, aus CCl_4 u. Ligroin, F. 106—107° (Zers.). Na-Salz $\cdot 10 H_2O$, Platten aus A., F. 180° (Zers.), lösl. in Bzl., opt. akt. Brucin-, Strychnin-, Morphin-, Cinchonin-, Cinchonidin-, Chinin- oder Chinidinsalze konnten nicht erhalten werden. — Beim Vers., IV analog wie I durch Erhitzen von Benzylmalonsäureäthylester mit Äthylanilin darzustellen, bildete sich 2,4-Diketo-3-benzyl-1-äthyl-1,2,3,4-tetrahydrochinolin, $C_{18}H_{17}O_2N$, Platten aus A., F. 228—230°. Ebenso entstand 2,4-Diketo-3-benzyl-1-methyl-1,2,3,4-tetrahydrochinolin, $C_{17}H_{15}O_2N$, aus Methylalanin, Nadeln aus A., F. 218°. — Dagegen entstand aus Malonester u. Methylamin u. Verseifen der Fraktion Kp., 165° in n. Weise Malonmethylansäure, $C_{10}H_{11}O_3N$, Nadeln aus A., F. 120° (Zers.), zers. sich beim Erhitzen zu Acetophenylmethylamid, F. 101 bis 102°. — Mit Benzaldehyd gibt Cyanacetophenylmethylamid bei 0° in Ggw. von Piperidin α,γ -Dicyan- β -phenylglutarsäurediphenylmethylamid, $C_{27}H_{24}O_2N_4$, aus A. F. 180°, beim 15std. Kochen auf dem Wasserbad dagegen Benzylidencyanacetophenylmethylamid, $C_{27}H_{14}ON_2$, aus A. F. 92°. — Benzylidencyanessigsäure, Prismen aus Eisessig, F. 180° (Zers.). (J. chem. Soc. [London] 1945. 843—48. Dez. London, Univ., Bedford Coll.)

KRESZE. D 184

J. Toussaint, Kristallstruktur von p,p'-Dibromdiphenylsulfid $(BrC_6H_4)_2S$. 4,4'-Dibromdiphenylsulfid (I) wurde aus Ae. in glänzenden, bei $128^{1/2}_2$ schmelzenden monoklinen Blättchen erhalten. Die goniometr. Vermessung ergab das Verhältnis a : b = 1,34 u. $\beta = 95^\circ 51'$. Die opt. Unters. ergab für den Brechungsindex α [Richtung von a fast parallel (001)] für $\lambda = 578 m\mu$ 1,575, für β 1,75₅. Die röntgenograph. Unters. ergab die Elementarkörperdimensionen a = $8,02 \pm 0,04 \text{ \AA}$; b = $5,86 \pm 0,04 \text{ \AA}$; c = $24,81 \pm 0,04 \text{ \AA}$; $\beta = 96,5^\circ \pm 0,5^\circ$; a : b : c = 1,368 : 1 : 4,233. Raumgruppe ist $C_{2h}^2 - I 2/a$; Z = 4. Die Struktur wurde mittels PATTERSON-HARKER- u. FOURIER-Analysen aufgeklärt. Angaben sind nur die Parameter der Br- u. S-Atome, die gesamte Struktur wird in einem FOURIER-Diagramm wiedergegeben. Die Parameter der S-Atome sind $x = 0$; $y = 10,8/60$, $z = 1/2$, die der Br-Atome $x = -9,1/60$, $y = 10,8/60$, $z = 4,8/120$. Die durch die Atome Br—S—Br gebildete Ebene geht durch die zweizählige Achse u. bildet mit der c-Achse einen Winkel von 13°. Der Winkel Br—S—Br beträgt $109^{1/2}_2$, der Abstand SWBr ist gleich 6,51 Å. Der reguläre Benzolring bildet mit der Ebene Br—S—Br einen Winkel von $36^\circ \pm 1^\circ$. Es werden die folgenden interatomaren Abstände angegeben: Br—C₄ = $1,84 \pm 0,03 \text{ \AA}$; S—C₁ = $1,75 \pm 0,04 \text{ \AA}$; C₁—C₄ (Durchmesser des Benzolrings) = $2,91 \pm 0,08 \text{ \AA}$. Der kürzeste Abstand zweier C-Atome benachbarter Mol. beträgt 3,6 Å. (Bull. Soc. roy. Sci. Liège 13. 111—26. März 1944. Liège, Univ., Inst. de Phys., Labor. d'Applications des Rayons X.)

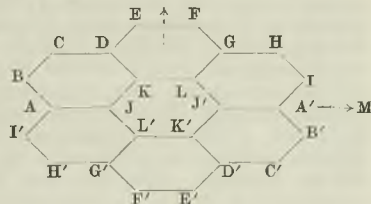
GOTTFRIED. D 195

J. Toussaint, Kristallstruktur von 2,2'-Dibromdiphenylsulfon, $(BrC_6H_4)_2SO_2$. 4,4'-Dibromdiphenylsulfon krist. aus A. oder Essigsäure in monoklinen, bei 170° schmelzenden Nadeln. Die goniometr. Vermessung stand in Übereinstimmung mit den Messungen von BRUGNATELLI. Die opt. Unters. ergab, daß die Ebene der opt. Achsen senkrecht zu (010) verläuft. Die spitze Bisektrix ist positiv u. bildet mit der c-Achse einen Winkel von 21° im spitzen Winkel der Achsen a u. c. Der Winkel der opt. Achsen 2 V beträgt $V = 28^\circ$. Für $\lambda = 578 m\mu$ wurden die folgenden Brechungsindices gemessen: $\alpha = 1,633$, $\beta = 1,673$, $\gamma = 1,817$. — Die röntgenograph. Unters. ergab die Elementarkörperdimensionen a = $12,32 \pm 0,03 \text{ \AA}$; b = $5,04 \pm 0,02 \text{ \AA}$; c = $20,75 \pm 0,03 \text{ \AA}$; a : b : c = 2,44 : 1 : 4,11. Raumgruppe ist $C_{2h}^2 - I 2/a$; Z = 4. Die Struktur wurde mittels PATTERSON-HARKER- u. FOURIER-Analysen aufgeklärt. Angegeben sind nur die Parameter der Br- u. S-Atome,

die Struktur des Mol. wird in einem FOURIER-Diagramm wiedergegeben. Die Parameter für die Br-Atome sind $x = 0,95/60$; $y = 1,8/60$; $z = 4,4/60$ u. für die S-Atome $x = 0$; $y = 1,5/60 - 10/60$; $z = 1/4$. Die durch die Atome Br—S—Br gebildete Ebene geht durch die zweizählige Achse u. bildet mit c einen Winkel von 24° . Der Winkel Br—S—Br beträgt $100^\circ \pm 0,5^\circ$, der Abstand S—Br $6,48 \pm 0,04$ Å. Die Ebene des Benzolrings bildet mit der Ebene der Atome Br—S—Br einen Winkel von $90^\circ \pm 1^\circ$. Aus der FOURIER-Projektion ergeben sich die interatomaren Abstände Br—C = $1,89 \pm 0,04$ Å u. C—C = $1,41 \pm 0,04$ Å. Der Abstand S—O beträgt $1,54 \pm 0,05$ Å, der Winkel O—S—O hat einen Wert von $131^\circ \pm 3^\circ$. (Bull. Soc. roy. Sci. Liège 13. 163—75. April 1944. Liège, Univ., Inst. de Physique, Labor. d'Applications des Rayons X.) GOTTFRIED. D 195

J. Toussaint, *Kristallographische Untersuchung einiger mononitrrierter Derivate des Diphenylsulfids und Phenyltolylsulfids*. Goniometr., opt. u. kristallograph. wurden die folgenden Verb. untersucht: *Phenyl-4-nitro-2-tolylsulfid* (I), *o-Nitrodiphenylsulfid* (II) u. *Phenyl-2-nitro-5-tolylsulfid* (III). Ergebnisse I: Citronengelbe trikline Kristalle aus A. u. Äther. Die goniometr. Unters. ergab das Achsenverhältnis $a : b : c = 1,621 : 1 : 1,268$; $\alpha = 67^\circ 01'$; $\beta = 95^\circ 56'$; $\gamma = 73^\circ 37'$. Die Brechungsindices für $\lambda = 578 \mu\mu$ sind $n_1(\sim\alpha) = 1,626$, $n_2(\sim\gamma) = 1,905$ u. $n_3(\sim\beta) = 1,667$. Die Elementarzelle hat die Dimensionen $a = 14,25$; $b = 8,80 \pm 0,05$; $c = 11,20$ Å. Raumgruppe ist $C_{2h}^2 - P_1$; $Z = 4$. — II: Citronengelbe Kristalle monokliner Symmetrie aus Ae.; $a : b : c = 1,048 : 1 : 1,005$; $\beta = 113^\circ 21'$. Die Brechungsindices für $\lambda = 578 \mu\mu$ sind $\alpha = 1,605$; $\beta = 1,686$; $\gamma = 1,955$. Die Elementarzelle wurde bestimmt zu $a = 10,89 \pm 0,05$; $b = 10,36 \pm 0,05$; $c = 10,58 \pm 0,05$ Å; Raumgruppe ist $C_{2h}^2 - P 2_1/a$; $Z = 4$. — III: Citronengelbe, monokline Blättchen aus Ae. mit dem Achsenverhältnis $a : b : c = 2,1126 : 1 : 1,7141$; $\beta = 107^\circ 42'$. Die Brechungsindices für $\lambda = 578 \mu\mu$ sind α (parallel (010) = 1,669; β (parallel (010) = 1,752; γ (parallel b) = 1,808). Die Elementarzelle hat die Dimensionen $a = 14,92 \pm 0,05$; $b = 7,02 \pm 0,05$; $c = 12,09 \pm 0,05$ Å. Raumgruppe ist $C_{2h}^2 - P 2_1/a$; $Z = 4$. (Bull. Soc. roy. Sci. Liège 12. 533—41. Juli 1943. Liège, Univ., Inst. de Phys., Labor. d'Applications des Rayons X.) GOTTFRIED. D 195

J. Monteath Robertson und J. G. White, *Die Kristallstruktur von Coronen: Eine quantitative Röntgenuntersuchung*. Coronen, $C_{24}H_{12}$, krist. aus Tetrahydrodronaphthalin in monoklinen nadel- oder leistenförmigen Kristallen. Die Elementarabmessungen wurden bestimmt zu $a = 16,10 \pm 0,05$; $b = 4,695 \pm 0,005$; $c = 10,15 \pm 0,05$ Å; $\beta = 110,8^\circ \pm 0,2^\circ$. Raumgruppe ist $C_{2h}^2 - P 2_1/a$; $Z = 2$. Die Struktur wurde mittels FOURIER-Analyse aufgeklärt. Bezeichnet man mit L u. M die in der Molekülebene liegenden Achsen (s. nebensteh. Figur), mit N die dazu senkrechte Gerade u. mit χ_L , ψ_L , ω_L ; χ_M , ψ_M , ω_M u. χ_N , ψ_N , ω_N die Winkel, die diese Geraden mit den a- u. b-Achsen sowie der hierzu senkrechten c'-Achse bilden, dann ist die Orientierung des Mol. im Kristallgitter die folgende: $\chi_L = 84,8^\circ$; $\psi_L = 85,6^\circ$; $\omega_L = 6,9^\circ$; $\chi_M = 44,2^\circ$; $\psi_M = 46,7^\circ$; $\omega_M = 96,8^\circ$; $\chi_N = 133,7^\circ$; $\psi_N = 43,7^\circ$; $\omega_N = 89,6^\circ$. Sämtliche Atome liegen in der allgemeinsten Lage mit den Parametern A: $(2\pi x/a) = -43,0^\circ$; $(2\pi y/b) = -150,8^\circ$; $(2\pi z/c) = 12,9^\circ$; B: $-40,3^\circ$; $-179,3^\circ$; $62,4^\circ$; C: $-17,2^\circ$; $-135,6^\circ$; $104,8^\circ$; D: $4,4^\circ$; $-60,9^\circ$; $99,7^\circ$; E: $28,2^\circ$; $-14,9^\circ$; $141,9^\circ$; F: $49,0^\circ$; $58,1^\circ$; $135,7^\circ$; G: $47,4^\circ$; $89,9^\circ$; $86,8^\circ$; H: $68,3^\circ$; $164,2^\circ$; $79,2^\circ$; I: $65,9^\circ$; $193,7^\circ$; $30,9^\circ$; J: $-21,5^\circ$; $-75,4^\circ$; $6,5^\circ$; K: $2,2^\circ$; $-30,4^\circ$; $49,9^\circ$; L: $23,7^\circ$; $44,9^\circ$; $43,4^\circ$. Die Molekülebenen sind planar u. unter 44° zu der (010)-Ebene geneigt. Der Abstand zwischen benachbarten Moll. beträgt $3,40$ Å. Der Abstand C—C ist in den verschied. Teilen des Mol. verschieden. Für den zentralen Ring u. für die Bindungen zwischen diesem Ring u. den Außenringen beträgt dieser Abstand $1,43$ Å. Die äußeren Bindungen haben Entfernungen von $1,38_5$ u. $1,41_5$ Å. (J. chem. Soc. [London] 1945. 607—17. Sept. Glasgow, Univ., Chem. Dep.) GOTTFRIED. D 195



Dean Burk, John Hearon, Leona Caroline und Arthur L. Schade, *Reversible Komplexe von Kobalt, Histidin und gasförmigem Sauerstoff*. Kobalt hemmt Wachstum u. Atmung verschied. aerober u. anaerober Mikroorganismen u. tier. Gewebe u. Tumoren; seine Wrkg. wird durch Histidin reversibel u. spezif. aufgehoben. Die Unters. der gegenseitigen Wrkg. von Co u. Histidin durch Titration u. manometr. Verss. (WARBURG-App.) läßt folgenden chem. Mechanismus erkennen (wobei I = $2(C_2H_5N_2)CH_2CH(N^+H_3)CO_2^-$ u. II = $[(C_2H_3N_2)CH_2CH(NH_2)CO_2^-]_2Co^{++}$):

(1) Reversible Bldg. eines farblosen Co-Komplexes II nach $2I + Co^{++} \rightleftharpoons II + 2H^+$ (momentan);

- (2) reversible Bldg. einer gelbbraunen Sauerstoffverb. III: $2\text{II} + \text{O}_2 \rightleftharpoons \text{II-O}_2\text{-II} = \text{III}$
(schnell, Sek.—Min.);)
- (3) $\text{III} + \text{O}_2 \rightarrow n(\text{III-O}_2) 1/n = \text{IV}$ (rosarot) (langsam, Min.—Std.). Die Gleichgewichtskonstante bei (1) ist bei $24^\circ \text{K}_2^{24^\circ} = (\text{II})(\text{H}^+)^2/(\text{Co}^{++})-(\text{I})^2 = 4 \cdot 10^{-7}$; die Rk. verläuft mit 0,01 Mol Gesamthistidin u. äquivalentem Co^{++} (0,005 Mol) zu 97% bei pH 7,5, zu 87% bei pH 6,5 u. 74% bei pH 6,0. Während bei den meisten Aminosäuren Co^{++} die Protonen an den Aminogruppen bei pH oberhalb 7 oder 8 nahe den Amino-pK-Werten ersetzt, erlaubt das niedrigere pK der Iminogruppe des Histidins (6,0) Koordination des Co^{++} bei niedrigerem physiolog. wichtigerem pH , woraus sich die biolog. Spezifität erklärt. — Die Rk. (2) mit der Gleichgewichtskonstante $\text{K}_2 = (\text{III})/(\text{O}_2 \cdot \text{aq})(\text{II})^2 = 3,1 \cdot 10^7$ u. $6,9 \cdot 10^4$ bei 14° bzw. 45° u. pH 7,7 kann durch Senkung des pH oder des Sauerstoffdrucks oder Temperaturerhöhung schnell u. vollständig rückläufig gemacht werden wie bei Oxyhämoglobin, für das Verb. III als einfaches Modell angesehen werden kann. Die irreversible Aufnahme eines weiteren Mol O_2 in (3) erfordert bei 30—40° einige Stunden. — Qualitativ ähnlich wie Histidin verhalten sich substituierte Histidinverb. wie Carnosin u. Anserin, dagegen wird keine Koordination des Co^{++} bei 5-Methylimidazol oder N-Acetylglutamat beobachtet. (J. biol. Chemistry 165. 723—24. Okt. 1946. Bethesda, Md., National Cancer Inst., Nat. Inst. of Health, New York, Overly Biochem. Res. Foundation.)
V. DECHEND. D 223

E. Gand, *Löslichkeit von Acetylen in Äthyljodid und -bromid*. Es wurde der Löslichkeitskoeff. von C_2H_2 in $\text{C}_2\text{H}_5\text{J}$ (I) u. $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$ (II), d. h. das Verhältnis zwischen dem Vol. gelösten Acetylens u. dem Vol. der fl. Halogenide bestimmt. Die gefundenen Koeffizienten sind: 3,52 in I bei 648 mm u. $19,2^\circ$; 3,42 bei 646 mm u. $19,0^\circ$; 3,13 bei 469 mm u. $20,0^\circ$; 5,46 in II bei 256 mm u. $25,0^\circ$. (Bull. Soc. chim. France, Mém. [5] 12. 1058. Okt./Dez. 1945. Marseille, Faculté des Sciences, Labor. de Chimie générale.)
GOTTFRIED. D 224

C. W. Hoerr, H. J. Harwood und A. W. Ralston, *Löslichkeiten symmetrischer normaler aliphatischer sekundärer Amine mit hohem Molekulargewicht*. Gemessen wurden die Löslichkeiten von folgenden sek. Aminen: *Diocetylamin, Didodecylamin, Ditridecylamin, Ditetradecylamin, Dipentadecylamin* u. *Diocetadecylamin* in Bzl., Cyclohexan, Tri- u. Tetrachlormethan, Diäthyläther, Essigsäureäthyl- u. -butylester, Aceton, Butanon-(2), Methanol, 95%ig. A., Isopropylalkohol, n-Butylalkohol u. Acetonitril bei Temp. zwischen -10° u. 60° bzw. 70° . (J. org. Chemistry 9. 201—10. März 1944. Chicago, Ill.)
GOTTFRIED. D 224

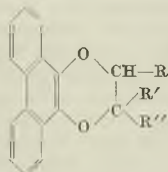
Saiyid Shamim Ahmad, *Die Anwendung der Elektronentheorie zur Erklärung und Voraussage organischer Reaktionen*. I. Mitt. *Farbstoffe*. Vf. stellt fest, daß Cl, Br, J (in zunehmender Reihenfolge wegen der zunehmenden Entfernung des Kerns von der äußeren Schale), $\text{NH}_2 < \text{NHCH}_3 < \text{NHC}_2\text{H}_5 < \text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$, u. die Gruppen CONH_2 , CONHOH als Auxochrome wirken können wegen des Vorhandenseins einsamer Elektronenpaare, die mit dem arom. Kern in Konjugation treten können. Diese Vorausassagen der Theorie werden bestätigt (NIETZKESCHE Regel). — Die Kupplung arom. Verb. mit Cl, Br, J, CONH_2 , CONHOH -Gruppen mit Diazoverbb. muß nach Vf. möglich sein. Vorläufige Unters. zeigen, daß p-Nitranilin mit Benzamid u. Hydroxamsäuren tiefrote Farbstoffe liefert; Jodverb. rufen eine rote Farbe hervor, es kann aber kein Farbstoff isoliert werden; Cl- u. Br-Verb. geben widersprechende Ergebnisse. Da die Kupplung am besten in alkal. Lsg. vor sich geht, dürfte die Kupplung von Carbonsäuren wegen des Vorliegens der Resonanzstruktur der Carboxylgruppe schwierig sein. Nach Ansicht von Vf. müßte mit einer stark kuppelnden Diazoverb. unter Zuführung von Aktivierungsenergie eine Kupplung möglich sein; z. B. Trinitrobenzodiazoniumchlorid mit Benzoesäure im Sonnenlicht. Die Kupplung von CSOH u. COSH -Verb. müßte leichter verlaufen. Ebenfalls der Kupplung zugänglich müßten Iminoäther sein. — Die Diazotierbarkeit arom. Amine wird dem elektron. Charakter der Phenylgruppe zugeschrieben. Wegen der Ähnlichkeit von Phenylgruppe u. Acylgruppen sollten nach Vf. Acetamid u. andere Amide diazotierbar sein. Genau wie negativ substituierte Aniline nur schwer zu diazotieren u. verkohlen sind, zeigen auch die negativ substituierten Amide ein großes Widerstreben, ihre NH_2 -Gruppe abzugeben. Die Bldg. einer intermediären stabilen Diazoniumverb. wurde vorausgesagt, z. B. für Triphenylacetamid. Vorläufige Verss. mit Benzamid ergeben die Bldg. einer instabilen Azo-Verbindung. (J. Indian chem. Soc. 22. 155—57. Mai 1945. Aligarh, Muslim Univ., Prince of Wales Labor.)
G. WINKLER. D 225

T. T. Jones, *Einige vorläufige Untersuchungen über die Phenol-Formaldehyd-Reaktion*. Bei der zweistufigen Rk. setzt sich zunächst CH_2O mit Phenol (I) unter Bldg. einfacher Oxybenzylalkohole um (Primärk.), die Dioxymethylolgruppe kondensiert dann mit I unter W.-Abspaltung zu Dioxydiphenylmethanen. Reaktionskinet. Unters. über die Primärk. in wss. Lsg. unter betriebsüblichen Bedingungen zeigen, daß eine lineare Beziehung be-

steht zwischen dem Antilog ($-p_H$) u. der Anfangsgeschwindigkeit, mit der CH_2O in Ggw. von HCl als Katalysator bei p_H 1,3—3 reagiert. Verschied. Säuren (HCl , H_2SO_4 , CCl_3COOH , $(COOH)_2$, H_3PO_4 u. p-Toluolsulfonsäure) als Katalysatoren ergeben ähnliche Rk.-Geschwindigkeit (RkG), bes. wenn p_H u. RkG bei derselben Temp. gemessen werden. Bei einer Senkung der Temp. auf 30° wird die Rk. nahezu I. Ordnung. Theoret. Betrachtungen zeigen, daß eine Senkung des Ordnungsgrades der Rk. erklärt werden kann durch die Bldg. von Dialkoholen, die vorzugsweise bei niedrigeren Temp. einzutreten scheint. Aus Ergebnissen bei der Rk. von CH_2O mit Mischungen von I u. Saligenin (II) bzw. mit II allein schließt Vf., daß die Geschwindigkeitskonstanten der Rkk. von CH_2O mit I bzw. mit II sich verhalten wie 1,6 : 1. In alkal. Medium scheinen auch Dialkohole schneller gebildet zu werden, wie aus der Tatsache hervorgeht, daß die Rk. bis zur Umsetzung von etwa 45% des CH_2O I. Ordnung ist. — Thermochem. Unters. in einer geeigneten App. (Beschreibung u. Abb. s. Orig.) zeigen, daß die bei der Rk. von I u. CH_2O entwickelte Wärmemenge sich ebenfalls aus der bei der Primärrk. u. der bei der nachfolgenden W.-Abspaltung durch Kondensation gebildeten Wärmemenge zusammensetzt. Die Wärmemengen, die je Mol umgesetzten CH_2O u. abgespaltenen W. entstehen, sind 4,1 bzw. 16,9 Cal. Diese Werte werden bestätigt durch die Verbrennungs- u. Lösungswärmen der Rk.-Komponenten u. -Produkte. (J. Soc. chem. Ind., Trans. and Commun. 65, 264—75. Sept. 1946. Tyseley, Birmingham, Bakelite Ltd.) GROHN. D 225

Alexander Schönberg und Ahmed Mustafa, *Photochemische Reaktionen*. 8. Mitt. *Reaktionen von Äthylenen mit Phenanthrenchinon*. (7. vgl. C. 1945. II. 977, vgl. auch C. 1944. II. 845.). Die photochem. Umsetzung von Phenanthrenchinon (I) mit Styrol (II), Stilben (III), α,α -Diphenyläthyliden (IV) oder Triphenyläthyliden (V) führt wahrscheinlich zu

Deriv. des 2.3.-Dihydro-1.4-dioxans. — Verb. VI, $C_{26}H_{20}O_2$, F. $\sim 260^\circ$, aus I u. III in Bzl. im Sonnenlicht (9 Tage), aus der benzol. Lsg. durch Eindampfen, aus Ligroin oder Xylol Nadeln. Löst sich in konz. H_2SO_4 mit violetter Farbe u. wird dann unter Braunfärbung u. Rückbldg. von I zersetzt. Bei 270° geht III über, I bleibt als Rückstand. —



- VI R = R' = C_6H_5 , R'' = H
 VII R = R' = R'' = C_6H_5
 VIII R = R' = H, R'' = C_6H_5
 IX R = H, R' = R'' = C_6H_5

Verb. VII, $C_{34}H_{24}O_2$, F. $\sim 225^\circ$ (Zers.), analog aus I u. V (4 Tage), aus Schwerbz. Kristalle; ist in konz. H_2SO_4 mit olivgrüner Farbe löslich. Liefert bei 235° die Komponenten zurück. — Verb. VIII, $C_{22}H_{16}O_2$, F. 130° (Zers.), analog aus I u. II (4 Tage). Löst sich in konz. H_2SO_4 mit violetter Farbe u. liefert bei 310° I zurück. — Verb. IX, $C_{28}H_{20}O_2$, F. 202 — 203° (orangefarbene Schmelze), analog aus I u. IV (16 Tage), aus Schwerbz. Kristalle. (J. chem. Soc. [London] 1944. 387. Aug. Cairo, Abbasia, Fouad I-Univ.)

GOLD. D 226

A. N. Roy, *Untersuchungen über die Bildung von Olefinisomeren bei der katalytischen Dehydratisierung von Butyl- und Isoamylalkohol*. Vf. untersucht die Dehydratisierung von n-Butylalkohol, sek.-Butylalkohol u. der Butylalkoholfraktion (Kp.₆₈₄ 100—114°) (IV) aus den Gärungsprodd. von Mais über aktiviertem Al_2O_3 (nach BROCKMANN) (I), calciniertem Al_2O_3 (II) u. Al_2O_3 -Phosphorsäure (III) in dem Temperaturbereich von 350 bis 450°. Als Reaktionsprodd. treten Buten-(1) u. Gemische von Buten-(1) mit Buten-(2) auf. Reines Buten-(1) wird nur mittels I erhalten. Für IV erweist sich III als bes. geeignet, da I zu geringe Rk.-Geschwindigkeit aufweist u. II seine Aktivität schon nach einigen Std. verliert. Prim. Isoamylalkohol wird an den gleichen Katalysatoren dehydratisiert, wobei sich bes. die isomerisierende Wrkg. von II zeigt; es erfolgt Bldg. eines Gemisches von drei isomeren Methylbutenen [3-Methylbuten-(1), 2-Methylbuten-(1), 2-Methylbuten-(2)]. Die Zus. der Reaktionsprodd. u. Ausbeuten werden tabellar. wiedergegeben. (Proc. nat. Inst. Sci. India 12. 137—41. April 1946. Bangalore, Indian Inst. of Sci., Dep. of pure and appl. Chem.)

G. WINKLER. D 227

D₂. Präparative organische Chemie. Naturstoffe.

Herbert H. Hodgson und Douglas D. R. Sibbald, *Eine Erklärung der Sandmeyer-Reaktion*. 5. Mitt. *Vergleich des Verhaltens von Cupro-, Cupri- und Ferrichlorid als Katalysatoren*. (4. vgl. C. 1945. I. 1107.) 2,8 g p-Nitranilin wurden in (a) 50 cm³, (b) 25 cm³ HCl (D. 1,16) mit 2 g festem $NaNO_2$ diazotiert (30 Min.), dann W. u. 4 g $CuCl$ (I) oder 6,9 g $CuCl_2 \cdot 2 H_2O$ (II) oder 10,8 g $FeCl_3 \cdot 6 H_2O$ (III) oder 2 g $CuCl$ + 3,45 g $CuCl_2 \cdot 2 H_2O$ gemeinsam (IV) zugeben u. 30 Min. rückflußgekocht. Isolierung des p-Chlornitrobenzols (V) durch Dampfdestillation. Versuchsergebnisse: Ohne Metallsalz, (a) unverd., 56 (%) Ausbeute an V; 50 (cm³ W.), 44%; 150, 22%; (b) unverd. 56; 100, 17%. — I: (a) 2,5, 87,5; 25, 84,5; 40, 94; 100, 81; (b) 0, 94; 50, 84,5; 100, 87,5; 200, 62,5. — II: (a) 0, 75;

10, 83; 100, 47; 200, 52; (b) 0, 78; 29,3, 47; 200, 75. — III: (a) 0, 81; 10, 69; 100, 31; (b) 4,3, 66; 29,3, 47; 100, 20. — IV: (a) 0, 96; 40, 94; 100, 91; (b) 0, 94; 150, 86; 250, 72. — Bei I (a) ist ein Maximum bei ca. 18,6% HCl, bei II (b) sind 2 Maxima bei 26,9 u. 4% HCl (Bldg. eines komplexen hydratisierten Anions, in dem das Cl aktiver ist als das gebundene W.). Bei III u. IV nehmen die Ausbeuten an V annähernd linear mit der Verdünnung ab. (J. chem. Soc. [London] 1944, 393—95. Aug. Huddersfield, Technic. Coll.) LEHMSTEDT. 450

Paul J. McLaughlin und E. C. Wagner, *Hydrierung-Dehydrierungsreaktionen, die einige Verbindungen vom Ammonoaldehyd-, Ammonoacetal- und Aquoammonaldehydtyp umfassen*. Vff. untersuchen die Dehydrierung von 3-p-Tolyl-6-methyl-1.2.3.4-tetrahydrochinazolin zum 3-p-Tolyl-6-methyl-3.4-dihydrochinazolin in Ggw. von sauren Verb. u. von H-Acceptoren bei Temp. von allg. < 100°. Dabei können als H-Acceptoren folgende Typen von Verb. mit aldehyd. oder acetal. Struktur dienen: 1) >NCH₂N < (Methylen-diamine); 2) —N=CH— (Methylenamine, SCHIFFSche Basen); 3) —NHCHO (Formylamine); 4) —NHCH=N— (substituierte Formamide); 5) HCOOH. Nicht als H-Acceptoren geeignet sind dagegen Verb. des Typs CH₃CNH— u. —NHC(CH₃)=N—. Wie Vers. mit Methylen-bis-p-toluidin, trimerem Methylen-p-toluidin u. Methylen-bis-piperidin als H-Acceptoren in Ggw. der sauren Verb. p-Toluidinhydrochlorid, Piperidinhydrochlorid, Trimethylaminhydrochlorid u. NH₄Cl zeigen, werden die Methylen-diamine durch Hydrierung in Amin u. methyliertes Amin gespalten. Die Gesamtrk. ist eine säurekatalysierte Hydrierung—Dehydrierung, die 2 Verb. vom Ammonoaldehydtyp unter Bldg. von Verb. des Ammonosäure- u. Ammonoalkoholtyps umfaßt. Auf die formale Ähnlichkeit mit der gekreuzten CANNIZZARO-Rk. wird hingewiesen. Es wird weiter festgestellt, daß die strukturmäßigen Aldehydverb.: Diphenylformamidin, Form-p-toluidid, Formamid u. Benzolanilin an der Redoxrk. teilnehmen können; die nichtaldehyd. Verb.: Diphenylacetamidin, Acetanilid u. Acetamid dagegen nicht reagieren. Die Funktion der sauren Verb. scheint in der Bldg. eines reaktionsfähigen Kations, entweder durch Spaltung des als Ammonoacetal betrachteten Methylen-diamins oder einer SCHIFFSchen Base, zu bestehen, das als H-Acceptor dienen kann. Bei ca. 200° findet die Rk. auch in Abwesenheit von Säure statt. Ein allg. Reaktionsschema wird gegeben. Experimentelle Einzelheiten vgl. Original. (J. Amer. chem. Soc. 66, 251—54. Febr. 1944. Philadelphia, Pa., Univ.; Dep. of Chem. and Chem. Engineering.) REISNER. 450

Albert L. Henne, *Die Darstellung aliphatischer Fluorverbindungen*. Zusammenfassende Abhandlung der Verff. zur Darst. von aliph. Fluorverb. durch Austausch von Halogen gegen Fluor mittels HF, Sb-Fluorid, KF, ZnF₂, AgF, Hg₂F₂ oder HgF₂; durch Anlagerung von HF an Doppel- u. Dreifachbindungen; durch Fluorierung mit elementarem Fluor; u. durch Ersatz einer Hydroxylgruppe durch Fluor mittels HF. Arbeitsvorschriften werden gegeben für die Darst. von Acetylfluorid, 1.1.2-Trichlor-3.3.3-trifluorpropen-(1), Benzotrifluorid, 2.2-Difluorpropan, 1.1.2.2.3.3-Hexachlor-3-fluorpropan, 1.1.2.2.3-Pentachlor-3.3-difluorpropan, 1.1.1.2.2.3.3-Heptachlor-3-fluorpropan, 1.1.2.2.3.3-Hexachlor-1.3-difluorpropan, 1.1.2.2.3-Pentachlor-1.3.3-trifluorpropan, Dichlordifluormethan, Trichlorfluormethan, 1.2-Dichlor-1.1.2.2-tetrafluoräthan, 1.1-Difluor-2.2-dibromäthan, 1-Fluor-1.2.2-tribromäthan, 1.2-Dibromfluoräthan, 1-Brom-2.2-difluoräthan, Äthylfluorid, Isopropylfluorid, Cyclohexylfluorid, 2.2-Difluorpropan u. für die Fluorierung von Pentachloräthan mit elementarem Fluor. — Tabellar. Zusammenstellung bisher bekannter aliph. Fluorverb. mit physikal. Eig. u. Darstellungsweisen. — 153 Literaturzitate. (Org. Reactions 2, 49—93. 1944. Ohio State Univ.) FORCHE. 500

W. J. Jones und H. W. T. Chorley, *Die Einwirkung von Chlorwasserstoff auf Isopren*. (II) lagert sich an Isopren (I) in 1.4-Stellung an unter Bldg. von 1-Chlor-3-methylbuten-(2) (II), dessen Konst. durch Oxydationsrk. bewiesen wird. Molvol. u. Refraktionswerte stimmen mit den für II berechneten Werten überein.

Versuche: HCl wurde 6 Std. unter Rühren u. Feuchtigkeitsausschluß durch 272 g frisch dest. u. mit Eis-NaCl gekühltes I geleitet. Nach 146 g Gewichtszunahme wurde fraktioniert: 76 g II, C₅H₈Cl, farblose Fl., die sich an Luft u. Sonne langsam dunkel färbt, Kp₁₀₀ 51,5—52,5°, Kp₇₆₀ 109°, D₁₅ 0,9380, n_D²⁰ 1,4450; ferner 110 g weniger reines II. — In eine mit Eis-NaCl gekühlte Lsg. von 2,5 cm³ II u. 4,5 cm³ Isoamylnitrit in 6 cm³ Eisessig wurden unter Schütten 3,5 cm³ rauchende HNO₃ eingetropft; nach 42 Std. schied sich das II-Nitrosat (III), C₅H₈O₂NCl, ab, Nadeln aus CS₂, F. 105°. — Beim Eintropfen eines Gemisches aus 3 cm³ konz. HCl u. 2 cm³ Eisessig in eine geschüttelte u. mit Eis-NaCl gekühlte Lsg. von 2,5 cm³ II in 5 cm³ Eisessig u. 2 cm³ Isoamylnitrit fiel das II-Nitrosochlorid (IV), C₅H₈ONCl₂, aus, Tafeln aus CS₂, F. 117°. III u. IV gaben bläulichgrüne Schmelzen u. sind in ihrer krist., farblosen Form vermutlich dimer. — Oxydation von II in W. mit KMnO₄ bzw. Ozonisierung in Chlf. mit nachfolgender KMnO₄.

Behandlung des Ozonids lieferten *Essigsäure* u. *Chloressigsäure*. (J. chem. Soc. [London] 1946. 832—33. Sept. Cardiff, Univ. Coll., Tatem Laborr.) LEHMSTEDT. 520

Lewis F. Hatch und **Allen C. Moore**, *Dehydrochlorierung von 3-Chlorpropen-(2)-ol-(1)*: Darstellung von *Propargylalkohol*. Vff. gewinnen die beiden isomeren *3-Chlorpropen-(2)-ole-(1)* (I) aus techn. Allylchlorid (II) u. bestimmen deren physikal. Konstanten. Durch Dehydrochlorierung des niedrigeren. α -I, das reaktionsfähiger als das höhersd. β -I ist, sowie aus einer Mischung beider Isomere entsteht in guter Ausbeute *Propargylalkohol* (III). Es gelingt nicht, die geometr. Struktur der Isomeren α -I u. β -I festzulegen.

Versuche: α -1.3-Dichlorpropen (α -IV), Kp. 104,3°, beim sorgfältigen Fraktionieren des bei halbtchn. Dest. von rohem II erhaltenen Destillationsrückstandes, D. 20, 1,224, n_D^{20} 1,4682, Mol.-Ref. ([MR]_D) 25,25. — β -1.3-Dichlorpropen (β -IV), Kp. 112,0°, wie vorst., D. 20 1,217, n_D^{20} 1,4730, [MR]_D 25,58. — α -3-Chlorpropen-(2)-ol-(1) (α -I), C₃H₅OCl, Kp. 74,6 146,3°, durch 2std. Erhitzen von α -IV mit einem 10%ig. Überschuß an 10%ig. Sodaslg. bei 82,5—89°, Ae.-Extraktion u. Dest., D. 20, 1,1769, n_D^{20} 1,4638, [MR]_D 21,69, 81% (Ausbeute). — β -3-Chlorpropen-(2)-ol-(1) (β -I), C₃H₅OCl, Kp. 75,6 153,6°, wie vorst. aus β -IV bei 86,0—93,5°, D. 20 1,1729, n_D^{20} 1,4664, [MR]_D 21,86; 76%. — Bei der Dehydrochlorierung von β -I durch Kochen mit einem 10%ig. Überschuß an Natronlauge verschied. Konz. bei 102—117° wird ein Gas (*Acetylen*?) abgegeben, das explosive Cu- u. Ag-Salze bildet; nach schwachem Ansäuern mit HCl u. Dest. wird kein III erhalten, dagegen wenig *Ameisensäure*; Na-Salz, F. 253° (korr.). — *Propargylalkohol* (III), Kp. 74,0 112,9°, bei der Dehydrochlorierung von α -I wie vorst. bei verschied. Laugenkonz. u. Reaktionszeit mit bester Ausbeute bei 3std. Kochen mit 12,5%ig. NaOH, Ansäuern mit HCl, Dest., Sättigen des entstehenden azeotropen Gemisches mit K₂CO₃, Ae.-Extraktion u. Dest., D. 20 0,9488, n_D^{20} 1,4305, [MR]_D 15,26; 69,3%. — Beim 2std. Dehydrochlorieren eines äquimol. Gemisches von α - u. β -I mit 10%ig. NaOH wie vorst. u. Aufarbeiten mit NaCl u. Isopropyläther entsteht ebenfalls III; 50,2%. (J. Amer. chem. Soc. 66. 285—87. Febr. 1944. Austin, Texas; Shell Developm. Comp.; Univ. of Texas, Dep. of Chem.) REISNER. 560

Erich Baer, *1.2.5.6-Diaceton-d-mannit* und *1.2.5.6-Diaceton-l-Mannit*. Die als Ausgangsprod. für verschied. enantiomorphe, asymm. substituierte Glycerinderivv. wichtigen Abkömmlinge des Mannit werden nach einer neuen Meth. hergestellt.

Versuche: Eine Lsg. von 270 g ZnCl₂ in 1350 cm³ Aceton wird auf 170 g rein gepulvertes d- oder l-Mannit gegeben, unter Ausschluß von W. 2 Std. bei 19—20° geschüttelt u. vom Ungelösten abfiltriert, u. die Lsg. unter Rühren rasch auf 340 g Na₂CO₃ in 340 cm³ W., das mit 1380 cm³ Ae. bedeckt ist, geschüttelt. Nach 30—40 Min. wird die Ae./Aceton-Lsg. dekantiert, mit calc. Na₂CO₃ getrocknet u. im Vakuum eingedampft. Der Rückstand wird nach 2std. Trocknen im Vakuum bei 60—70° mit 400 cm³ n-Butyläther versetzt, auf 135° erhitzt u. heiß filtriert; Filtrat erstarrt beim Abkühlen, Absaugen u. Waschen mit kochendem Pae.; 103 g 1.2; 5.6-Diaceton-d- oder -l-mannit, F. 117—119°, Ausbeute 55%, berechnet auf Mannit; bei weiterem verlustreichen Umkristallisieren lange feine Nadeln, F. 122°. (J. Amer. chem. Soc. 67. 338—39. Febr. 1945. Dep. of Chem., Univ. of Toronto.) ROSSOW. 580

Moriaki Yokoyama und **Wataru Ishikawa**, *Die elektrochemische Oxydation freier Fettsulfonsäuren*. 1. Mitt. *Äthansulfonsäure*. Bei der elektrochem. Oxydation der freien Äthansulfonsäure an der Bleidioxidanode in verd. H₂SO₄ bzw. Platinanode in W. wurden folgende Oxydationsprodd. erhalten: CO₂, CO, C₂H₄, CH₃COOH, H₂SO₄, *Sulfoessigsäure* u. wahrscheinlich *Äthylen-* u. *Methandisulfonsäure*. Der kinet. Verlauf der Gasabscheidung an der Anode während der Elektrolyse wurde analyt. verfolgt u. ein Reaktionsmechanismus diskutiert. (Bull. chem. Soc. Japan 19. 85—90. April 1944. [Orig.: deutsch.] Yokohama, TH.) H. ULRICH. 600

Moriaki Yokoyama und **Wataru Ishikawa**, *Die elektrochemische Oxydation freier Fettsulfonsäuren*. 2. Mitt. *Sulfoessigsäure*. (1. vgl. vorst. Ref.) Bei der elektrochem. Oxydation der freien Sulfoessigsäure an der Bleidioxidanode in verd. H₂SO₄ bzw. Platinanode in W. wurden folgende Oxydationsprodd. erhalten: CO₂, CO, C₂H₄, H₂SO₄, *Äthylen-* u. *Methandisulfonsäure*. Es wird der gleiche Oxydationsverlauf wie bei der Oxydation der Äthansulfonsäure angenommen. (Bull. chem. Soc. Japan 19. 90—94. April 1944. [Orig.: deutsch.]) H. ULRICH. 600

W. J. Hickinbottom und **E. Schlüchterer**, *Grignardverbindungen als Kondensationsmittel*. Vff. stellen fest, daß sich Ketone im Verlauf von GRIGNARD-Rkk. kondensieren können. So gibt Pinakolin u. tert.-Butyl-MgCl als Hauptprod. neben *Pinakolinalkohol* eine Mischung von 2.2.5.6.6-Pentamethylheptanol-(5)-on-(3) u. 2.2.5.6.6-Pentamethylhepten-(4)-on-(3). Die Kondensationsprodd. werden auch in Ggw. von Äthyl- u. Phenyl-MgBr erhalten. Bes. Alkylmagnesiumhalogenide mit hochverzweigten Ketten u. Ketone, die noch ein H-Atom in Nachbarschaft zur CO-Gruppe besitzen u. gegenüber GRIGNARD-

Verbb. eine geringe Reaktionsgeschwindigkeit zeigen, rufen Kondensationsrkk. hervor. Die Kondensation ist noch begünstigter, wenn sie in Ggw. solcher GRIGNARD-Verbb. stattfindet, die nicht reduzierend wirken können, wie z. B. in Ggw. von Arylmagnesiumhalogeniden. (Nature [London] 155. 19. 6/1. 1945. Birmingham, Univ., Chem. Dep.)

REISNER. 700

Charles D. Hurd, Percy Perletz und Stevens S. Drake, *Versuche zur Darstellung von Methylketen durch pyrolytische Methoden*. Es wurde versucht, Methylketen (I) durch Pyrolyse von Phenylpropionat (II), Hydrochinonpropionat (III), Glycerintripropionat (IV), Methylpropionat (V) u. Methyläthylketen (VI) darzustellen. Aus II wurden bei 650° neben Phenol, Styrol, CO₂, Äthylen, H₂, CO, Äthan u. wenig CH₄ 5% I erhalten. Aus der hohen Reaktionstemp. wurde geschlossen, daß die Bldg. über Radikale verläuft. III lieferte bei der gleichen Temp. als Hauptprod. CO₂. Die Ausbeute an I war noch geringer als bei II. Durch Zers. von V in der Kettenlampe entstand Paraformaldehyd. Ebenso konnte auch aus IV kein I gewonnen werden. Die Hauptprod. waren hier Acrolein, Propionsäure, CO₂, C₂H₄, CO, H₂, C₂H₆ u. CH₄. Wie bei der Zers. von II wurde bei der Pyrolyse von VI das gebildete I in Anilin eingeleitet u. als Propionanilid bestimmt. Auch durch Verflüssigung der gasförmigen Reaktionsprod. gelang es nicht, mehr I zu erhalten. Dies beruht wahrscheinlich auf der großen Polymerisationsfähigkeit von I in fl. Zustand.

Versuche: II (Kp.₃ 48,5°) wurde im Verbrennungsöfen bei verschied. Temp. u. unterschiedlicher Reaktionszeit zersetzt. Die fl. Prodd. wurden bei -15° kondensiert u. die Gase in Anilin eingeleitet. I wurde daraus nach Abdest. des überschüssigen Anilins als Propionanilid isoliert u. nach Verseifung mit 2nNaOH u. Rücktitration mit 0,2nHCl bestimmt. Bei den Vers., I in freier Form durch Verflüssigung zu isolieren, wurden Trockeneis- u. Flüssige-Luftfallen benutzt. Das farblose Kondensationsprod. wurde durch eine DAVIS-Kolonne fraktioniert dest.; es konnte jedoch in der vorgelegten Anilinfalle kein I nachgewiesen werden. — Die Zers. von IV bei 650° u. 15,8 Sek. Reaktionsdauer lieferte weder Ketten noch I. Ebenso erfolglos verlief die Spaltung von V durch Kochen des Esters über den glühenden Pt-Fasern einer Kettenlampe. — III lieferte bei 650° u. 48 Sek. Kontaktzeit nur Spuren von I. — Aus VI wurde in der Kettenlampe ein Gemisch von I u. Ketten erhalten, das nach VIRTANEN u. PULKKI (J. Amer. chem. Soc. 50. [1928.] 3138) analysiert wurde. (J. org. Chemistry 10. 62—66. Jan. 1945. Evanston, Ill., Northwestern Univ., Chem. Labor.)

HORST BAGANZ. 700

J. H. MacGregor und C. Pugh, *Die Reaktion von Acrylonitril mit aliphatischen Alkoholen*. Acrylonitril (I) reagiert mit A. in Ggw. von C₂H₅ONa unter Bldg. von β-Äthoxypropionitril (II). Analog wurden aus I u. aliphat. Alkoholen mit 1—10 C-Atomen in Ggw. alkal. Katalysatoren β-Alkoxypropionitrile (III) hergestellt. Die III sind hochsdd., bewegliche Fl. mit gutem Lösevermögen, bes. für manche Polymerisate; durch Verseifung entstehen aus ihnen β-Alkoxypropionsäuren.

Versuche: Zur Darst. von III dienten 3 Methoden: a) Die Lsg. des Alkohols in 2%ig. NaOH wurde mit I geschüttelt u. III aus der oberen Schicht nach Neutralisieren mit Essigsäure u. Trocknen destilliert. — b) I wurde — notfalls unter Kühlung — in 0,5% KOH enthaltenden A. eingerührt u. bei Alkoholen mit mehr als 4 C-Atomen auf 80° bis zum Verbrauch des I erhitzt. — c) I wurde in 0,05% Na enthaltenden A. eingerührt u. dann wie bei b) behandelt. — β-Methoxypropionitril, 90% nach a), Kp. 164°. — β-Äthoxypropionitril (II), 90% nach a), Kp. 172°. — β-Isopropoxypropionitril, C₆H₁₁ON, 85% nach b), Kp. 179°, bräunt sich beim Stehen auch im Dunkeln. — β-n-Butoxypropionitril, C₈H₁₇ON, 88% nach b), Kp. 206°. — β-Amyloxypropionitril, C₈H₁₅ON, 92% nach c), Kp. 218°. — β-n-Octyloxypropionitril, C₁₁H₂₁ON, 80% nach c), 50% nach b), strohgelbe Fl., Kp.₇₆₀ 259°, Kp.₂₀ 150°. — β-2-Äthylhexyloxypropionitril, C₁₁H₂₁ON, 88% nach c), 60% nach b), Kp.₉ 100—110°. — β-Decyloxypropionitril, C₁₃H₂₅ON, 37% nach c), Kp. 283°. — β-Äthoxypropionsäure, durch 1std. Kochen von II mit 1,2 Mol konz. HCl u. Ausäthern; 60%; Kp. 218°. (J. chem. Soc. [London] 1945. 535—36. August. Bocking, Braintree, Essex, Courtaulds Ltd., Textile Res. Labor.)

LEHMSTEDT. 810

Erwin Baumgarten, Howard G. Walker und Charles R. Hauser, *Die Darstellung verschiedener Phenylester*. Die Darst. von Äthyl-4-phenylphenylcarbonat (I), Isobuttersäure-4-phenylphenylester (II) u. Isobuttersäurephenylester (III) durch Acylierung des Phenols mit dem Säurechlorid in Pyridin wird beschrieben. Die Meth. ist für große Ansätze gut geeignet.

Versuche: Äthyl-4-phenylphenylcarbonat (I), C₁₅H₁₄O₃, aus 4-Phenylphenol in trockenem Pyridin u. Chlorkohlensäureäthylester unter Rühren bei 0°, Kristalle aus A., F. 73,2—74,3°, aus Methanol, F. 73,9—75,0°; 60% (Ausbeute). — Isobuttersäure-4-phenylphenylester (II), C₆H₁₆O₂, F. 74,2—74,8°, aus 4-Phenylphenol u. Isobutyrylchlorid analog I, Kristalle aus Methanol; 82%. — Isobuttersäurephenylester (III), C₁₀H₁₂O₂, Kp._{25,5} 111

bis 112,20, aus Phenol u. Isobutyrylchlorid analog I; 87%. (J. Amer. chem. Soc. 66, 303—04. Febr. 1944. Durham, North Carolina, Duke Univ., Dep. of Chem.)

C. F. H. Allen und C. V. Wilson. *δ*-Bromvaleriansäuremethylester. Die Darst. erfolgt durch Einw. von Brom auf das Ag-Salz der Monomethyladipinsäure. *Methyl-5-bromvaleriat*, Kp.₄ 75—80°. (Org. Syntheses 26, 52—54. 1946.) HULDSCHINSKY 810 TROFIMOW 810

Elliott R. Alexander und Arthur C. Cope. *α*-Cyanoacrylsäureäthylester. Aus Butyraldehyd u. Äthylcyanacetat in Eisessig in Ggw. von Pd unter H₂. Kp.₉ 108—109°. (Org. Syntheses 26, 31—33. 1946.) TROFIMOW 810

C. L. Carter und S. N. Slater. *Herstellung von Phenyl-α-äthyl-α-n-decyl-n-tridecylketon (ω-Äthyl-ω-n-decyl-ω-n-dodecylacetophenon) und verwandten Substanzen.* Zwecks Unters. der physiol. Bedeutung verzweigter Fettsäuren werden mehrere Trialkylsigsäuren nach der Meth. von HALLER u. BAUER (Ann. Chimie 1. [1914.] 5) dargestellt: In die aliphat. Kette eines höheren Homologen des Acetophenons wird durch NaNH₂ u. Alkyljodide erst ein kurz- u. dann ein langkettiges Alkyl eingeführt. Durch NaNH₂-Spaltung des erhaltenen ω,ω,ω-Trialkylacetophenons erhält man das Amid einer verzweigten Fettsäure, das man in konz. H₂SO₄ mittels NaNO₂ in die Säure selbst überführt.

Versuche: 27 g Propiophenon (I) wurden erst mit 8 g NaNH₂ u. 29 g CH₃J in Bzl. methyliert u. dann mit 8 g NaNH₂ u. 38 g Butyljodid butyliert; 20,5 g Verb. vom Kp.₂₅ 140—153°. Diese gaben mit 6 g NaNH₂ in kochendem Bzl. 8 g Amid, F. 88—89° (aus Bzl.-Ligroin). Dessen Lsg. in konz. H₂SO₄ kühlte man durch Kältegemisch u. rührte langsam überschüssige gesätt. NaNO₂-Lsg. ein; es wurde erwärmt, verd. u. ausgeäthert. Den Ae. extrahierte man 3mal mit 2nNaOH, säuerte diese an u. zog mit Chlf. aus, 1,6 g *α,α*-Dimethylhexansäure, Kp. 210—218°. — Aus 14 g Phenyl-n-hexylketon (II) erhielt man durch 2malige Methylierung 15 g Phenyl-*α,α*-dimethylhexylketon, Kp.₁₃ 148—150°; daraus 8 g Amid, Kp.₁₉ 147—149°, F. 101° (aus Bzl.). 7 g Amid gaben 3 g *α,α*-Dimethyl-n-heptansäure, Kp.₂₁ 124—127°, u. wenig Benzoesäure (Rückstand). — 9,7 g Phenyl-sek.-butylketon, 2,4 g NaNH₂ u. 12 g sek.-Butyljodid; 11,1 g Verb. vom Kp.₁₈ 132—152°; daraus 7,8 g rohes Amid, Kp.₁₃ 124—144° u. weiter 1,9 g *α*-Methyl-*α*-äthyl-n-hexansäure, C₉H₁₈O₂, Kp.₂₂ 123—125°. — Aus I durch 2malige Rk. mit NaNH₂ u. Propyljodid Prod. vom Kp.₂₃ 144—152°; daraus Amid, Kp.₂₅ 145—153° u. dann *α*-Methyl-*α*-propyl-n-valeriansäure, Kp.₂₉ 126—129°. — Aus Butyrophenon (III) durch Äthylierung u. Propylierung 31,8 g Prod. vom Kp.₂₇ 147—155°, dann 10,5 g Amid, Kp.₂₆ 144—153°, u. weitere 3,9 g *α,α*-Diäthyl-n-valeriansäure, C₉H₁₈O₂, Kp.₂₉ 128°. — Aus 30 g Phenyl-n-heptylketon (IV) durch 2malige Methylierung 14 g Prod. vom Kp.₁₇ 165° → 8,8 g Amid, Kp.₂₂ 162°, F. 103—104° (aus Bzl.); aus 6 g Amid 3 g *α,α*-Dimethyl-n-octansäure, C₁₀H₂₀O₂, Kp.₂₁ 135—138°. — 14 g II methyliert u. äthyliert; 14 g Prod. vom Kp.₂₆ 179—182° → 8 g Amid, Kp.₁₉ 147—153°. → 2,9 g *α*-Methyl-*α*-äthyl-n-heptansäure, C₁₀H₂₀O₂, Kp.₂₁ 131 bis 135°. — 35 g Phenyl-*α*-amylketon (V) methyliert u. propyliert; 37 g Prod. vom Kp.₁₈ 149 bis 155° → 25,7 g Amid, Kp.₂₀ 145—152°, davon 10 g → 2,8 g *α*-Methyl-*α*-propyl-n-hexansäure, C₁₀H₂₀O₂, Kp.₂₉ 141—143°. — 25 g III äthyliert u. butyliert; 26,2 g Prod. vom Kp.₂₉ 160—170° → 10 g Amid, Kp.₂₆ 153—164°, → 2,4 g *α,α*-Diäthyl-n-hexansäure, C₁₀H₂₀O₂, Kp.₂₅ 135°. — 30 g III. 2mal propyliert; 37,9 g Prod. vom Kp.₂₇ 155—164° → 13,2 g Amid, Kp.₂₇ 153—162°, → 4,3 g *α*-Äthyl-*α*-propyl-n-valeriansäure, C₁₀H₂₀O₂, Kp.₂₉ 132°. — 15 g IV methyliert u. äthyliert; 16 g Prod. vom Kp.₂₁ 167—169° → 12,3 g Amid, Kp.₁₅ 152 bis 162°, → Säuregemisch mit weitem Siedebereich → 2,6 g fl. Säure, Kp.₁₉ 135—140°, ein Teil vom Kp.₁₉ 135—137° wurde analysiert: *α*-Methyl-*α*-äthyl-octansäure, C₁₁H₂₂O₂. — 16 g I, 2mal butyliert; 21,3 g Verb. vom Kp.₁₈ 156—168° → 9,3 g Amid, Kp.₂₃ 163 bis 169°, → 3,2 g *α*-Methyl-*α*-butyl-n-hexansäure, C₁₁H₂₂O₂, Kp.₂₉ 144° (MEERWEIN, Liebigs Ann. Chem. 419. [1919.] 141) gibt Kp.₁₈ 158—159°. — 16 g HI propyliert u. butyliert; 14 g Verb. vom Kp.₂₉ 149—162° → 8,7 g Amid, Kp.₂₂ 142—160°, → 1,4 g *α*-Äthyl-*α*-propyl-n-hexansäure, C₁₁H₂₂O₂, Kp.₂₂ 135—137°. — Isobutyrophenon octyliert; Prod. vom Kp.₂₅ 190° → Amid, Kp.₂₅ 191—193,5°, → *α,α*-Dimethyl-n-decansäure, Kp.₁₉ 153 bis 158°. — Die Synth. von *α,α*-Diäthyl-n-octansäure wurde vergeblich versucht aus IV mit 2maliger Äthylierung u. aus Phenyl-*α*-äthylpropylketon durch n-Hexylierung. — 15 g IV methyliert u. butyliert; 11 g Prod. vom Kp.₁₇ 175—183° → 9 g Amid, Kp.₁₈ 167—169°, → 2,4 g *α*-Methyl-*α*-butyl-n-octansäure, C₁₃H₂₆O₂, Kp.₁₈ 160—162°. — 12 g Phenyl-n-octylketon (VI) 2mal äthyliert; 11 g Prod. vom Kp.₁₆ 175—185° → 8 g Amid, Kp.₂₄ 180 bis 185°, → 1,9 g *α,α*-Diäthylnonansäure, C₁₃H₂₆O₂, Kp.₁₆ 158—163°. — 12 g VI äthyliert u. butyliert; 11 g Prod. vom Kp.₁₆ 190—195° → 9 g Amid, Kp.₁₈ 175—182°, → nach Dest. krist. Benzoesäure enthaltendes Öl, durch 2. Dest. (Kp.₁₆ 165—172°) 1,4 g *α*-Äthyl-*α*-butyl-n-nonansäure, C₁₅H₃₀O₂. — 75 g V äthyliert; 68 g Prod. vom Kp.₁₉ 149—151°, mit 132 g NaNH₂ u. 82 g n-Octyljodid; 50 g Prod. (VII) vom Kp.₁₆ 204—210°, erhitzt

mit 20 g NaNH_2 in Xylol \rightarrow wenig N-haltiges Destillat neben 29 g VII; dies wurde noch einmal mit NaNH_2 behandelt \rightarrow Öl mit weitem Siedebereich, N-haltig, \rightarrow wenig α -Äthyl- α -butyl-n-decansäure, $\text{C}_{18}\text{H}_{32}\text{O}_2$ (mittlere Fraktion vom Destillat mit Kp_{16} 175—195°). — 52 g Phenyl-n-undecylketon u. 8 g NaNH_2 wurden 6 Std. in Bzl. gekocht u. dann mit 35 g $\text{C}_2\text{H}_5\text{J}$ versetzt. Nach Kochen über Nacht 47 g Phenyl- α -äthyl-n-undecylketon, $\text{C}_{20}\text{H}_{32}\text{O}$, Kp_{16} 211°. — Diese Verb. gab durch Erhitzen mit 6,5 g NaNH_2 u. 48,3 g n-Dodecyljodid 33 g Phenyl- α -äthyl- α -n-decyl-n-tridecylketon, $\text{C}_{32}\text{H}_{56}\text{O}$, Kp_{16} 240—246°. Spaltung zu einer Säure $\text{C}_{22}\text{H}_{32}\text{O}_2$ gelang nicht, Nebenprod. war Benzoesäure. (J. chem. Soc. [London] 1946. 130—33. Febr. Univ. of Otago.) LEHMSTEDT. 810

M. Hudlický, β -Chlorallylmalonsäure und α -Methyl- γ -chlorallylmalonsäure und ihre Umwandlung mit konzentrierter Schwefelsäure. Umwandlung von Halogeniden des Vinyltypes in Ketone. 9. Mitt. (8. vgl. WICHTERLE u. HOFMAN, Chem. Listy Vědu Průmysl 39. [1945.] 180.) β -Chlorallylmalonsäure (I), welche aus Trichlorpropan u. Malonester durch Verseifung des gebildeten β -Chlorallylmalonsäurediäthylesters dargestellt wurde, spaltet mit konz. H_2SO_4 unter Bldg. von Acetonylmalonsäure (II) leicht HCl ab. In 137 Std. werden 97,6% HCl abgespalten. II bildet während der Vakuumdest. Lävulinsäure, identifiziert durch das Semicarbazon. — Analog wurde aus Crotonyldichlorid die α -Methyl- γ -chlorallylmalonsäure dargestellt. Wie reaktionskinet. Unterss. zeigen, erfolgt die Abspaltung von HCl mit konz. H_2SO_4 viel langsamer u. unvollständiger als bei I. So wurden nach 26 Tagen nur 87,4% HCl abgespalten. Dieser Befund steht in Übereinstimmung mit den Voraussagen des alternierenden Effektes der Elektronentheorie.

Versuche: β -Chlorallylmalonsäurediäthylester, $\text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{O}_4\text{Cl}$, Kp_{17} 137,5°, aus Diäthylmalonsäureester u. Trichlorpropan mit Na in absol. A.; 22,5% (Ausbeute). — β -Chlorallylmalonsäure (I), $\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_4\text{Cl}$, F. 112—113° (Bzl.), aus vorst. Verb. u. KOH in 80%ig. A.; 45%. — Acetonylmalonsäure (II), aus I u. konz. H_2SO_4 unter Durchleiten von Luft. Die entstandene Fl. wird auf Eis gegossen u. mit $\text{Ba}(\text{OH})_2$ neutralisiert; rotbraune Flüssigkeit. — Lävulinsäure, Semicarbazon, $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{O}_3\text{N}_3$, F. 175° (A.), durch Dest. von II im Vakuum u. Rk. des gebildeten braunen Öls mit Semicarbazidhydrochlorid in Ggw. von Na-Acetat. — Crotyldichlorid [1.1-Dichlorbuten-(2)], Kp_{16} 116—122°, aus Crotonaldehyd unter Zutropfen von PCl_5 bei $20 \pm 2^\circ$ unter Kühlung, 2,5std. Rühren bei Raumtemp., Ausgießen des Reaktionsgemisches auf Eis u. Extraktion mit Bzl.; nach Neutralisation, Waschen mit W., Trocknen u. Abdampfen des Bzl., Dest. bei 41—45° (20—40 mm); 48%. — α -Methyl- γ -chlorallylmalonsäurediäthylester (III), aus vorst. Verb. [unter Umlagerung zu 1.3-Dichlorbuten-(1)], Na u. Malonsäurediäthylester in absol. A. durch Kochen auf dem Wasserbad bis zum Verschwinden der alk. Rk. (4 Std.), Abdampfen des A. u. nach Lösen in W., Extraktion mit Bzl., wobei letzteres nach Trocknen im Vakuum abdestilliert wird; 41%. — α -Methyl- γ -chlorallylmalonsäure, $\text{C}_7\text{H}_9\text{O}_4\text{Cl}$, F. 92° (Bzl.), aus vorst. Verb. durch Verseifen mit wss.-alkoh. KOH. — Abspaltung von HCl aus vorst. Verb. durch konz. H_2SO_4 unter Durchleiten von Luft bei 15°. — α -Methyl- γ -chlorallylbarbitursäure, $\text{C}_8\text{H}_9\text{O}_3\text{N}_2\text{Cl}$, F. 195° (70%ig. A.), aus Harnstoff u. III mit Na in absol. A. (stürm. Rk.) durch 6std. Rk. bei 105°. Nach Abdampfen des A., Lösen in W. u. Ansäuern voluminöse Kristalle. (Chem. Listy Vědu Průmysl 40. 125—27. Juni 1946.)

DIETRICH. 820

Erik Larsson, Über einige Dialkylsulfidtricarbonsäuren. Die von MORGAN u. FRIEDMANN (Biochem. J. 32. [1938.] 733) beschriebene Addition von Thioglykolsäure an Maleinsäure in wss. Lsg. zu Carboxymethylmercaptobernsteinsäure (I) untersucht Vf. unter Luftabschluß bei 20° bei verschied. pH -Werten. Ein mittlerer pH -Wert ist am günstigsten. Entsprechend werden homologe Säuren dargestellt. Die Säuren II u. III müssen in 2 Racemformen vorkommen. Erhalten wurde jeweils nur eine nicht näher untersuchte Säure.

Versuche: Carboxymethylmercaptobernsteinsäure (I), $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6\text{S}$, F. 139—140° (Essigester), a) Lsg. von 9,2 g Thioglykolsäure u. 11,6 g Maleinsäure in 50 cm^3 W. auf dem Wasserbad erwärmen, nach 2 Std. zur Trockene eindampfen, leicht lösl. in W., b) in Lsg. von 13,2 g NaOH in 100 cm^3 W. 15,0 g Thioäpfelsäure lösen, dazu Lsg. von 9,5 g Monochloressigsäure in 100 cm^3 InNaOH , 2 Std. auf dem Wasserbad erwärmen, H_2SO_4 im Überschuß zugeben, mit Ae. extrahieren. — [α -Carboxyäthylmercapto]-bernsteinsäure (II), $\text{C}_7\text{H}_{10}\text{O}_6\text{S}$, F. 179° (W.), aus 10,6 g α -Mercapto-propionsäure u. 11,6 g Maleinsäure, leicht lösl. in Wasser. — [α -Carboxyisopropylmercapto]-bernsteinsäure, $\text{C}_8\text{H}_{12}\text{O}_6\text{S}$, F. 200° (W.), aus 6,0 g α -Mercaptoisobuttersäure, gelöst in 5,8 g Maleinsäure, neutralisiert mit 2nNaOH, 2 Std. auf dem Wasserbad, mit HCl im Überschuß versetzen. Wird auch wie I unter a) dargestellt, ist dann aber stark mit Fumarsäure verunreinigt. — [β -Carboxyäthylmercapto]-bernsteinsäure, $\text{C}_7\text{H}_{10}\text{O}_6\text{S}$, F. 151° (Essigester), aus 10,6 g β -Mercapto-propionsäure u. 11,6 g Maleinsäure. — [β -Carboxypropylmercapto]-bernsteinsäure (III), $\text{C}_8\text{H}_{12}\text{O}_6\text{S}$, F. 184° (Essigester), aus 12,0 g β -Mercaptoisobuttersäure u. 11,6 g Malein-

säure. (Chalmers Tekn. Högskolas Handl. 1945. 3—7. Gothenburg, Chalmers TH, Inst. für org. Chemie.) FROHLOFF. 850

Erik Larsson und Leif Monies, *Über einige schwefelhaltige α -substituierte Derivate der Isobuttersäure*. Vff. beschreiben einige α -substituierte Isobuttersäuren der Form $R-S-C(CH_3)_2-COOH$. Die Mercaptsäuren werden in salzsaurer Bromidlsg. mit K-Bromat zu Sulfonsäuren oxydiert, letztere werden in $lnNaOH$ nicht in Ionen gespalten wie die α -substituierten Säuren.

Mercaptsäuren $R-S-C(CH_3)_2-COOH$: $R = CH_3-$, F. 40°, Kp.₁₂ 113—115°. $R = CH_3CH_2CH_2-$, Kp.₂₀ 132—133°, D.²⁰ 1,0604, n_D²⁰ 1,4791. $R = CH_3CH_2CH_2-$, Kp.₂₀ 136 bis 138°, D.²⁰ 1,0445, n_D²⁰ 1,4764. $R = (CH_3)_2CH-$, F. 43°, Kp.₁₅ 131—132°. $R = C_6H_5-$, F. 65—66°. $R = C_6H_5CH_2-$, F. 131° (W.). $R = C_6H_5CH_2CH_2-$, F. 69° (PAe.). — *Sulfosäuren* $R-SO_2-C(CH_3)_2-COOH$: $R = CH_3-$, F. 164—165° (Essigester + PAe.). $R = CH_3CH_2-$, F. 93—94° (Essigester + PAe.); $R = CH_3CH_2CH_2-$, F. 86—87° (Essigester + PAe.). $R = C_6H_5-$, F. 146—147° (W.). $R = C_6H_5CH_2-$, F. 154° (W.). $R = C_6H_5CH_2CH_2-$, F. 141° (W.). (Chalmers Tekn. Högskolas Handl. 1945. 9—12. Gothenburg, Chalmers TH, Inst. für org. Chemie.) FROHLOFF. 850

Erik Larsson, Sven Hernnäs und Harald Torsell, *Über einige neue Polymethylen-bis- $[\beta$ -mercaptosäuren]*. Vff. stellen Polymethylen-bis- $[\beta$ -mercaptopropionsäuren] aus dem sek. Na-Salz der β -Mercaptopropionsäure (I) u. Polymethylenbromiden in wss.-alkoh. Lsg. dar. Beide S-Atome der Säuren werden in salzsaurer KBr-Lsg. mit $KBrO_3$ zu Sulfongruppen oxydiert.

Versuche: *Trimethylen-bis- $[\beta$ -mercaptopropionsäure]*, $C_6H_{16}O_4S_2$, F. 109° (Essigester), zu einer Lsg. von 10,6 g I in 9,6 g $NaOH$ u. 35 cm³ W. gibt man 10,1 g Trimethylenbromid u. so viel A., bis das Reaktionsgemisch in der Wärme homogen ist, kocht 1 bis 2 Std., neutralisiert, dest. den A. auf dem Wasserbad ab, löst den Rückstand in W. u. fällt mit HCl , in W. schwer löslich. — *Tetramethylen-bis- $[\beta$ -mercaptopropionsäure]*, $C_{10}H_{18}O_4S_2$, F. 108° (Bzl.). — *Pentamethylen-bis- $[\beta$ -mercaptopropionsäure]*, $C_{11}H_{20}O_4S_2$, F. 110° (W.), Ausbeute 80%. (Chalmers Tekn. Högskolas Handl. 1945. 13—14. Gothenburg, Chalmers TH, Inst. für org. Chemie.) FROHLOFF. 850

Lester Friedman und Edward Kosower, *α -Ketoglutaräure*. Aus *Äthyloxalylsuccinat* (I) mit konz. HCl . I wird durch Kondensation von Äthyloxalat mit Äthylsuccinat in Ggw. von K-Äthylat erhalten. I wird mit konz. HCl über Nacht stehengelassen. Das Gemisch wird durch Dest. eingengt, bis die Flüssigkeitstemp. 140° erreicht hat. Nach Abkühlen α -Ketoglutaräure, F. 109—110° (Aceton-Benzol). (Org. Syntheses 26. 42—44. 1946.) TROFIMOW. 870

J. V. Košťík, L. Loukota und Z. Vejdělek, *Neue Substitutionsderivate des Thioharnstoffs*. Bei der Synth. von die Thyroxinbildg. im Körper dämpfenden Stoffen wurde nach der HOFMANN-Synth. (1868) eine Reihe neuer *Thioharnstoffderiv.* hergestellt; ihre Löslichkeiten werden angegeben.

Versuche: *N-Methyl-N'-diäthylthioharnstoff*, $C_6H_{14}N_2S$, F. 25—28°, durch Zugabe von 40 cm³ frisch dest. Diäthylamin in 20 cm³ A. zu 15 g Methylisothiocyanat (I) u. 50 Min. Erhitzen, aus Bzl.-Toluol (1:1) Tafelchen; 10 g (Ausbeute). — *N-Methyl-N'-diäthanolthioharnstoff*, $C_6H_{14}O_2N_2S$, Zers. bei 80°/24 Torr unter NH_3 -Entw., analog Vorst. aus 21 g Diäthanolamin u. 15 g I, schwach gelbliches, sehr viscoses Öl; Ausbeute quantitativ. — *N-Propyl-N'-dimethylthioharnstoff*, $C_8H_{16}N_2S$, aus 8 g n-Propylisothiocyanat (II) u. 14 g Dimethylamin in A., viscoses farblose Fl.; Ausbeute quantitativ. — *N-Propyl-N'-diäthylthioharnstoff*, $C_8H_{18}N_2S$, aus 5 g II in Methanol u. Diäthylamin, gelbliche viscoses, ölige Fl.; 7 g. — *N-Propyl-N'-isopropylthioharnstoff*, $C_8H_{16}N_2S$, F. 76°, aus 30 g 20%ig. Lsg. von Isopropylamin u. 8 g II; aus 50%ig. A. Kristallnadeln; 10 g. — *N-Allyl-N'-methylbutylthioharnstoff*, $C_9H_{18}N_2S$, aus 15 g Allylisothiocyanat u. 14 g Methyl-n-butylamin (Kp. 88—90°), schwach gelbliches Öl; 95%. — *N-Allyl-N'-diäthanolthioharnstoff*, $C_8H_{16}O_2N_2S$, aus 50 g Allylisothiocyanat u. 54 g Diäthanolamin, schwach gelbliche, stark viscoses Fl., Zers. unter NH_3 -Bldg. beim Vers. einer Dest.; Ausbeute quantitativ. (Chem. Listy Vědu Průmysl 40. 281—82. 10/12. 1946. Prag., Forschungs- u. Kontrollinst. d. Verein. pharmazeut. Fabriken, I. Sekt.) ROTTER. 880

H. Lecoq, *Die Reduzierbarkeit von Aminoxyden*. *Aminoxyde* liefern in Ggw. von Essigsäureanhydrid als Katalysator sek. u. tert. Amine: 1) $R_2 = N(C_2H_5) = O \rightarrow R = N - H + C_2H_4O$ (Abbau). 2) $R_2 = N(C_2H_5) = O + C_2H_4O \rightarrow R_2 = N - C_2H_5 + C_2H_4O_2$ (Red.). Der sich nach Gleichung 1 bildende Aldehyd red. nach 2 noch vorhandenes Aminoxyd, wobei die Reduzierbarkeit umgekehrt proportional zur Basizität des zugehörigen Amins ist.

Versuche: Nach verschied. langer Einwirkungs-dauer von Essigsäureanhydrid (I) auf *Aminoxyde* wurde einmal die gebildete CH_3COOH bestimmt, zum andern der Aldehyd mit einem N_2 -Strom aus dem Reaktionsgemisch entfernt u. so der Oxydation entzogen.

Es wurde mit 10%ig. H₂O₂, mit NaHSO₃ u. argentometr. bestimmt. Untersucht wurden *Triäthylaminoxid*, *Diäthylanilinoxid*, *Äthylpiperidinoxid* u. *Triallylaminoxid*. Analog wurde die red. Wrkg. von *Formaldehyd*, *Acetaldehyd* u. *Acrolein* auf die verschied. Amine ohne u. in Ggw. von I gemessen. (Bull. Soc. roy. Sci. Liège 12. 484—91. Juni 1943. Liège, Univ., Labor. de Chim. anal. et toxicol.) FAASS. 910

Kevin E. Kavanagh und **F. F. Nord**, *Katalytische Hydrierung von Cyanessigsäure-äthylester*. Vff. beschreiben eine Meth. zur Herst. von β -Alanin durch Hydrierung von Cyanessigsäureäthylester (I) mit H₂/Pd-Polyvinylalkoholkatalysator. 6,4 g I werden während 20 Std. bei Zimmertemp. u. n. Druck in Ggw. eines Katalysators aus 30 mg Pd u. 500 mg Polyvinylalkohol in 100 cm³ 0,5 n, 50% A. haltiger HCl hydriert. Durch Zugabe von A. wird der koll. Katalysator ausgeflockt u. die nach Abdampfen des A. erhaltene wss. Lsg. durch Schütteln mit Ae. von nichtred. I befreit. Die Trennung zwischen anfallendem NH₄Cl u. β -Alaninhydrochlorid erfolgt durch fraktionierte Kristallisation aus heißem Alkohol. Nach Verseifung u. Abdampfen der überschüssigen HCl wird die Base mit Ag₂O-Aufschlammung in Freiheit gesetzt u. das überschüssige Ag₂O als Sulfid gefällt. Ausbeute 15%. (J. Amer. chem. Soc. 66. 2126. Sept. 1944. New York, N. Y., Fordham Univ., Dep. of Org. Chem.) LEHWALD. 950

Ernst Redemann und **Roland N. Icke**, *Eine bequeme Synthese von dl-Serin*. Die von Vff. beschriebene Synth. von *dl-Serin*, C₂H₇NO₃, geht aus von β -Äthoxyäthanol („Cello-solve“), welches mittels Kupferchromit-Katalysator nach LAZIER u. ARNOLD (C. 1939. II. 1826) in *Äthoxyacetaldehyd* übergeführt wurde, wobei es sich als zweckmäßig erwies, den Katalysator mit Isopropanol bei hohen Temp. zu aktivieren. Arbeitstemp. 310 bis 330°, Isolierung des Aldehyds durch fraktionierte Dest. (Kp. 96—107°); Ausbeute 30 bis 35%. Die weitere Umsetzung erfolgte in Form des Äthoxyacetaldehydammoniaks mit Ammoniumcyanid in 18 Std. bei 20° nach der modifizierten STRECKERschen Methode. Ausbeute an *dl-Serin*, berechnet auf Äthoxyacetaldehyd, 51%. (J. org. Chemistry 8. 159 bis 161. März 1943. Pasadena, Calif., Labors. Gordon A. Alles.) HEYNS. 950

Joseph S. Fruton, *Synthese von Peptiden des l-Serins*. Aus *l-Serin* wurden nach dem Carbobenzoxycyverf. *Serylpeptide* dargestellt. Carbobenzoxy-*l-Serinazid* (I) wurde mit Glycin-, Alanin-, Serin- u. Glutaminsäureester gekuppelt u. nach Verseifung u. katalyt. Hydrierung die entsprechenden *Dipeptide* erhalten. I ergab beim Erwärmen auf 40° *4-Carbobenzoxycarbinooxazolidon*-(2). Die vorst. Umsetzung muß daher bei Temp. unter 25° stattfinden. Von den Serylpeptiden wurden die Hydrolysegeschwindigkeiten mit Darmschleimhautextrakten von Schweinen untersucht. Die Serylpeptide verhielten sich alle etwa wie Glycylglycin. *l-Leucylglycin* hydrolysierte sehr viel schneller.

Versuche zu: Carbobenzoxy-*l-serin*, C₁₁H₁₅O₃N, F. 121°, [α]_D³² + 5,6° (6% in Eisessig). *Hydrazid*, C₁₁H₁₅O₄N₃, F. 181°. *Amid*, C₁₁H₁₄O₄N₂, F. 132—133°, [α]_D²⁶ + 14,4° (5% in Äthanol). — Carbobenzoxy-*l-serylglycinbenzylester*, C₂₀H₂₂O₆N₂, F. 102°. — *Seryl-glycin*, C₅H₁₀O₃N₂, [α]_D²⁶ + 30,2° (6% in nHCl). — Carbobenzoxy-*l-serylglycinäthylester*, C₁₅H₂₀O₄N₂, F. 105—107°. — Carbobenzoxy-*l-serylglycin*, C₁₁H₁₄O₆N₂, F. 131°. — Carbobenzoxy-*l-seryl-l-alaninmethylester*, C₁₅H₂₀O₆N₂, F. 113—114°. — Carbobenzoxy-*l-seryl-l-alanin*, C₁₄H₁₈O₄N₂ · 1/2 H₂O, wasserfrei: 3 Std. im Vakuum 100° über P₂O₅, F. 161 bis 162°. — *l-Seryl-l-alanin*, C₆H₁₂O₄N₂, [α]_D²⁶ = -30,4° (6% in nHCl). — Carbobenzoxy-*l-seryl-l-serinmethylester*, C₁₆H₂₀O₇N₂, F. 143—145°. — Carbobenzoxy-*l-serylserin*, C₁₄H₁₈O₇N₂, F. 169—171°. — *l-Serylserin*, C₆H₁₂O₅N₂, [α]_D²³ = +14,2° (7% in nHCl). — Carbobenzoxy-*l-seryl-l-glutaminsäurediäthylester*, C₂₀H₂₈O₈N₂, F. 85—86°. — Carbobenzoxy-*l-seryl-l-glutaminsäure*, C₁₁H₂₀O₈N₂, F. 152—153°. — *l-Seryl-l-glutaminsäure*, C₈H₁₄O₆N₂, [α]_D²⁵ = -9,4° (6% in nHCl). — *4-Carbobenzoxycarbinooxazolidon*-(2), C₁₁H₁₂O₄N₂, F. 171°. (J. biol. Chemistry 146. 463—70. Dez. 1942. New York, Rockefeller Inst. for Med. Res.) HEYNS. 950

Herbert H. Anderson, *Chlorthiocyanate des Phosphors und des Siliciums*. *Phosphorchlor(iso)cyanat*. Vff. bringt SiCl₃, POCl₃ u. PCl₅ mit AgOCN, AgNCO u. AgSCN durch längeres Erhitzen auf dem Wasserbad in Bzl. oder CS₂ zur Reaktion. — *Siliciumtrichlorthiocyanat*, SiCl₃(SCN), Kp. 129,5°, F. -75°; aus 0,54 Mol SiCl₄ u. 0,60 Mol AgSCN D₂₄ 1,461; n₂₀ 1,5091; 0,33 Mol (Ausbeute). Daneben 0,08 Mol Si(SCN)₄. — *Phosphoryldichlorthiocyanat*, POCl₂(SCN), Kp. 173°, F. -55°; aus 1,45 Mol POCl₃ u. 1,20 Mol AgSCN D₂₅ 1,587; n₂₀ 1,5649; 0,28 Mol. Daneben 0,32 Mol P(O)(SCN)₃. — *Phosphordichlorisocyanat*, PCl₂(NCO), Kp. 104,4°, F. -99°; aus 0,67 Mol AgNCO mit 1,15 Mol PCl₅ u. 2 Mol CS₂ oder mit 2,07 Mol reinem PCl₃; D₂₀ 1,513; 0,13 Mol. Das bei ca. 135° sd., nebenher entstehende PCl(SCN)₂ konnte wegen Disproportionierung nicht isoliert werden. — Auch die übrigen hergestellten Verb. disproportionieren beim Erhitzen oder Stehen bei Zimmertemp. zu reinem Halogenid u. Pseudohalogenid. — Vgl. der Darst. u. der Stabilität der Pseudohalogenverb. des P u. Si ergibt, daß die Chlorthiocyanate leichter

darstellbar, aber weniger beständig sind als die entsprechenden Chlorisocyanate, u. daß gemischte Halogenide oder Pseudohalogenide des 5wertigen P in Phosphoryl- u. Thio-phosphorylverb. beständiger sind als die von 3wertigem P. (J. Amer. chem. Soc. 67, 223 bis 225. Febr. 1945. Cambridge, Mass., Harvard Univ., Chem. Labor.)

GROSSE-RUYKEN. 980

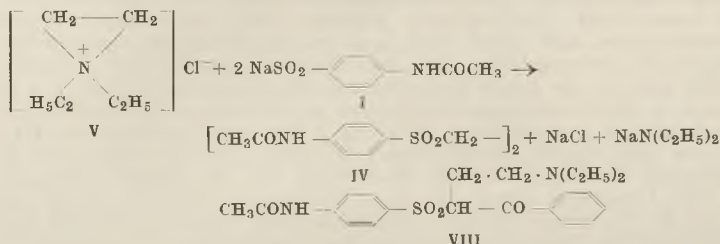
P. S. Varma, K. S. Venkat Raman und P. M. Nilkantiah, *Halogenierung*. 23. Mitt. *Halogenierung von Fluorbenzol und o-, m- und p-Fluortoluol*. (21. vgl. C. 1940. I. 3512.) Bei der Einw. von Chlor, Brom u. Jod auf *Fluorbenzol* (I), *o-* (II), *m-* (III) u. *p-Fluortoluol* (IV) entstehen Gemische von Halogenierungsprodukten. Die Konst. der erhaltenen Substanzen wurde durch Überführung in bekannte Verb. oder durch Oxydation zu Fluorbenzoesäurederiv. oder durch Darst. aus den entsprechenden Aminoverbb. nach der SANDMEYER-Rk. sichergestellt. — Bei der Chlorierung von I in Ggw. von Fe-Pulver entstehen die *p-Chlor-* u. die *3,4-Dichlorverbindung*. Die Bromierung liefert *2,4-Dibromfluorbenzol*. — Die Chlorierung von II führt zu *2-Fluor-5-* u. *-6-chlortoluol*, die Umsetzung mit J₂ in Ggw. von NaNO₂ u. H₂SO₄ zu *2-Fluor-5-u.-6-jodtoluol*. Aus III u. Br₂ in CCl₄-Lsg. bei Ggw. von Fe-Pulver bilden sich *3-Fluor-4-u.-6-bromtoluol*; mit J₂ entstehen *3-Fluor-4-u.-6-jodtoluol*. Bei der Bromierung von IV entsteht *4-Fluor-3-bromtoluol*. — Durch Umsetzung von *o-, m-* u. *p-Fluorbenzylchlorid* oder *-bromid* mit KJ u. Aceton wurden die entsprechenden *Fluorbenzyljodide*, bräunlich gefärbte, Augenreizende, bei gewöhnlichem Druck unter teilweiser Zers. destillierende Flh., gewonnen. Ferner wurden einige *o-* u. *m-Fluorbenzylhalogenide* dargestellt.

Versuche: *p-Chlorfluorbenzol* (V), Kp. 130°, durch Einleiten von 1 Mol Cl₂ in 10 cm³ I u. 0,5 g Fe-Pulver unter gelegentlichem Schütteln; 10,3 g; mit 2 Mol Cl₂ entstehen 3,5 g V u. 11,8 g eines bei 169—175° sd. Gemisches aus *2,4-* u. *3,4-Dichlorfluorbenzol*. — *3,4-Dibromfluorbenzol*, C₆H₃Br₂F, durch 8std. Kochen von 15 g *p-Fluorbrombenzol* u. 1 g Fe-Pulver mit 4,5 cm³ Br₂ am Rückflußkühler; aus A. Nadeln, F. 69°; 5,8 g. Daneben 11,8 g *2,4-Dibromfluorbenzol*, C₆H₃Br₂F, Kp.₃₂ 103—105°, Kp.₃₈ 109—112°, Kp._{75,6} 214—216°, die auch erhalten wird, wenn man die Diazoniumsalzlg. von 25 g *2,4-Dibromanilin* mit 50 cm³ 40%ig. HBF₄ versetzt, das ausgefallene, mit A. u. Ae. gewaschene Fluorborat mit 100 cm³ W. 6 Std. kocht u. das beim Erkalten abgeschiedene dunkelbraune Öl mit Chlf. extrahiert. — *p-Jodfluorbenzol*, Kp._{75,6} 178—181°, durch Eintropfen von 20 cm³ rauchender H₂SO₄ in ein sd. Gemisch aus 5 cm³ I, 6,5 g J₂, 8 g NaNO₂ u. 20 cm³ CCl₄, 4std. Kochen am Rückfluß u. Eingießen in W.; 9 g. Die Verb. liefert beim Erhitzen mit Kupferbronze auf 200—220° *4,4-Difluordiphenyl*, F. 89°. — Beim Einleiten von 1,3 Mol Cl₂ in 15 cm³ II u. 0,3 g Fe-Pulver im Laufe von 5—6 Std. bilden sich 3,5 g *2-Fluor-6-chlortoluol* (Kp._{75,2} 151—152°), welches zu *2-Fluor-6-chlorbenzoesäure* (F. 159°) oxydierbar ist, u. 11,5 g *2-Fluor-5-chlortoluol*, C₇H₆ClF (Kp._{75,2} 157—159°), welches auch bei der Diazotierung von *2-Fluor-5-aminotoluol* mit NaNO₂ u. HCl bei 0° u. Behandlung mit CuCl u. konz. HCl entsteht u. bei der Oxydation *2-Fluor-5-chlorbenzoesäure*, C₇H₄O₂ClF (F. 168°) liefert. — *2-Fluor-5-jodtoluol*, C₇H₆JF, Kp.₈ 85°, durch Eintropfen von 25 cm³ rauchender H₂SO₄ in ein Gemisch aus 15 cm³ II, 40 cm³ CCl₄, 20 g J₂ u. 15 g NaNO₂ bei 120° u. 2std. Erhitzen auf 150—160°, 13,8 g; daneben 5,3 g *2-Fluor-6-jodtoluol*, Kp.₈ 114—116°. — *3-Fluor-6-jodtoluol*, C₇H₆JF, Kp.₃ 138—139°, analog aus III neben *3-Fluor-4-jodtoluol*. — *3-Fluor-6-bromtoluol* (VI), C₇H₆BrF, Kp._{75,6} 177°, durch Zutropfen einer Lsg. von 8 cm³ Br₂ in 20 cm³ CCl₄ zu einer Lsg. von 15 cm³ III in 20 cm³ CCl₄ u. 0,5 g Fe-Pulver unter Kühlung u. Stehenlassen über Nacht, 18,7 g; daneben 5,2 g *3-Fluor-4-bromtoluol*, Kp._{75,6} 169°. — *3-Fluor-6-brombenzoesäure*, C₇H₄O₂BrF, aus VI durch Oxydation mit alkal. KMnO₄; in Ae. u. A. lösl. Nadeln, F. 151°. — *4-Fluor-3-bromtoluol*, C₇H₆BrF, Kp._{75,7} 174—177°, aus IV in CCl₄ mit Br₂ in Ggw. von Fe-Pulver. — *4-Fluor-3-brombenzoesäure*, C₇H₄O₂BrF, aus vorst. Verb. mit alkal. KMnO₄; in kaltem W. wenig lösl. Kristalle, F. 156°. — *o-Fluorbenzyljodid*, C₇H₆JF, Kp.₃ 91°. — *m-Fluorbenzyljodid*, Kp.₁₂ 98°. — *p-Fluorbenzyljodid*, Kp.₉ 102—103°. — Wenn 2 Mol Cl₂ in 10 cm³ auf dem Sandbad erhitztes III eingeleitet werden, entstehen *m-Fluorbenzylchlorid* (Kp._{75,6} 176°) u. *m-Fluorbenzylchlorid*, C₇H₅ClF (Kp._{75,6} 195—197°). — *m-Fluorbenzylbromid*, C₇H₆BrF, Kp.₈ 108—110°, aus III u. Br₂ oder aus *m-Fluorbenzylbromid* u. Br₂. — *o-Fluorbenzylchlorbromid*, C₇H₅ClBrF, Kp.₇ 109—110°. — *m-Fluorbenzylchlorbromid*, Kp.₉ 111—113°, Kp._{75,6} 228—230°. (J. Indian chem. Soc. 21. 112—16. März 1944. Benares, Hindu Univ., Organ. Chem. Labor.)

FORCHE. 1010

Alan A. Goldberg, *Synthese von Diaminosulfonen*. Auf Grund der hohen baktericiden Wirksamkeit des 4,4'-Diaminodiphenylsulfons werden einige *p*-Aminophenylsulfone mit aliph. Resten dargestellt u. als Mittel gegen Bakterieninfektionen geprüft. Während die Addition von *p*-Acetamidobenzolsulfinsäure (I) an Äthylamin nicht in der gewünschten Richtung verläuft u. die Umsetzung von I mit *K*-Äthanolaminsulfat nicht das gewünschte *p*-Acetamidophenyl- β -aminoäthylsulfon liefert, wurde gefunden, daß bei der Konden-

sation des Na-Salzes der I mit β -Bromäthylphthalimid in guter Ausbeute das *p*-Acetamidophenyl- β -phthalimidoäthylsulfon (II) entsteht, das beim Verseifen mit konz. HCl in *p*-Aminophenyl- β -aminoäthylsulfon (III) übergeht. Die analoge Kondensation mit β -Diäthylaminoäthylchlorid ergibt kein Monosulfon, sondern unter Abspaltung von Diäthylamin das Disulfonyläthan IV, das auch aus I u. Äthylenbromid oder α,β -Dibrombernsteinsäure (vgl. C. 1946. II. 364) erhalten wird. Als Mechanismus für diese anomale Bildungsweise des IV wird angenommen, daß Diäthylaminoäthylchlorid in seiner „monomeren“ quaternären Form V vorliegt, die für die S-Äkylierung verantwortlich ist.



p-Aminophenyl- γ -diäthylaminopropylsulfon (VI) wurde durch Umsetzung von *p*-Acetamidophenylphenacetyl-sulfon (VII) mit Diäthylaminoäthylchlorid u. Verseifen des Kondensationsproduktes VIII erhalten. — III, VI u. α,β -Bis-[*p*-aminophenylsulfonyl]-äthan (IX) besitzen zwar nur eine geringe Giftigkeit, waren aber auch wenig oder überhaupt nicht wirksam.

Versuche: *p*-Acetamidophenyl- β -phthalimidoäthylsulfon (II), C₁₈H₁₆O₅N₂S, F. 228 bis 230°, aus dem wasserfreien K-Salz von I mit β -Bromäthylphthalimid in sd. Amylalkohol (+ wenig Cu), aus Essigsäure prismat. Nadeln. — *p*-Aminophenyl- β -phthalimidoäthylsulfon, C₁₆H₁₄O₄N₂S, F. 200—202°, aus II mit sd. wss. alkoh. HCl, aus A. Flocken. — *p*-Aminophenyl- β -aminoäthylsulfon (III), C₉H₁₂O₂N₂S, F. 120—122°, aus II mit sd. 10nHCl (12 Std.), Extrahieren aus dem mit NaOH gefällten Verseifungsprod. mit Methanol + Aceton u. Reinigen über das Hydrochlorid, Nadeln; 100%. — Dihydrochlorid, C₉H₁₄O₂N₂Cl₂S, F. 238—240°, aus 98%ig. A + wenig konz. HCl Tafeln. — *N*- β -Bromäthylbenzamid, C₉H₁₀ONBr, F. 100—102°, aus Benzoylchlorid u. β -Bromäthylaminhydrochlorid in kalter 5nNaOH, aus Bzl. + Ligroin Nadeln. — *p*-Acetamidophenyl- β -benzamidoäthylsulfon, C₁₇H₁₄O₄N₂S, F. 218—220°, aus Vorst. mit dem trocknen Na-Salz von I in sd. Xylol (+ Cu), aus wss. A. Nadeln. — *p*-Aminophenyl- β -benzamidoäthylsulfon, C₁₆H₁₆O₃N₂S, F. 172—174°, aus Vorst. durch Verseifen mit 5nNaOH in sd. A., aus 80%ig. A. Nadeln. Beim Verseifen mit sd. 10nHCl entstand III. — α,β -Bis-[*p*-acetamidophenylsulfonyl]-äthan (IV), C₁₈H₂₀O₆N₂S₂, F. 284—286°, aus β -Diäthylaminoäthylchlorid (erhalten aus dem Hydrochlorid mit der berechneten Menge NaOH u. Extrahieren mit Ae.) u. dem Na-Salz von I (+ Cu) in sd., wasserfreiem Isopropanol oder Amylalkohol, weniger gut in Toluol + Bzl. (7 : 1), oder aus Äthylenbromid u. dem Na-Salz von I (+ Cu) in sd. Xylol, oder aus α,β -Dibrombernsteinsäure u. I in sd. wss. NaOH (p_H 7—7,5); aus 95%ig. Essigsäure, wss. Pyridin oder 90%ig. Dioxan Nadeln. Als Nebenprod. bei der Kondensation mit β -Diäthylaminoäthylchlorid entstanden *p*-Toluol-*N,N*-diäthylsulfonamid, C₁₁H₁₄O₂NS, F. 60—62°, u. Diäthylamin [Hydrochlorid, C₄H₁₂NCl, F. 220—222°]. — α,β -Bis-[*p*-aminophenylsulfonyl]-äthan (IX), C₁₄H₁₆O₄N₂S₂, F. 316—320°, durch Verseifen von IV mit 10nHCl in Essigsäure u. Spalten des Hydrochlorids mit NH₃ oder mit H₂SO₄ in 95%ig. Essigsäure, aus 90%ig. Dioxan Prismen. Dihydrochlorid, C₁₄H₁₈O₄N₂Cl₂S₂, F. 330°, Nadeln. — Tetraäthyläthylendiamin, Kp.₆ 60 bis 62°, Kp.₁₁ 78°, Kp.₁₄ 83°, Kp.₇₆₀ 188—190°, aus β -Diäthylaminoäthylchlorid u. Diäthylamin in Bzl. bei 100° in der Druckflasche oder analog aus Äthylenbromid u. Diäthylamin (+ Cu) u. Neutralisieren mit NaOH. Dihydrochlorid, C₁₀H₂₀N₂ · 2 HCl, F. 184 bis 186°. — Dithioacetanilid (Bis-[*p*-acetamidophenyl]-disulfid), C₁₆H₁₆O₂N₂S₂, F. 182 bis 184° bzw. 216—218°, aus I u. Äthanolaminsulfat in der berechneten Menge 1,66nKOH bei 140° im Autoklaven u. Extrahieren des unlösl. Reaktionsprod. mit 90%ig. A. (+ wenig wss. NH₃), aus der alkoh. Lsg. Nadeln. Dithioanilin (Bis-[*p*-aminophenyl]-disulfid), C₁₂H₁₂N₂S₂, F. 78—80°, aus vorst. Anilid mit 10nNaOH in sd. A. u. Spalten des Hydrochlorids, aus wss. Methanol + A. gelbe Nadeln. Dihydrochlorid, C₁₂H₁₂N₂S₂ · 2 HCl, F. 240 bis 242° (erweicht bei 234°), prismat. Nadeln. — *p*-Aminophenyl-*p*-diäthylaminopropylsulfon (VI)-dihydrochlorid, C₁₃H₂₄O₂N₂Cl₂S, F. 180—186° (Zers.), aus der Na-Verb. von VII in A. mit Diäthylaminoäthylchlorid (Kp.₂₅ 55°) bei 40°, Verseifen des öligen Kondensations-

sationsprod. VIII mit wss.-alkoh. NaOH u. Fällen des als Öl erhaltenen VI in A. mit konz. HCl, hygroskop. Kristallaggregate. (J. chem. Soc. [London] 1945. 826—29. Nov. Bradford-on-Avon, Wilts., Ward, Blenkinsop & Co. Res. Labors.) GOLD. 1090

H. T. Öpenschaw und F. S. Spring, *Darstellung und Eigenschaften von Sulfonacetamiden: Eine Methode zur Trennung von Sulfonamiden von N-Alkylsulfonamiden*. Sulfonacetamide verhalten sich bei der Titration mit Alkali u. Phenolphthalein wie einbas. Säuren. Diese saure Fig. kann zur Trennung von Sulfon- u. N-Alkylsulfonamiden herangezogen werden, indem man ein solches Gemisch acetyliert u. das Sulfonacetamid mit NaHCO₃-Lsg. herauslöst. Die Acetylgruppe kann in alkal. Lsg. danach leicht wieder hydrolysiert werden.

Versuche: Durch Kochen von 1 Teil Sulfonamid mit 2 $\frac{1}{2}$ Teilen Acetylchlorid gegebenenfalls in 2 $\frac{1}{2}$ Eisessig wurden folgende Sulfonacetamide hergestellt: Benzol-, C₆H₅O₂NS, F. 124—125°; prismat. Nadeln (aus wss. A.). — *p*-Toluol-, C₆H₁₁O₂NS, F. 137°, platte Nadeln. — α -Toluol-, C₇H₁₁O₂NS, F. 130°; Nadeln. — *p*-Äthylbenzol-, C₁₀H₁₃O₂NS, F. 97°; Mikrokristalle. — 2.4.5-Trimethylbenzol-, C₁₁H₁₅O₂NS, F. 155°; Prismen. — 2.4.6-Trimethylbenzol-, C₁₁H₁₅O₂NS, F. 165,5°; prismat. Nadeln. — 1-Naphthalin-, C₁₂H₁₁O₂NS, F. 185°; große Prismen. — 2-Naphthalin-, C₁₂H₁₁O₂NS, F. 145—146°; kleine Plättchen. — 6-Tetralin-, C₁₂H₁₅O₂NS, F. 138°; feine Nadeln. — *p*-Cymol-, C₁₂H₁₇O₂NS, F. 149°, Lamellen. — *p*-Methoxybenzol-, C₉H₁₁O₂NS, F. 140°; Prismen. — *p*-Äthoxybenzol-, C₁₀H₁₃O₂NS, F. 151,5°; prismat. Nadeln. — *m*-Nitrobenzol-, C₈H₈O₂N₂S, F. 189°; kleine Blättchen. — *p*-Nitrobenzol-, C₈H₈O₂N₂S, F. 192°; prismat. Nadeln. — *p*-Brombenzol-, C₈H₈O₂NBrS, F. 202—203°; Blättchen. — 2.5-Dichlorbenzol-, C₈H₈O₂NCl₂S, F. 214°; Nadeln. — 2.5-Dibrombenzol-, C₈H₈O₂NBr₂S, F. 228°; Prismen. — Von diesen Verb. wurde das Mol.-Gew. durch Titration mit n/10 NaOH bestimmt. Die gefundenen Werte stimmten gut mit den berechneten überein. — *N*-substituierte Sulfonacetamide: *N*-Benzylbenzol-, C₁₅H₁₅O₂NS, F. 76°; Prismen (aus wss. A.). — *N*-Benzyl-*p*-toluol-, C₁₆H₁₇O₂NS, F. 98°; Lamellen. — *N*-Methyl-*p*-brombenzol-, C₈H₁₀O₂NBrS, F. 94°; platte Nadeln. — *N*-Äthyl-*p*-brombenzol-, C₁₀H₁₂O₂NBrS, F. 88,5—89,5°; Prismen. — *N*-Benzyl-*p*-brombenzol-, C₁₅H₁₄O₂NBrS, F. 88—89°; kleine Nadeln. — *N*-Methyl-*m*-nitrobenzol-, C₈H₁₀O₂N₂S, F. 132°; Tafeln. — *N*-Äthyl-*m*-nitrobenzol-, C₁₀H₁₂O₂N₂S, F. 89°; prismat. Nadeln. — *N*-Methyl- β -naphthalin-, C₁₃H₁₃O₂NS, F. 82°; feine Nadeln. — *N*-Äthyl- β -naphthalin-, C₁₄H₁₅O₂NS, F. 76°; Nadeln. — *N*-Benzyl- β -naphthalin-, C₁₉H₁₇O₂NS, F. 168,5—169°; Tafeln. — Die Sulfonacetamide lassen sich mit CH₃N₂ leicht methylieren. (J. chem. Soc. [London] 1945. 234—36. Jan./April. Manchester, Univ.) NEZEL. 1090

Reynold C. Fuson, Norman Rabjohn, W. J. Shenk jr. und WM. E. Wallace, *Synthese von α -Mesitylpropionmesitylen*. Zur Darst. von α -Mesitylpropionmesitylen (I) versuchten Vff. zunächst die Methylierung von Desoxymesitoin ohne Erfolg. Auch ein Vers., Mesitylessigester mit Formaldehyd oder Essigester zu kondensieren blieb erfolglos. Dagegen gelang die Synth. aus Mesitylacetonnitril (II) durch Methylierung zu α -Mesitylpropionitril, Verseifung zur entsprechenden Säure u. Kondensation des Säurechlorids mit Mesitylen. II lieferte über *d*-Acetylmesitylacetonnitril (III) 1-Cyan-2-methoxypropen-(1)-ylmesitylen, das durch Hydrolyse in Mesitylacetone übergeführt wurde. Dieses konnte auch direkt aus II u. CH₃MgJ dargestellt werden. Vers., I aus 1-Mesityläthanol über das entsprechende Äthylchlorid mit Mesityl-MgCl darzustellen, führten zur Bldg. von 2.3-Dimesitylbutan u. Mesitylcarbonsäure.

Versuche: Mesitylessigsäureäthylester, C₁₃H₁₈O₂, Kp.₂₂ 152—153°; a) aus dem Säurechlorid u. A. bei Ggw. von *p*-Toluolsulfonsäure; 95% (Ausbeute). b) Durch Verseifung von II mit A. u. H₂SO₄ (17 Std. Rückfluß); 67%. Daneben entsteht hierbei eine nicht näher untersuchte Verb. C₂₂H₂₈ON, F. 236—237°. — Mesitylmalonsäurediäthylester (?), C₁₆H₂₂O₄, F. 49—50° (A.); durch 8std. Erwärmen von vorst. Ester u. Oxaläthylester mit Na-Alkoholat in Bzl. auf dem Wasserbad, Ansäuern nach 12std. Stehen u. Ausäthern. — α -Acetylmesitylacetonnitril (III), C₁₃H₁₅ON, F. 117—118° (PAe.); durch 3std. Kochen von 96 g II u. Essigester bei Ggw. von Na-Alkoholat in A.; 48 g. 1-Cyan-2-methoxypropen-(1)-ylmesitylen, C₁₄H₁₇ON, Kp.₃₋₄ 152—156°; durch 1std. Erhitzen von Na + A. + vorst. Verb., Zufügen von CH₃J u. 18std. Kochen. — Mesitylacetone, C₁₂H₁₆O, F. 61—62° (PAe.); a) durch 5std. Erhitzen vorst. Verb. in Eisessig u. H₂SO₄. b) Durch Kondensation von 21 g II mit CH₃MgJ; 6 g. c) Aus Chloracetone u. Mesitylen bei Ggw. von AlCl₃. d) Durch Hydrolyse von III in Eisessig + H₂SO₄ (10 Std. Rückfluß). Semicarbazone, F. 195—197°. — β -Oxy- α -mesitylacrylnitril, C₁₂H₁₃ON, F. 131,5—132,5° (PAe. + Bzl.), nach mehrstd. Stehen F. 126,5—127,5°; durch Kondensation von II mit Ameisensäureäthylester bei Ggw. von Na + Alkohol. Benzoin, C₁₉H₁₇O₂N, F. 127—128°; durch Behandeln mit Benzoylchlorid bei Ggw. von Pyridin; Nadeln aus Alkohol. — β -Anilino- α -mesitylacrylnitril, C₁₈H₁₈N₂, F. 151,5—153°; durch Erhitzen von 2 g vorst. Verb. in

Anilin u. absol. A.; 2 g. — *Mesitylmethylcarbinol*, F. 94—95° (A.); aus Acetaldehyd u. Mesityl-MgBr. — *2,3-Dimesitylbutan*, C₃₂H₃₀, F. 139—140°; aus vorst. rohem Kondensationsprod. durch Behandeln mit HCl in Ae. u. Rk. des gebildeten unreinen *Chlorids* (Kp.₂₂ 130—132°; n_D²⁶ 1,5320) mit Mesityl-MgBr. Daneben *Mesitylcarbonsäure*. — *α-Chlorpropionmesitylen*, C₁₂H₁₅OCl, Kp._{1,5} 99—100°; aus *α-Chlorpropionylchlorid*, Mesitylen u. AlCl₃ in CS₂ bei 5°, u. Gießen in Eis + konz. HCl nach 12std. Stehen; n_D²⁰ 1,5273; färbt sich bei Stehen braun. *3,5-Dinitroderiv.*, C₁₂H₁₃O₅N₂Cl, F. 127,5—128,5°; durch Nitrieren vorst. Verb.; Nadeln aus Äthanol. — *3,5-Dinitro-β-chlorpropionmesitylen*, C₁₂H₁₃O₅N₂Cl, F. 190—191,5°; durch Nitrieren des β-Chlorderiv. mit rauchender HNO₃; Platten aus Eisessig. — *α-Mesitylpropionsäure*, C₁₂H₁₆O₂, F. 102—103° (A.); durch langsames Zufügen einer Suspension von NaNH₂ in Ae. zu II in Ae., nach 2std. Kochen langsames Zufügen von CH₃J in Ae., nach weiterem 5¹/₂std. Kochen Zersch. mit Eis u. Kochen des gebildeten *α-Mesitylpropionitrils* (Kp.₃₅ 165°) mit Eisessig + konz. H₂SO₄. *Amid*, C₁₂H₁₇ON, F. 100—101° (P.Ae.); durch Kochen von II in 5%ig. NaOH. — *α-Mesitylpropionmesitylen*, C₂₁H₂₆O, Kp.₁₋₂ 160—165°, F. 74—75° (A.); durch 12std. Stehen vorst. Säure mit SOCl₂, nach Abdampfen im Vakuum Zufügen von Mesitylen u. langsames Zufügen von AlCl₃, 2std. Rühren u. ¹/₂std. Erwärmen. — *α-Mesityl-β-phenylpropionitril*, C₁₈H₁₉N, Kp.₂₋₅ 173—180°; durch Kochen von 95 g II u. NaNH₂ in Ae., langsames Zufügen von 28,6 g Benzylchlorid, Kochen wie vorst. u. Zufügen von Eis; 44 g; wird nach mehrtägigem Stehen halbfest. — *α-Mesityl-β-phenylpropionsäure*, C₁₈H₂₀O₂, F. 136—137° (A.); durch 9¹/₂std. Erhitzen von 5 g vorst. Verb. in Eisessig u. H₂SO₄; 3 g. Daneben als Nebenprod. das *Amid*, C₁₈H₂₁ON, F. 119—120° (Ae.). (J. org. Chemistry 9. 187—92. März 1944. Urbana, Ill., Univ., Noyes Chem. Labor.) LEHWALD. 1210

A. B. Sen, *Einwirkung von p-Toluolsulfonylchlorid auf Nitrophenole*. Bei Einw. von p-Toluolsulfonylchlorid auf Äthyl-3,5-dinitro-2-oxybenzoat u. Äthyl-3,5-dinitro-4-oxybenzoat werden die OH-Gruppen jeweils durch Cl-Atome ausgetauscht. Es entstehen auf diese Weise durch Nitrogruppen sehr stark aktivierte Chlorverbb., die Vf. mit einigen Aminen umsetzt.

Versuche: Äthyl-3,5-dinitro-2-oxybenzoat, F. 98° (A.), aus 25 g Äthylsalicylat durch Zutropfen einer Eisessiglg. zu einem Gemisch von rauchender HNO₃ + konz. H₂SO₄ (2:1) unter Kühlung, Stehen u. Gießen auf Eis; 37 g (Ausbeute). — *Äthyl-3,5-dinitro-2-chlorbenzoat (I)*, F. 54°, aus vorst. Verb. durch 4std. Erwärmen mit p-Toluolsulfonylchlorid u. Diäthylamin. — *Äthyl-3,5-dinitro-4-chlorbenzoat (II)*, F. 82°, analog vorst. Verbindung. — *Nächst. 2-substituierte Deriv.* von I, durch 1std. Kochen von I mit dem entsprechenden Amin in A., Abdampfen u. Zufügen von HCl: *2-Anilino-*, F. 140°; gelb. — *2-[o-Toluidino]-*, F. 119°; gelb. — *2-[m-Toluidino]-*, F. 132°; gelb. — *2-Piperidino-*, F. 109°; gelb. — *2-[2'-Oxyanilino]-*, F. 150°; braun. — *2-[o-Anisidino]-*, F. 163°; rot. — *Nächst. 4-substituierte Deriv.* von II: *4-Anilino-*, F. 153°; orangegelb. — *4-[o-Toluidino]-*, F. 151°; gelb. — *4-[m-Toluidino]-*, F. 141°; orangefarben. — *4-Piperidino-*, F. 90°; gelb. — *4-[o-Oxyanilino]-*, F. 168°; orangefarben. — *4-[o-Anisidino]-*, F. 163°; rot. (J. Indian chem. Soc. 23. 53—56. Febr. 1946. Lucknow, Univ., Chem. Dep.) LEHWALD. 1210

Yeo Sein Gwan, *Eine neue Methode zur Darstellung von Aceto- und Benzonitril*. Aus 12 g Benzamid erhält Vf. durch ¹/₂std. Erhitzen mit 19 g p-Toluolsulfonylchlorid auf 130—135° u. anschließende Wasserdampfdest. 7,3 g reines Benzonitril. Analog entsteht aus 10 g Acetamid 5 g *Acetonitril*. Aus dem nichtfl. Rückstand kann p-Toluolbenzolsulfonsäure rückgewonnen werden. (J. Indian chem. Soc. 18. 164. März 1941. Rangoon, Univ. Coll.) LEHWALD. 1210

H. C. Barany und M. Pianka, *Eine verbesserte Methode der Nitrierung aromatischer o-Oxycarbonsäuren und ihrer Ester*. Die Nitrierungen erfolgten mit 10%ig. Lsg. von HNO₃ (D. 1,42) in Eisessig. Die Dest. der Reaktionslgg. ergab in allen Fällen eine Fraktion (Kp. 128—130° aus vermutlich *Diacetylorthosalpetersäure* (PICTET, Ber. dtsh. chem. Ges. 35. [1902.] 2526). Die in möglichst wenig Eisessig gelöste zu nitrierende Verb. wird rasch bei Raumtemp. mit HNO₃ versetzt u. bis zu eintretender Braunfärbung erwärmt; aus der gekühlten Reaktionslgg. wird die Nitroverb. mit einem Überschuß von W. gefällt. Mit Ausnahme der 2-Oxy-3-naphthoesäure wurden alle Verbb. in para-Stellung zur Oxygruppe nitriert.

Versuche: 5-Nitrosalicylsäure, Nadeln aus W., F. 228°; 41% (Ausbeute). *Methylester*, Nadeln aus Ae., F. 96°; 51%. *Athylester*, aus der Reaktionslgg. beim Stehen, gelbe Nadeln, F. 98—99°; 64%. — *4-Nitro-1-oxy-2-naphthoesäure*, hellgelbe Nadeln aus verd. Aceton, F. 214°; 69,5%. *Methylester*, hellgelbe Nadeln aus Bzl., F. 161°; 77,3%. *Athylester*, C₁₅H₁₁O₂N, hellgelbe Nadeln aus Bzl., F. 87—88°; 86%. — *Propylester*, C₁₄H₁₃O₂N, hellgelbe Nadeln aus Bzl./Bzn., F. 117—118°; 87%. — *4-Nitro-3-oxy-2-naphthoesäure*, orange Kristalle aus Ae., F. 233—234°; 49%. (J. chem. Soc. [London] 1946. 965 bis 966. Okt. Research Labor., Dufay-Chromex Ltd., Elstree, Herts.) OFFE. 1250

J. L. McVeigh und J. D. Rose, *N-Nitro-N'-[2,4-dinitrophenyl]-harnstoff*. Ein Reagens auf primäre und sekundäre Amine. *N-Nitro-N'-[2,4-dinitrophenyl]-harnstoff* (I) reagiert als schwache Säure mit Aminen unter Bldg. von schwerlös. Salzen, die in ausgezeichneter Ausbeute anfallen. Beim Kochen der Salze in Xylol oder beim Erhitzen der beiden Komponenten in alkoh. Lsg. tritt Aufspaltung der Nitramingruppe unter Bldg. der einfach substituierten 2,4-Dinitrophenylharnstoffe ein (vgl. KNIPHORST, C. 1925. II. 1149). Bei guten Ausbeuten wurde diese Substitutionsrk. an einer großen Reihe von Aminen erprobt. I ist gegen Reibung u. Stoß empfindlicher als Pikrinsäure.

Versuche: *N-Nitro-N'-[2,4-dinitrophenyl]-harnstoff* (I), C₇H₅O₇N₅, Darst. nach REUDLER (C. 1914. I. 1744). Anilinsalz, C₇H₅O₇N₅ · C₆H₅N, F. 175°, aus I in Aceton mit Anilin in der Kälte, Nachwaschen des gelben Kristallpulvers mit Aceton. — In gleicher Weise wurden hergestellt die Salze von Piperidin (F. 133°), von Diäthylamin (F. 130°) u. von Methylanilin (F. 207°). — Zersetzung der Salze von I durch kurzes Erhitzen in Xylol. Lösung erfolgt unter heftigem Aufschäumen. Aus dem Anilinsalz *N'-[2,4-Dinitrophenyl]-N'-phenylharnstoff*, C₁₃H₁₀O₅N₃, F. 189° (aus A.), gelbe Nadeln. Gleiches Ergebnis beim Erhitzen von I u. Anilin in Alkohol. — Nach dieser letzten Meth. wurden 2,4-Dinitrophenylharnstoffderiv. hergestellt aus I mit Methylamin (F. 208°), Äthylendiamin (F. 258°), Dimethylamin (F. 203°), Äthylamin (F. 161°), β-Oxyäthylamin (F. 162°), Diäthylamin (F. 123°), Piperidin (F. 140°), Morpholin (F. 172°), Dibutylamin (F. 98°), Cyclohexylamin (F. 170°), *n*-Amylamin (F. 114°), β-Dimethylaminoäthylamin (F. 153°), 2,4-Dimethylpentylamin-(3) (F. 155°), *N*-Methylanilin (F. 204°), *o*-Toluidin (F. 200°), *m*-Toluidin (F. 213°), *o*-Anisidin (F. 201°), *p*-Anisidin (F. 204°), α-Naphthylamin (F. 207°) u. β-Naphthylamin (F. 230°). (J. chem. Soc. [London] 1945. 621—22. Sept. Blackley, Manchester, Imperial Chem. Ind. Res. Labor.) ZOPFF. 1280

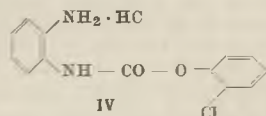
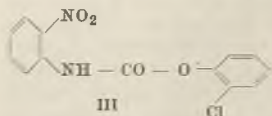
M. D. Ratnakar, R. Kaushal und S. S. Deshapande, *S-Benzylthiuroniumderivate von Oxymethylenketonen*. Die Alkaliverbb. von α-Oxymethylenketonen (Enolate von α-Formylketonen) reagieren mit S-Benzylthiuroniumchlorid (I) unter Bldg. krist. Deriv., die zur Charakterisierung geeignet sind. Bei den einfacheren Oxymethylenketonen können die bei ihrer Darst. anfallenden rohen Na-Verbb. benutzt werden, bei 2-Oxymethylen-cyclohexanon u. -menthon ist dagegen genaue Neutralisierung des Ketons mit NaOH oder KOH erforderlich.

Versuche: *S-Benzylthiuroniumchlorid* (I), F. 174°, durch 2std. Kochen von 12,6 g Benzylchlorid u. 7,6 g Thioharnstoff in A.; 15 g Ausbeute. — *S-Benzylthiuronium-oxymethylenacetat*, C₁₂H₁₆O₂N₂S, F. 140°, aus I u. Na-Oxymethylenacetat in möglichst wenig A.; aus A. Prismen. — Analog die I-Deriv. nachst. Oxymethylenketone: *Methyl-α-oxymethylenäthylketon-*, C₁₃H₁₈O₂N₂S, F. 67—68° (A.). — *Oxymethylenacetophenon-*, C₁₇H₁₈O₂N₂S, F. 190° (Äthylacetat). — *2-Oxymethylen-cyclohexanon-*, C₁₅H₂₀O₂N₂S, F. 120° (A.). — *2-Oxymethylenmenthon-*, C₁₆H₂₈O₂N₂S, F. 203° (A.). (J. Indian chem. Soc. 23. 27—29. Jan. 1946. Indore, Holkar Coll., Chem. Labor.) SPAETH. 1280

G. C. Israel, A. W. N. Tuck und F. G. Soper, *Die Einwirkung von Säuren auf N-Bromacetanilide*. Die Annahme einer intramol. Umlagerung von N-Bromacetanilid (I) in *p*-Bromacetanilid (II) unter Einw. von Säuren (vgl. BELL u. Mitarbeiter, Proc. Roy. Soc. [London], Ser. A 143. [1934.] 377; 151. [1935.] 211; J. chem. Soc. [London] 1936. 1520 u. 1939. 1774) wird von Vf. widerlegt. In Ggw. einer leicht bromierbaren Verb., z. B. Anisol, wird diese selbst zum Teil bromiert u. neben wenig II viel *Acetanilid* (III) gebildet. Es wird die Zwischenbildg. eines unbeständigen, leicht Br abgebenden Prod. angenommen.

Versuche: *N.2.4.6-Tetrabromacetanilid* (V), durch Einrühren der Lsg. von 3 g Br₂ in 100 cm³ 5%ig. KHCO₃ in die Lsg. von 6 g 2,4,6-Tribromacetanilid (VI) in 20 cm³ Chlf. bei 0° u. Vakuumverdampfung der Chloroformschicht. Reinheit (jodometr.) 89—93,5%, wurde durch Umlösen aus Chlf. nicht besser. — Zur Lsg. von 5,35 g I in Chlf. wurden 1 oder 2 Mol Anisol (VII) oder Phenetol (VIII) gegeben u. mit Essigsäure (IV) auf 500 cm³ aufgefüllt; bei 25° im Dunkeln war die Rk. nach 3—5 Tagen beendet. Der Vakuumrückstand wurde mit Ligroin ausgezogen, aus dem Rückstand wurden 45% von I als III u. 10% als II isoliert. In Abwesenheit von VII oder VIII wurden 95% II erhalten. Beim Vers. mit 1 Mol VII wurde die Ligroinfraktion vom Kp. 190—214° 3 Std. mit HCl bei 170—200° verseift u. dann in NaOH mit Benzoylchlorid behandelt; *p*-Bromphenylbenzoat, F. 102°. — Chlorbenzollsgg. von V (0,025 m) erwiesen sich bei 25° mit VII (0,5 m) nach 113 Min. u. mit IV (1,67 m) nach 210 Min. jodometr. als beständig. Bei Ggw. von VII u. IV zugleich sank der Titer u. VI schied sich ab. Aus der zeitlichen Abnahme des Titers ergab sich eine unimol. Rk. (k₁ = 4,50 · 10⁻³). — Verss. mit V in Ggw. von IV zeigten, daß der Ersatz von VII durch VIII oder *p*-Tolylmethyläther ohne Einfl. auf die Rk. ist. Die Geschwindigkeit der Rk. hängt von der IV-Konz., nicht aber von der der Äther u. deren Natur ab. (J. chem. Soc. [London] 1945. 547—48. Aug. Dunedin, New Zealand, Univ. of Otago.) LEHMSTEDT. 1310

L. Chas. Raiford, Elizabeth Conrad und W. H. Coppock, *Bildung und Verhalten einiger Carboaryloxyaminoaniline*. Die drei stellungsisomeren Carbophenoxyaminonitrobenzole werden dargestellt u. zu den entsprechenden Carbophenoxyaminoanilinen reduziert. Von diesen spalten die o-Derivv. beim Erwärmen über den F. Phenol ab u. gehen in o-Phenylharnstoff (I) über. Die Ggw. negativer Substituenten im Carbophenoxyrest setzt die Beständigkeit der Aniline herab. Das aus o-Nitranilin (II) u. Chlorameisensäure-o-chlorphenylester entstehende 2-[Carbo-2'-chlorphenoxyamino]-nitrobenzol (III) geht bei der Red. in 2-[Carbo-2'-chlorphenoxyamino]-anilinhydrochlorid (IV) über. Beim Vers., die freie Base darzustellen, wird unter Abspaltung von o-Chlorphenol direkt I gebildet. Nur unter Verwendung von (NH₄)₂CO₂ läßt sich eine äther. Lsg. der sehr instabilen freien Base erhalten, die sich in Form ihrer Benzoylverb. oder als 1,2-Bis-[carbo-2'-chlorphenoxyamino]-benzol (V) isolieren u. nachweisen läßt.



Die drei stellungsisomeren Carbophenoxyaminonitrobenzole werden dargestellt u. zu den entsprechenden Carbophenoxyaminoanilinen reduziert. Von diesen spalten die o-Derivv. beim Erwärmen über den F. Phenol ab u. gehen in o-Phenylharnstoff (I) über. Die Ggw. negativer Substituenten im Carbophenoxyrest setzt die Beständigkeit der Aniline herab. Das aus o-Nitranilin (II) u. Chlorameisensäure-o-chlorphenylester entstehende 2-[Carbo-2'-chlorphenoxyamino]-nitrobenzol (III) geht bei der Red. in 2-[Carbo-2'-chlorphenoxyamino]-anilinhydrochlorid (IV) über. Beim Vers., die freie Base darzustellen, wird unter Abspaltung von o-Chlorphenol direkt I gebildet. Nur unter Verwendung von (NH₄)₂CO₂ läßt sich eine äther. Lsg. der sehr instabilen freien Base erhalten, die sich in Form ihrer Benzoylverb. oder als 1,2-Bis-[carbo-2'-chlorphenoxyamino]-benzol (V) isolieren u. nachweisen läßt.

Versuche: 2-[Carbophenoxyamino]-nitrobenzol, C₁₃H₁₀O₄N₂, F. 98—99°, aus II u. Chlorameisensäurephenylester in Ae. über das Hydrochlorid, aus Bzn. schwach gelbe Nadeln; 73% (Ausbeute). — 2-[Carbo-2'-chlorphenoxyamino]-nitrobenzol (III), C₁₅H₉O₄N₂Cl, F. 113,0—115°, aus A. schwach gelbe Nadeln; 55%. — 3-[Carbophenoxyamino]-nitrobenzol, C₁₅H₁₀O₄N₂, F. 123—124°, aus Toluol cremefarbene Nadeln; 92%. — 3-[Carbo-2'-chlorphenoxyamino]-nitrobenzol, C₁₃H₉O₄N₂Cl, F. 136—137°, aus Toluol Blättchen; 76%. — 3-[Carbophenoxyamino]-4-methylnitrobenzol, C₁₄H₁₂O₄N₂, F. 128—130°, aus Chlf. + Ligroin Prismen; 34%. — 4-[Carbophenoxyamino]-nitrobenzol, C₁₃H₁₀O₄N₂, F. 165—166°, aus Toluol Nadeln; 83%. — 4-[Carbo-2'-chlorphenoxyamino]-nitrobenzol, C₁₃H₉O₄N₂Cl, F. 154—155°, aus Toluol Nadeln; 80%. — 2-[Carbo-2'-chlorphenoxyamino]-anilin, Hydrochlorid (IV), C₁₃H₁₂O₂N₂Cl₂, F. 175—180°, aus III mit SnCl₄ u. HCl in heißem Alkohol. Acetylverb., C₁₅H₁₃O₃N₂Cl, F. 125—126°, Blättchen; 85%. Benzoylverb., C₂₀H₁₅O₃N₂Cl, F. 145—147°, 80%. — 2-[Carbophenoxyamino]-anilin (VI), C₁₃H₁₂O₂N₂, F. 157—158° (Zers.), aus A. gelbe Nadeln; 50%. Acetylverb., C₁₅H₁₄O₃N₂, F. 143—144°, mit Acetylchlorid in Ae. in Ggw. von Dimethylanilin, aus Ae., Kristalle; 13%. Benzoylverb., C₂₀H₁₆O₃N₂, F. 146—148°, aus A. Schuppen; 60%. — 3-[Carbophenoxyamino]-anilin, C₁₃H₁₂O₂N₂, F. 178—179°, aus A. Blättchen; 82%. Acetylverb., C₁₅H₁₄O₃N₂, F. 144 bis 146°, aus verd. A. Nadeln; 41%. Benzoylverb., C₂₀H₁₆O₃N₂, F. 157—158°, aus A. Flocken; 60%. — 3-[Carbo-2'-chlorphenoxyamino]-anilin, C₁₃H₁₁O₂N₂Cl, F. 160° (Zers.), aus A. Blättchen; 32%. Acetylverb., C₁₅H₁₃O₃N₂Cl, F. 175—176°, aus wss. A. Nadeln; 52%. Benzoylverb., C₂₀H₁₅O₃N₂Cl, F. 170—171°, aus Ae. graues Pulver; 28%. — 4-[Carbophenoxyamino]-anilin, C₁₃H₁₂O₂N₂, F. 134—135°, aus Toluol braunes Pulver; 61%. Acetylverb., C₁₅H₁₄O₃N₂, F. 175—176°, (wss. Dioxan); 85%. Benzoylverb., C₂₀H₁₆O₃N₂, F. 223°, aus A. gelbe Blättchen; 50%. — 4-[Carbo-2'-chlorphenoxyamino]-anilin, C₁₃H₁₁O₂N₂Cl, F. 140° (Zers.), gelbes Pulver; 43%. Hydrochlorid, C₁₃H₁₂O₂N₂Cl₂, glänzende Blättchen. Acetylverb., C₁₅H₁₃O₃N₂Cl, F. 182—183°, aus wss. A. Blättchen; 56%. Benzoylverb., C₂₀H₁₅O₃N₂Cl, F. 195—196°, aus wss. A. Nadeln; 60%. — o-Phenylharnstoff (II), C₇H₇ON₂, F. 300—303° (Zers.), aus VI in 10%ig. KOH u. Ansäuern, aus A. Tafeln. — 1,2-Bis-[carbophenoxyamino]-benzol, C₂₀H₁₆O₄N₂, F. 189—190°, aus A. Nadeln; 60%. — 1,2-Bis-[carbo-2'-chlorphenoxyamino]-benzol (V), C₂₀H₁₄O₄N₂Cl₂, F. 170° (erweicht bei 140°), aus verd. Essigsäure Nadeln; 61%. — 1,3-Bis-[carbophenoxyamino]-benzol, C₂₀H₁₆O₄N₂, F. 163 bis 165°, aus verd. Essigsäure Nadeln; 54%. — 1,3-Bis-[carbo-2'-chlorphenoxyamino]-benzol, C₂₀H₁₄O₄N₂Cl₂, F. 201—202°, aus Essigsäure Blättchen; 60%. — 1,4-Bis-[carbophenoxyamino]-benzol, C₂₀H₁₆O₄N₂, F. 238—239°, aus A. hellbraune Blättchen; 72%. — 1,4-Bis-[carbo-2'-chlorphenoxyamino]-benzol, C₂₀H₁₄O₄N₂Cl₂, F. 223—224°, aus Eisessig Nadeln; 67%. (J. org. Chemistry 7. 346—53. Juli 1942. Iowa City, State Univ., Labor. of Organ. Chemistry.)

GOLD. 1310

W. Kelly, T. D. Robson und W. F. Short, *p-Sulfonamidobenzylaniline und verwandte Verbindungen von pharmakologischem Interesse*. Bei der Nacharbeitung des F.P. 465 914 (C. 1937. II. 4444) wurde bei der Chlorsulfonierung von N-Benzylacetanilid nicht, wie im Patent angegeben, die Bldg. von N-Benzyl-N-acetylsulfanilylchlorid beobachtet, sondern zu 43% entstand ein Sulfonylchlorid (I), F. 107°, das durch Amidierung N-[p-Sulfonamidobenzyl]-acetanilid gab, woraus durch KMnO₄-Oxydation p-Sulfonamidobenzoesäure entstand. Bei der Sulfochlorierung wurde ein weiteres isomeres Sulfonylchlorid, F. 80 bis 83°, gefunden, das bei der Amidierung N-[m-Sulfonamidobenzyl]-acetanilid lieferte u. bei der Oxydation in m-Sulfonamidobenzoesäure überging. Das Verhältnis der p-Verb. zur m-Verb. nach der Sulfonierung betrug ca. 4:1. Das erhaltene N-[p-Chlorsulfonyl-

benzyl]-acetanilid (I) wurde mit verschied. Aminen umgesetzt u. die Acetylgruppe anschließend hydrolysiert.

Versuche: *N*-[*p*-Chlorsulfonylbenzyl]-acetanilid (I), $C_{15}H_{11}O_3NClS$, F. 107°; aus *N*-Benzylacetanilid u. Chlorsulfonsäure unterhalb 25°. Nach 12 Std. wurde auf 65° während 2—3 Std. erhitzt, dann auf Eis gegossen u. mit Bzn. extrahiert. Beim Konzentrieren u. Kühlen auf 0° fiel I an. Die verbliebenen fl. Anteile wurden in Ae. gelöst u. mit PAe. gefällt. Hierbei wurde *N*-[*m*-Chlorsulfonylbenzyl]-acetanilid, F. 80—83°, aus Xylol/PAe., erhalten. — *N*-[*p*-Sulfonamidobenzyl]-acetanilid, $C_{15}H_{16}O_3N_2S$, F. 178°; aus I mit 19%ig. wss. NH_3 . — *N*-[*m*-Sulfonamidobenzyl]-acetanilid, F. 145°, entsprechend aus der *m*-Verbindung. — *N*-[*p*-Sulfonamidobenzyl]-anilin (II), $C_{13}H_{14}O_2N_2S$, F. 144—145°; aus der Acetylverb. mit 2,5*n*NaOH auf dem Wasserbad während 24 Stunden. Oxydation der Acetylverb. in 5*n*NaOH mit $KMnO_3$ während 24 Std. auf dem Wasserbad gab *p*-Sulfonamidobenzoesäure, F. 280° (Zers.); Äthylester, F. 112°. *m*-Sulfonamidobenzoesäure, F. 248 bis 249°; Äthylester, $C_9H_{11}O_4NS$, F. 129°; aus 50%ig. A. platte Nadeln; durch entsprechende Oxydation von II. — *N*-[*p*-Sulfonmethyramidobenzyl]-acetanilid, $C_{16}H_{18}O_3N_2S$, F. 138—139°; aus I u. 20%ig. wss. CH_3NH_2 . — *N*-[*p*-Sulfonmethyramidobenzyl]-anilin, $C_{14}H_{16}O_2N_2S$, F. 92—93°. — *N*-[*p*-Sulfonquanylamidobenzyl]-acetanilid, $C_{16}H_{18}O_3N_4S$, F. 250—257° (Zers.); aus I u. Guanidin in wss. Aceton; aus 5*n*Essigsäure Pulver. — *N*-[*p*-Sulfonquanylamidobenzyl]-anilin, $C_{14}H_{16}O_2N_4S$, F. 206°; durch Hydrolyse der vorst. Verb. mit 6*n*HCl; aus wss. A. Monohydrat, F. 186—187°. — *N*-[*p*-Sulfonpyridyl-(2)-amidobenzyl]-acetanilid, $C_{20}H_{19}O_3N_3S$, F. 184—185°; aus I u. 2-Aminopyridin in Pyridin; Tafeln. — *N*-[*p*-Sulfonpyridyl-(2)-amidobenzyl]-anilin, $C_{18}H_{17}O_2N_3S$, F. 206°. — *N*-[*p*-Sulfonthiazolyl-(2)-amidobenzyl]-acetanilid, $C_{18}H_{17}O_3N_3S_2$, F. 197—198°; aus I u. 2-Aminothiazol in wenig Pyridin; aus A. Tafeln. — *N*-[*p*-Sulfonthiazolyl-(2)-amidobenzyl]-anilin, $C_{16}H_{15}O_2N_3S_2$, F. 188—190°; aus wss. Dioxan Nadeln. (J. chem. Soc. [London] 1945. 240—42. Jan./April. Nottingham, Boots Pure Drug Co., Res. Labors.) NEZEL. 1310

Fred Linsker und Ralph L. Evans, *N*-Substituierte Äthylendiamine. Bei der Einw. von Äthylendiamin (I) auf *o*- u. *p*-Chlornitrobenzol (II u. III) erwies sich $CuCl_2$ als wirksamer Katalysator. Die Ausbeute an *N,N'*-Bis-[*o*-nitrophenol]-äthylendiamin (IV) (JEDLIKA, J. prakt. Chem. [2] 48. [1893.] 193) konnte damit verdoppelt werden.

Versuche: *N,N'*-Bis-[*o*-nitrophenyl]-äthylendiamin (IV), F. 188° (Bzl.), eine Lsg. von 5 g trockenem $CuCl_2$ in 80 g 95%ig. I wurde nach Zugabe von 100 g II unter Rückfluß erhitzt, bis das Gemisch fest wurde. Nach Erkalten fügte man 1 Liter W. zu u. filtrierte vom gelben Rückstand ab, den man mit 200 cm³ W. wusch, im Vakuum trocknete u. wiederholt mit Bzl. auskochte; 47 g (Ausbeute). — 5 g $CuCl_2$ in 160 g I wurden mit 100 g II erhitzt. Oberhalb 100° setzte heftige Rk. ein. Nach 3 Std. wurde im Vakuum eingeeengt u. der Rückstand aus 700 cm³ HCl (1:5) umkrist.: 102 g *N*-[*o*-Nitrophenyl]-äthylendiaminhydrochlorid (V), $C_8H_{11}O_2N_3 \cdot HCl$, F. 262° (Zers.), gelbe Nadeln, lösl. in W.; die freie Base löst sich leicht in Wasser. — Eine Suspension von 80 g V in 240 cm³ 95%ig. A. wurde mit einer Lsg. von 460 g $SnCl_4 \cdot 2H_2O$ in 420 cm³ konz. HCl vermischt. Nach 30 Min. Erhitzen auf dem Wasserbad wurde über Nacht im Eisschrank gekühlt. Das abfiltrierte Doppelsalz wurde in 500 cm³ W. durch H_2S zerlegt. Nach Vakuumverdampfung des Filtrats 47 g Trihydrochlorid von *N*-[*o*-Aminophenyl]-äthylendiamin, $C_8H_{13}N_3 \cdot 3HCl$, nach Umkristallisation aus konz. HCl Prismen, F. 211° (Zers.). Die freie Base wurde aus der konz. wss. Lsg. des Salzes durch NaOH als Öl abgeschieden, das sich in W., A., Bzl. u. Chlf. löste; in Ae. wenig löslich. — 5 g $CuCl_2$ in 80 g I u. 150 g III wurden nach Einsetzen der Rk. noch 3 Std. unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Erkalten wurde mit 1 Liter W. verrührt u. der Rückstand (41 g) über $CaCl_2$ getrocknet; aus Nitrobenzol Nadeln von *N,N'*-Bis-[*p*-nitrophenyl]-äthylendiamin, F. 215°. — 100 g III u. eine Lsg. von 10 g $CuCl_2$ in 160 g I wurden 3 Std. erhitzt u. nach Erkalten mit 1 Liter W. verrührt. Der Rückstand wurde aus W. umgelöst: 66 g *N*-[*p*-Nitrophenyl]-äthylendiamin (VI), $C_8H_{11}O_2N_3$, F. 152°, gelbe Prismen, lösl. in verd. Mineralsäuren, A. u. heißem Bzl., schwerlösl. in Ae., Bzl. u. Wasser. — VI wurde wie IV red. u. gab *N*-[*p*-Aminophenyl]-äthylendiamintrihydrochlorid, $C_8H_{13}N_3 \cdot 3HCl$, F. 284° (Zers.), farblose Prismen, lösl. in W. u. Alkohol. Die freie Base ist ein Öl, das sich wohl in W., A. u. Chlf., nicht aber in Bzl. u. Ae. löst. (J. org. Chemistry 10. 283—85. Juli 1945. New York, Res. Laborat. of Ralph L. Evans Assoc.) LEHMSTEDT. 1310

Kenneth N. Campbell, Barbara K. Campbell, Lawrence G. Hess und Irwin J. Schaffner, Reaktion von Grignardverbindungen mit Oximen. 4. Mitt. Aliphatische Grignardverbindungen und gemischte Ketoxime. (3. vgl. C. 1945. II. 1167.) In Fortführung ihrer Arbeiten stellen Vff. aus Acetophenon- u. Propiophenoxim durch Rk. mit Äthyl- u. Propyl-MgBr die entsprechenden Äthylenimine dar. Mit aromat. Mg-Haliden verläuft die Rk. am günstigsten bei 135—145°, mit aliphat. Mg-Haliden bei 95—100° in Toluol. Die gebildeten Äthylenimine werden in der Kälte durch $KMnO_4$ in Aceton nicht oxydiert u. hydrolysieren leicht

mit Säure zu *Aminoalkoholen*. 2-Phenyl-2-äthyläthylenimin wurde auch aus dem Aminoalkohol durch Rk. mit SOCl_2 u. anschließender alkoh. KOH-Behandlung dargestellt.

Versuche: 2-Phenyl-2-äthyläthylenimin (I), $\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{N}$, Kp., 85–86°, durch Zutropfen von Acetophenoxim zu $\text{C}_2\text{H}_5\text{MgBr}$ in Toluol bei 90–95°, Zers. mit Eis u. NH_4Cl ; aus der Toluollsg.; D_4^{20} 0,9811; n_D^{20} 1,5318; 20–60% (Ausbeute); entsteht auch aus II durch 3std. Kochen mit SOCl_2 , Abdampfen, Aufnehmen in PAe. + Ae. u. Behandeln des Nd. mit absol. alkoh. KOH, Gießen in W. u. Ausäthern; 0,5 g aus 5,5 g II-Hydrochlorid; red. KMnO_4 in Aceton in der Kälte nicht; konz. H_2SO_4 -Lsg. rot. *Hydrochlorid*, F. 191–191,5° (absol. A. + Ae.); hygroskopisch. *Phenylthioharnstoff*, F. 98 bis 100° (A.). *α -Naphthylharnstoff*, F. 129–130°. — 2-Phenyl-1-aminobutanol-(2) (II), Kp., 109 bis 111°: a) aus vorst. Verb. durch Verseifen mit 4n HCl, Alkalisieren u. Ausäthern; b) aus Phenacylaminhydrochlorid u. $\text{C}_2\text{H}_5\text{MgBr}$ nach TIEFFENAU u. CAHNMANN (Bull. soc. chim. (5) 2. [1935.] 1876); n_D^{20} 1,5331; 30%. *Hydrochlorid*, F. 181–182°. *Benzamid*, $\text{C}_{11}\text{H}_{15}\text{O}_2\text{N}$, F. 114–114,5°. — *α -1-Phenylbutyraldehyd*, *Semicarbazon*, F. 152–152,5°, durch 30 Min. lange Hydrolyse von I mit 6n HCl u. Semicarbazinbehandlung des Ätherextraktes. 2-Phenyl-2-propyläthylenimin, $\text{C}_{11}\text{H}_{15}\text{N}$, Kp., 90–91°, analog I aus Acetophenoxim u. $\text{C}_3\text{H}_7\text{MgBr}$; D_4^{20} 0,9644; n_D^{20} 1,5235; 23–35%; KMnO_4 in Aceton wird nicht reduziert. *Hydrochlorid*, F. 68–69°. *Phenylthioharnstoff*, F. 100° (absol. A.). — 1-Phenyl-1-propyl-2-aminoäthanol, Kp., 125–126°, $\text{C}_{11}\text{H}_{17}\text{ON}$, durch Hydrolyse vorst. Verb. mit 2n HCl oder aus 0,5 Mol Propyl-MgBr u. 15,2 g Phenacylaminhydrochlorid wie vorst. beschrieben; n_D^{20} 1,5335; 7,5 g. *Benzamid*, $\text{C}_{18}\text{H}_{21}\text{O}_2\text{N}$, F. 112 bis 113°. — 2-Phenyl-2-äthyl-3-methyläthylenimin, $\text{C}_{11}\text{H}_{15}\text{N}$, Kp., 77–79°, aus Propiophenoxim u. $\text{C}_2\text{H}_5\text{MgBr}$; D_4^{20} 0,9614; n_D^{20} 1,5205; 50%. *Hydrochlorid*, F. 158–159°. *Phenylthioharnstoff*, F. 130–131°. — 1-Phenyl-1-äthyl-2-aminoopropanol, $\text{C}_{11}\text{H}_{17}\text{ON}$, Kp., 106 bis 108°, durch Hydrolyse vorst. Verb. oder aus α -Aminopropiophenonhydrochlorid u. $\text{C}_2\text{H}_5\text{MgBr}$; n_D^{20} 1,5347. *Hydrochlorid*, F. 230°. *Benzamid*, $\text{C}_{18}\text{H}_{21}\text{O}_2\text{N}$, F. 160°. (J. org. Chemistry 9. 184–86. März 1944. Notre Dame, Ind., Univ., Dep. of Chim.) LEHWALD. 1320

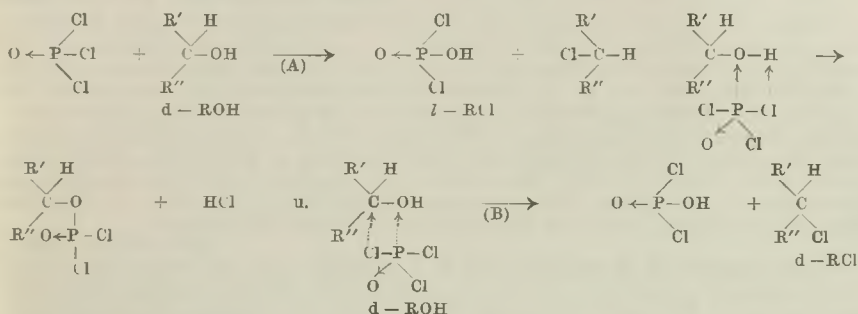
Robert E. Steiger, *dl*- β -Amino- β -Phenylpropionsäure. Die Aminosäure wird durch Einw. von Hydroxylamin auf Zimtsäure in Na-Äthylatlg. erhalten. — Zu einer Lsg. von 46 g Na in 1,6 Liter absol. A. wird eine Lsg. von 139 g Hydroxylaminhydrochlorid in 100 cm³ heißem W. gegeben. Die abgekühlte Suspension wird filtriert, das Filtrat mit 148 g Zinksäure versetzt u. 9 Std. unter Rückfluß gekocht. Aus heißem W. + A. Kristalle von *dl*- β -Amino- β -phenylpropionsäure, F. 221° (Zers.). (Org. Syntheses 22. 26–28. 1942.) TROFIMOW. 1350

Muriel L. Tomlinson, *Die Reduktion von p-Nitrobenzoesäure zu Hydrazo- und Azobenzoldicarbonsäure-(4.4') mittels Glucose*. VI. stellt durch Red. von p-Nitrobenzoesäure mit Glucose *Hydrazobenzoldicarbonsäure-(4.4')* u. *Azobenzoldicarbonsäure-(4.4')* (II) rein dar; die bisher in der Literatur erwähnten Reduktionsverf. führten nur zu Gemischen der beiden Reaktionsprodd. bzw. zu Gemischen, die noch Ausgangsprodd. enthielten.

Versuche: *Hydrazobenzoldicarbonsäure-(4.4')*, $\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{O}_4\text{N}_2$, beim Erhitzen von p-Nitrobenzoesäure mit NaOH auf 50°, Versetzen mit wss. Glucoselsg., Erwärmen auf 100°, Schütteln der vom ausfallenden Nd. abfiltrierten Lsg., Ansäuern der braunen Lsg. mit CH_3COOH unter Luftausschluß, Extraktion des ausfallenden Nd. mit heißem Eisessig, in dem *Azobenzoldicarbonsäure-(4.4')* (II) unlös. ist, Abkühlen des Extraktes, Lösen der ausfallenden CH_3COOH -Verb. in luftfreier NaOH u. Fällen mit luftfreier HCl. *CH₃COOH-Verb.*, $\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{O}_4\text{N}_2 \cdot \text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$, Nadeln aus CH_3COOH , F. 286° (Zers.). — *Azobenzoldicarbonsäure-(4.4')* (II), $\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{O}_4\text{N}_2$, beim Einleiten von Luft in die vorst. braune Lsg. u. Ansäuern des Na-Salzes; *K-Salz*, $\text{C}_{14}\text{H}_8\text{O}_4\text{N}_2\text{K}_2$, beim Lösen in heißer K_2CO_3 -Lsg. u. Abkühlen, orangefarbene Nadeln aus Wasser. — *p*-Aminobenzoesäure, bei der katalyt. Red. einer wss. Sodalg. von II mit 2 Mol H_2 in Ggw. von Pd-Aktivkohle. — *Azobenzoldicarbonsäurechlorid-(4.4')*, $\text{C}_{14}\text{H}_8\text{O}_2\text{N}_2\text{Cl}_2$, F. 164°, beim 24std. Kochen von II mit überschüssigem SOCl_2 oder bei 15 Min. Kochen von II mit PCl_5 in o-Dichlorbenzol, aus PAe. rote Nadeln. — *Azobenzoldicarbonsäure-(4.4')-diäthylester* (IV), $\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{O}_4\text{N}_2$, beim Erhitzen der vorst. Verb. mit A. oder bei 24std. Kochen von II mit alkoh. H_2SO_4 , oder bei 1std. Erhitzen von gleichen Gewichtsmengen p-Aminobenzoesäureäthylester (I) u. p-Nitrosobenzoesäureäthylester (III) in A. oder CH_3COOH ; absorbiert bei 23° in Ggw. von Pd-Aktivkohle 2 Mol H_2 ; bei Red. mit 1 Mol H_2 entsteht *Hydrazobenzoldicarbonsäure-(4.4')-diäthylester*, $\text{C}_{18}\text{H}_{20}\text{O}_4\text{N}_2$, F. 120°, aus A. Nadeln. — *Azoxybenzoldicarbonsäure-(4.4')-diäthylester*, durch 24std. Einw. von H_2O_2 auf IV in CH_3COOH bei 100°. — *p*-Nitrosobenzoesäureäthylester (III), $\text{C}_9\text{H}_9\text{O}_3\text{N}$, bei $\frac{1}{2}$ std. Einw. von H_2SO_4 auf K-Persulfat, Versetzen mit Eis, Neutralisieren mit Na_2CO_3 , Versetzen mit wss. I-Lsg., mehrstd. Stehen, Abfiltrieren des Nd., Lösen in Ae. u. Wasserdampfdest. des nach Abdampfen des Ae. erhaltenen Rückstandes. (J. chem. Soc. [London] 1946. 756. Aug. Cambridge, Univ. Chem. Labor.) REISNER. 1350

F. G. Mann, *Einige Gesichtspunkte der organischen Chemie des Phosphors und Arsens*. (Vortrag.) Vf. gibt eine krit. Übersicht der Stereochemie der Organoverbb. des 3- u. 5wertigen Arsens, Phosphors u. Antimons, vor allen Dingen hinsichtlich der Möglichkeit des Auftretens u. der Spaltung von opt.-akt. Isomeren. (J. chem. Soc. [London] 1945. 65 bis 73. Jan./April.) ZIMMER. 1380

William Gerrard, *Versuche über die Reaktion von Oxyverbindungen mit Phosphor- und Thionylhalogeniden in Abwesenheit und in Gegenwart von tertiären Basen*. 2. Mitt. (1. vgl. C. 1945. I. 530.) In Fortführung seiner Arbeit untersucht Vf. die Einw. von POCl₃ auf opt.-akt. Oxyverbb., wie (+)-β-Octanol (I), (–)-Phenylmethylethylcarbinol (II) u. (–)-Mandelsäureäthylester (III), in Abwesenheit u. in Ggw. von Pyridin (IV). Bei der Einw. von POCl₃ auf I entstand neben (–)-β-Octylchlorid (VI) ein Gemisch von POCl₂·OR, POCl(OR)₂ u. PO(OR)₃. Die analoge Rk. mit II ergab (+)-α-Chloräthylbenzol u. einen nicht weiter untersuchten Rest, während III auch bei höheren Temp. nur undefinierte Harze gab. Wurde IV bei der Rk. mit III zugesetzt, konnten sowohl Äthyl-(+)-phenylchloracetat als auch Phosphorsäureester erhalten werden, wobei die Ausbeuten u. das Verhältnis dieser zueinander von der IV- u. der POCl₃-Menge abhängen. Für den Reaktionsmechanismus nimmt Vf. 2 Wege an, von denen bei den einzelnen Rkk. einer immer bevorzugt wird, grundsätzlich aber beide nebeneinander herlaufen. Er bezeichnet diese als „Enden“-(A u. als „Breitseitenmechanismus“-(B). Die Esterbildg. erfolgt dann ähnlich wie unter (A). Die Rk. in Ggw. von IV verläuft dann unter Komplexbldg. von IV mit POCl₃.



Versuche: Die Einw. von POCl₃ auf (+)-β-Octanol (I), α_D¹⁶ + 8,0°, wurde unter verschied. Bedingungen vorgenommen, das gebildete (–)-β-Octylchlorid (VI), Kp.₁₆ 63–64°, α_D¹⁶ 1,4256°, konnte aus dem Reaktionsgemisch mit oder ohne Wasserzusatz herausdest. werden; Chlorphosphate oder Phosphorsäureester konnten nicht isoliert werden. Bei der analogen Rk. in Ggw. von IV wurde (+)-Tri-β-octylphosphat (V), C₂₄H₅₁O₄P, α_D¹⁶ + 8,8°, n_D¹⁷ 1,4380, isoliert. Die Ggw. von Chlorphosphaten konnte wahrscheinlich gemacht werden. V reagiert mit POCl₃ unter Bldg. von Di-β-octyloxyphosphorylchlorid, C₁₆H₃₄O₃Cl₂P. — α-Chloräthylbenzol, Kp.₁₈ 78°, n_D¹⁹ 1,5277 wurde als Hauptreaktionsprod. bei der Einw. von POCl₃ auf II erhalten. — Die entsprechende Rk. mit III führte zu einem nicht weiter getrennten Gemisch von III mit Äthylphenylchloracetat. (J. chem. Soc. [London] 1945. 106–12. Jan./April. Holloway, London, Northern Polytechnic.) ZIMMER. 1380

W. E. Hanby und H. N. Rydon, *Die Herstellung von Styrolchlorhydrin*. Nach Prüfung bekannter Methoden zur Herst. von Styrolchlorhydrin (β-Chlor-α-phenyläthylalkohol) (I) wurde für präparative Zwecke ein neues Verf. entwickelt, das auf der Einw. von tert.-Butylhypochlorit (II) auf Styrol (III) in Ggw. von verd. Essigsäure beruht. Ohne Essigsäure entstand hauptsächlich β-tert.-Butoxy-β-phenyläthylchlorid (IV). Die Darst. von II wurde verbessert.

Versuche: 25 g reinstes II wurden in 1 Std. in eine Suspension von 25 g III in 250 cm³ W. u. 25 cm³ Essigsäure unterhalb 25° eingerührt. Nach 1/4 Std. wurde ausgeäthert, der Extrakt getrocknet u. dest.: 4 g III, Kp.₆ < 108°, 26,5 g Styrolchlorhydrin (I), C₈H₉OCl, Kp.₆ 110–111°, D.₄^{20,5} 1,1646, n_D^{20,5} 1,5400. p-Nitrobenzoat, C₁₅H₁₂O₄NCl (in Pyridinlg. hergestellt), Parallelogramme aus A., F. 81°. — Acetat, C₁₀H₁₁O₂Cl, mit Acetanhydrid, Öl, Kp.₃ 101–104°, n_D¹² 1,5182. — 87 g rohes II, 92 g III u. 1000 cm³ W. wurden 2 Std. bei 15° gerührt. Dest. der unteren Schicht gab eine Fraktion vom Kp.₅ 100 bis 103°, n_D¹¹ 1,5234. Hiervon wurden 30 g bei 120°/2 mm mit 0,88 g H₃BO₃ 45 Min. erhitzt. Dann dest. man hydroxylfreies Material ab (Kp.₂ 92–93°). Bei nochmaliger Dest.

erhielt man 18,6 g unreines β -tert.-Butoxy- β -phenyläthylchlorid (IV), $C_{12}H_{17}OCl$, $Kp_{1,5}$ 87 bis 88°. — 26,5 g I wurden in 10 Min. in eine Lsg. von 35 g $Na_2Cr_2O_7$ in 88 cm³ W. u. 17,5 cm³ konz. H_2SO_4 eingerührt. Die Temp. stieg auf 70° u. wurde unter Rühren 5 Std. auf 60° gehalten. Dann goß man auf Eis: 21,9 g ω -Chloracetophenon. F. 51—53°. — In eine mäßig gerührte Suspension von 50 g $CaCO_3$ in 1 Liter W. u. 74 g tert.-Butanol wurde bei 0—1° Cl_2 eingeleitet, bis das $CaCO_3$ gelöst war (zu starkes Rühren führt zu Hydrolyse). Die obere Schicht liefert nach Dest. 65 g reines tert.-Butylhypochlorit (II), Kp 77 bis 79°. (J. chem. Soc. [London] 1946. 114—15. Febr. Porton bei Salisbury, Chem. Defence Exp. Station.)

LEHMSTEDT. 1470

A. Horeau und J. Jacques, Molekularstruktur und östrogene Wirksamkeit. 1. Mitt. p-Oxybenzyl- α -cyclopentanon. Um den Einfl. der beiden akt. Gruppen im Cyclopentanon u. Phenol zu untersuchen, stellen Vff. α -[p-Oxybenzyl]-cyclopentanon (I), ausgehend von d-[p-Methoxybenzyl]-cyclopentanon- α -carbonsäureäthylester (IV), durch Cyclisierung der α -[p-Methoxybenzyl]-adipinsäure (II) her. I wirkt sehr schwach östrogen.

Versuche: p-Methoxybenzylchlorid, Kp_{20} 119—122°, nach Sosa (C. 1942. I. 2781) aus Anisalkohol mit trockenem HCl in der Kälte; 75% (Ausbeute). — α -[p-Methoxybenzyl]-cyclopentanon- α -carbonsäureäthylester (IV), $C_{16}H_{20}O_4$, Kp_{21} 222 bis 225°, aus Cyclopentanon-2-carbonsäureäthylester, Na-Äthylat (in geringem Überschuß) u. p-Methoxybenzylchlorid in der Kälte; der geringste $NaOC_2H_5$ -Überschuß bewirkt Ringöffnung, $D_0^{14,5}$ 1,1377, $n_D^{14,5}$ 1,5252; 82%. Semicarbazon, F. 144—146°, aus A. Nadeln. — α -[p-Methoxybenzyl]-adipinsäure (II), $C_{14}H_{18}O_5$, F. 115°, aus vorst. Verb. mit verd. NaOH u. Einleiten der Rk. durch wenig A., nach Selbsterwärmung auf 50° $\frac{3}{4}$ Std. Kochen u. Fällen mit konz. H_2SO_4 , aus viel W. Kristalle. — α -[p-Oxybenzyl]-adipinsäure, F. 167 bis 167,5°, aus Vorst. mit sd. konz. HJ. — α -[p-Methoxybenzyl]-cyclopentanon, $C_{13}H_{16}O_2$, F. 26—27°, Kp_{17} 186°, aus II mit Acetanhydrid bei 155° (Badtemp.) unter Abdest. der Essigsäure, D_0^{10} 1,0999, n_D^{16} 1,5380, hexagonale Kristalle. Oxim, F. 102,5—103,5°, aus A. Nadeln. Semicarbazon, $C_{14}H_{19}O_3N_3$, F. 205° (zers.), aus A. — α -[p-Oxybenzyl]-cyclopentanon (I), $C_{12}H_{14}O_2$, F. 76—77°, aus V orst. mit Essigsäure u. HJ, aus Ae.—Hexan lange Nadeln. Oxim, Nadeln, F. 170°. Benzoylderiv. mkr. Nadeln, F. 86°. Oxim des Benzozats, feine Nadeln, F. 145° (Zers.). (Bull. Soc. chim. France, Mém. [5] 12. 1001—03. Okt./Dez. 1945. Coll. de France, Labor. für Endokrinologie u. exper. Morphologie.)

WÜNDERLICH. 1960

J. W. Cornforth, R. H. Cornforth und M. J. S. Dewar, Über eine angegebene asymmetrische Synthese des Santonins. PARANJAJE u. Mitarbeiter (Nature [London] 153. [1944.] 141; Current Sci. 12. [1943.] 150) wollen bei der Synth. von Santonin (I) aus opt.-inakt. Ausgangsprod. opt.-akt. I, wahrscheinlich das natürliche l-Isomere, erhalten haben u. nehmen an, daß die Aktivität bei der Methylierung eines 2-Formylcyclohexanon(III)-Deriv. aufgetreten sein soll; das rohe Methylierungsprod. von III selbst soll einen spez. Drehwert von -26,2° in Chf. haben. Vff. stellen 2-Methyl-2-formylcyclohexanon (II), $C_8H_{12}O_2$, nach einem bekannten Verf. dar; es kann durch Dest. gereinigt werden, ist ein Öl von campherähnlichem Geruch ($Kp_{0,05}$ 47°; n_D^{18} 1,4683) u. gibt bei Hydrolyse 2-Methylcyclohexanon. Weder das rohe Methylierungsprod. von III noch reines II sind opt. aktiv. (Nature [London] 153. 317. 11/3. 1944. Oxford, Dyson Perrius Labor.)

NITZSCHKE. 1960

Niitiro Tokura und Ryohei Oda, Über die oxydative Ringspaltung von alicyclischen Verbindungen. 1. Mitt. Menthon bzw. Tetrahydrocarvon wird durch Einw. von CAROScher Säure in die entsprechenden ϵ -Caprolactone verwandelt (BAYER [1899]). Analoge oxydative Ringspaltung bei Cyclohexanon liefert jedoch kein ϵ -Caprolacton, sondern Cyclohexylidencyclohexanon, Kp 143—144°; D_0^{20} 1,0061, n_D^{20} 1,4989, Oxim, F. 146—148°. (Sci. Pap. Inst. phys. chem. Res. [Tokyo] 41. Nr. 1143—1145. Bull. Inst. phys. chem. Res. [Abstr.] 22. 47. Sept. 1943. Kioto, Kaiserl. Univ., Labor. von Prof. G. Kita. [Orig.: dtsh.])

LEHWALD. 1960

Niitiro Tokura und Ryohei Oda, Über die oxydative Ringspaltung von alicyclischen Verbindungen. 2. Mitt. (1. vgl. vorst. Ref.) Vff. oxydieren Cyclohexanon, Cyclopentanon, Cycloheptanon u. Menthon mittels H_2O_2 in A. + H_2SO_4 bei tiefer Temperatur. Es entstehen die entsprechenden ω -Oxycarbonsäureester: ϵ -Oxycapronsäureester, Kp_{16} 135 bis 140°. δ -Oxyvaleriansäureester, Kp_{20} 120—122°. p-Oxyheptylsäureester, Kp_{18} 145—152°. ϵ -Oxy- β -methyl- ϵ -isopropylcapronsäureester, Kp_{15} 150—155°. (Sci. Pap. Inst. phys. chem. Res. [Tokyo] 41. Nr. 1143—1145. Bull. Inst. phys. chem. Res. [Abstr.] 22. 47. Sept. 1943. [Orig.: dtsh.])

LEHWALD. 1960

Niitiro Tokura und Ryohei Oda, Über die oxydative Ringspaltung von alicyclischen Verbindungen. 3. Mitt. (2. vgl. vorst. Ref.) Vff. stellen aus α -Methylcyclohexanol u. CH_2MgJ 1,2-Dimethylcyclohexanol(I) dar, das sie mittels H_2O_2 bei Ggw. von V_2O_5 zu

o,o'-Diacetylbutan oxydieren. Semicarbazon, F. 219—221°. (Sci. Pap. Inst. physic. chem. Res. [Tokyo] 41. Nr. 1143—1145. Bull. Inst. physic. chem. Res. [Abstr.] 22. 47. Sept. 1943. [Orig.: dtsh.]) LEHWALD. 1960

Niitiro Tokura und Ryohei Oda, *Über die oxydative Ringspaltung von alicyclischen Verbindungen*. 4. Mitt. (3. vgl. vorst. Ref.) Bei der Chlorierung von Cyclohexanon entstehen neben dem α -Monochlorhexanon(I) höherchlorierte Deriv. in nennenswerter Menge. Chlorierung in W. bei Ggw. von CaCO_3 liefert I in 51,7%ig. Ausbeute. Rk. von I mit konz. NH_3 im Autoklaven führt zur Bldg. von α -Aminocyclohexanon, F. 105—106°. Rk. von I mit KCN liefert α -Cyanocyclohexanon (II), das durch Oxydation in *Pimelinsäure* übergeführt wird. II wird durch NH_3 bei Ggw. von Silicagel im Robr in *1-Imino-2-cyanocyclohexan* verwandelt, das jedoch bei oxydativer Ringspaltung kein Pimelinitrilit ergibt. (Sci. Pap. Inst. physic. Res. [Tokyo] 41. Nr. 1143—1145. Bull. Inst. physic. chem. Res. [Abstr.] 22. 48. Sept. 1943. [Orig.: dtsh.]) LEHWALD. 1960

Niitiro Tokura und Ryohei Oda, *Über die oxydative Ringspaltung von alicyclischen Verbindungen*. 5. Mitt. (4. vgl. vorst. Ref.) Bei der Rk. von α -Chlorcyclohexanon (I) mit alkoh. Kali, NaOH, Erdalkalihydroxyden oder Bleioxyd entsteht *Cyclopentancarbonsäure*, Kp. 213—215°. Um bei der Rk. α -Oxycyclohexanon zu erhalten, muß man Alkalicarbonat oder Alkaliaacetat verwenden. I liefert bei Behandlung mit NH_2OH *Cyclohexandion-dioxim* (F. 188—189°), das in Ni-Salzlg. sine rote Färbung annimmt. (Sci. Pap. Inst. physic. chem. Res. [Tokyo] 41. Nr. 1143—1145. Bull. Inst. physic. chem. Res. [Abstr.] 22. 48—49. Sept. 1943. [Orig.: dtsh.]) LEHWALD. 1960

H. E. Ungnade und E. F. Orwoll, *2-Methoxydiphenyläther*. Durch 2std. Erhitzen von K-Guajacol mit Brombenzol in Ggw. von Cu auf 200°, Extraktion mit W. u. Ae. u. Dest. der vereinigten Auszüge mit 180—200° heißem Wasserdampf: *2-Methoxydiphenyläther*, F. 77—78° (PAe.). (Org. Syntheses 26. 50—52. 1946.) TROFIMOW. 2250

G. T. Newbold und F. S. Spring, *Die Oxydation von 1,1-Diphenyläthylen mit Perbenzoesäure*. Die Oxydation von 1,1-Diphenyläthylen mit einem Überschuß von Benzopersäure führt zum *Monobenzoessäureester* des 1,1-Diphenyläthylenglykols, in äquimol. Mengen dagegen zu 1,1-Diphenylacetaldehyd.

Versuche: 1-Oxy-2-benzoyloxy-1,1-diphenyläthan, $\text{C}_{21}\text{H}_{18}\text{O}_3$, F. 154—156°, durch 16tägiges Stehen von 15 g 1,1-Diphenyläthylen in einer Lsg. von Benzopersäure in Chlf. bei 0—5°, nach Auswaschen u. Einengen Verdünnen mit Ae. u. Einengen, aus Methanol feine Nadeln; 3,2 g (Ausbeute); läßt sich unverändert in Hydroxylamin, Phenylhydrazin oder Acetanhydrid kochen u. gibt in konz. H_2SO_4 hellgelbe Färbung. — 1,1-Diphenyläthylenglykol, $\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{O}_2$, F. 120—121°, durch 1std. Verseifen vorst. Verb. mit alkoh. nKOH, aus W. feine Nadeln. — *Diphenylacetaldehyd*, Kp._{0,8} 123—127°, bei vorst. Rk. in äquimol. Mengen u. Vakuumdestillation. Semicarbazon, $\text{C}_{15}\text{H}_{15}\text{ON}_3$, F. 160—161° (J. chem. Soc. [London] 1945. 247—48. Jan./April. Manch., Univ.) LEHWALD. 2250

Fred Frostick, Erwin Baumgarten und Charles R. Hauser, *Reaktionen von Zimtsäure-tert.-butylester und Benzoessäure-tert.-butylester mit Phenylmagnesiumbromid*. Zimtsäure-tert.-butylester (I) reagiert mit Phenyl-MgBr (II) unter Bldg. von β - β -Diphenylpropionsäure-tert.-butylester (III), während bei Benzoessäure-tert.-butylester (IV) die Einw. von I zu Triphenylcarbinol (V) führt.

Versuche: β - β -Diphenylpropionsäure-tert.-butylester (III), $\text{C}_{19}\text{H}_{22}\text{O}_2$, F. 55,5 bis 55,6°, aus I u. II in Äther. Nach 3 Std. Kochen unter Rückfluß Gießen in eiskalte gesätt. NH_4Cl -Lsg., Kristalle aus PAe.; 44% (Ausbeute). — *Triphenylcarbinol* (V), F. 159—162°, aus II u. IV in Ae. analog III u. Wasserdampfdest., Kristalle aus A.; 41%, (J. Amer. chem. Soc. 66. 305. Febr. 1944. Durham, North Carolina, Duke Univ., Dep. of Chem.)

HULDSCHINSKY. 2270

Barbara Knapp Campbell und Kenneth N. Campbell, *Die thermische Umlagerung von β -Aminoalkoholen mit Alkalien*. Beim Erhitzen von 1,1-Diphenyl-2-aminopropanol-(1) (I) mit CaO unter Wasserausschluß entsteht Äthyliminobenzophenon (II), $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{C} = \text{NC}_2\text{H}_5$. Entsprechend werden die analogen Imine aus 1-Phenyl-1-[p-tolyl]-2-aminoäthanol-(1) u. aus 1,1,2-Triphenyl-2-aminoäthanol-(1) erhalten. Strukturweise von II werden durch Hydrolyse zu Benzophenon u. Äthylamin, durch Red. zu Diphenylmethyläthylamin (III), $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{CHNHC}_2\text{H}_5$, u. durch Vgl. von II mit auf anderem Wege erhaltenem Äthyliminobenzophenon geliefert. III wurde aus Benzylidenäthylamin u. Phenyl-MgBr synthetisiert u. mit dem Reduktionsprod. von II verglichen. Ohne CaO oder bei niedrigen Tempp. fand keine Umlagerung statt. Im Fall von I wurde die Vermutung bestätigt, daß der erste Schritt der Umlagerung in der Dehydratisierung zu einem Äthylenimin besteht, das unter Ringspaltung zwischen den Kohlenstoffatomen weiterreagiert. 2,2-Diphenyl-3-methyläthyliminin konnte bei tieferen Tempp. als I u. ohne CaO zu II umgelagert werden.

Versuche: *Äthylminobenzophenon* (II), Kp.₅ 139°, Kp.₁₀ 154—159°, durch Erhitzen einer Mischung von I u. CaO, im N₂-Strom auf 270° (Ölbadtemp.) während 75 Min.; n_D²⁰ 1,5976; bei einem anderen Vers. wurde krist. II erhalten, F. 58—59°; 50—75% (Ausbeute); II hydrolysierte beim Schütteln mit 6nHCl u. gab *Benzophenon* (F. 48°, *Oxim*, F. 140°) u. *Äthylamin*, (als *Hydrochlorid* isoliert, *Pikrat*, F. 164°). II, C₁₅H₁₅N, Kp.₇ 144° wurde auch aus Benzophenonanil u. einigen Kristallen Anilinhydrobromid durch Überleiten von trockenem Äthylamin bei 230° während 45 Min. erhalten; n_D²⁰ 1,5895. Die Hydrolyse ergab Benzophenon u. Äthylamin. — *Diphenylmethyläthylamin* (III), Kp.₈ 142°, durch Red. von aus I erhaltenem II mit Na in sd. absol. A.; n_D²⁰ 1,5680. *Hydrochlorid*, F. 240°. *Phenylthioharnstoffderiv.*, F. 149—149,5°. *α-Naphthylharnstoffderiv.*, F. 181—182°. Die Red. des aus Benzophenonanil hergestellten II lieferte III mit Kp.₁₂ 155 bis 157°, n_D²⁰ 1,5698. *Hydrochlorid*, F. 246—247°. *Phenylthioharnstoffderiv.*, F. 150—151°. *α-Naphthylharnstoffderiv.*, F. 182—183°. III, C₁₅H₁₇N, Kp.₈ 143—148°, wurde auch aus Benzylidenäthylamin u. Phenyl-MgBr dargestellt; n_D²⁰ 1,5656. *Hydrochlorid*, F. 246 bis 247°. *Phenylthioharnstoffderiv.*, F. 150—151°. *α-Naphthylharnstoffderiv.*, F. 183,5—185°. — II, Kp.₁ 142°, Kp.₁₀ 144—147°, durch Überleiten eines N₂-Stroms bei 250—260° über 2,2-Diphenyl-3-methyläthylamin u. CaO während 1½ Std. oder ohne CaO bei 175 bis 205°; n_D²⁰ 1,5868. — *Methylimino-p-methylbenzophenon* (IV), C₁₅H₁₅N, Kp.₅ 140—143°, 1-Phenyl-1-p-tolyl-2-aminoäthanol-(1) wurde im N₂-Strom mit CaO auf 260° für 1 Std. erhitzt, n_D²⁰ 1,5965, oder aus p-Methylbenzophenonanil, Anilinhydrobromid u. Methylamin bei 200—210°; n_D²⁰ 1,5965. Hydrolyse mit 6nHCl ergab *p-Methylbenzophenon*, F. 58°, u. *Methylamin* (isoliert als *Hydrochlorid*, F. 223°, *Chloroplatinat*, C₅H₁₃N₂Cl₆Pt, F. 224—225°). — *Phenyl-p-tolylmethylmethylamin*, Kp.₉ 148—150°, durch Red. von IV mit Na in absol. A.; n_D²⁰ 1,5706, oder aus Benzylidenmethylamin u. p-Tolyl-MgBr in Ae.; n_D²⁰ 1,5700. *Hydrochlorid*, F. 185—186°. *Phenylthioharnstoffderiv.*, F. 139,5—140°. *α-Naphthylharnstoffderiv.*, F. 171,5—172,5°. — *Benzylminobenzophenon*, durch Erhitzen von 1.1.2-Triphenyl-2-aminoäthanol-(1) mit CaO auf 260° während 1 Std. im N₂-Strom. — Die Hydrolyse gab *Benzophenon* (*Oxim*, F. 143°) u. *Benzylamin* (*Pikrat*, F. 197°). (J. org. Chemistry 9. 178—83. März 1944. Univ. of Notre Dame, Ind., Dep. of Chemistry.)

MANTHEY. 2510

Denis H. S. Horn und Frank L. Warren, Chlormethylierung von 1- und 2-Chlornaphthalinen. 1-Chlornaphthalin (I) gab bei der Chlormethylierung nur 1-Chlor-4-chlormethylnaphthalin (II), während aus 2-Chlornaphthalin (III) ein schwer trennbares Gemisch von 2-Chlor- (IV) u. 7-Chlor-1-chlormethylnaphthalin (V) entstand. Die Konst. der Prodd. wurde durch Überführung in bekannte Verb. bewiesen.

Versuche: (FF. korr.) II, IV u. V: In eine Suspension von 12,5 g Paraformaldehyd in 80 cm³ Eisessig wurde HCl bis zur Sättigung bei 0° eingeleitet. Dann fügte man 40,6 g I u. 20 cm³ H₃PO₄ (D. 1,72) hinzu u. goß nach 10std. Rühren bei 95° in W.; das Öl wusch man mit 5%ig. Na₂CO₃ u. W., löste in Ae. u. trocknete mit K₂CO₃; Vakuumdestillation. — I gab 12 g vom Kp.₁₀ 140—180°, daraus II, C₁₁H₈Cl₂, F. 78—79°, Kp._{0,5} 145 bis 158°, Nadeln aus Ligroin u. Methanol. — III gab 26,3 g *Isomergemisch* vom Kp.₁₀ 130 bis 170°, nochmals dest.: Kp.₁₀ 195—198°. 1) Umkristallisation aus viel Ligroin lieferte 5 g V, Nadeln, F. 75°; 2) 20 g frisch dest. Gemisch wurden in 240 cm³ A. u. 60 cm³ 10%ig. alkoh. KOH gelöst u. an 2 g Pd-CaCO₃ (vgl. Busch, Ber. dtsch. chem. Ges. 49. [1916.] 1063) hydriert, bis 0,6 Mol. H₂ aufgenommen waren. Dann wurde in W. gegossen u. das Öl in Ae. gelöst: 13 g 7-Chlor-1-methylnaphthalin, C₁₁H₉Cl, Kp.₁₀ 158—170°, u. 4,5 g vom Kp.₁₀ 186—194°, hieraus 2 g IV, 2mal aus A., F. 67—68°. — Nach 8std. Erhitzen von 0,5 g V, 0,3 g K₂CO₃, 25 cm³ W. u. Bzl. u. Verdampfen von Bzl. 7-Chlor-1-oxymethylnaphthalin, C₁₁H₉OCl, Tafeln aus W., F. 101,5—103°. — 2 g II wurden mit 187 cm³ W., 15 cm³ HNO₃, 20 cm³ Dioxan u. 5 cm³ Bzl. 48 Std. gekocht; es wurden 0,4 g 4-Chlor-1-naphthoesäure, C₁₁H₇O₂Cl, Nadeln aus wss. Dioxan, F. 221—223°, erhalten. *p-Bromphenacyl-ester*, C₉H₁₂O₂ClBr, Nadeln aus A., F. 130—131°. — 0,5 g IV, mit 50 cm³ W. u. 4 cm³ HNO₃ 15 Tage gekocht, gaben wenig 2-Chlor-1-naphthoesäure, nach Vakuumdest., F. 151°. — 1 g V wurde mit 100 cm³ W. u. 8 cm³ HNO₃ 1 Tag gekocht: 0,36 g 7-Chlor-1-naphthoesäure, C₁₁H₇O₂Cl, Nadeln aus Toluol, F. 235°. *p-Bromphenacyl-ester*, Nadeln aus A., F. 145—146°. (J. chem. Soc. [London] 1946. 144. Febr. Pietermaritzburg, Natal, Univ. of South Africa.)

LEHMSTEDT. 2700

Herbert H. Hodgson und David E. Hathway, Die Darstellung einiger 2,3-Naphthalinderivate. 1,3-Dibrom-2-nitronaphthalin (I), das durch Bromieren von 3-Nitro-1-naphthylamin u. anschließende Eliminierung der NH₂-Gruppe zugänglich ist (vgl. J. chem. Soc. [London] 1944. 21), liefert bei der Red. 3-Brom-2-naphthylanin (II), durch das weitere Naphthalinderiv. zugänglich sind. — Für die Darst. der 2-Halogen-3-nitronaphthaline wird ein neues Verf. ausgearbeitet. Nach diesem wird die aus 3-Nitro-1-naphthylamin-2-mercuriacetat (III) erhaltliche Acetylverb. mit einem K-Halogenid umgesetzt u. die

Acetylaminogruppe eliminiert. — 3-Nitro-2-naphthylamin (IV) entstand bei der Na₂S-Red. von 2,3-Dinitronaphthalin (V). Das früher beschriebene Vork. von IV in 2 verschiedenen farbigen Formen (vgl. J. chem. Soc. [London] 1943. 689) wurde als Irrtum erkannt.

Versuche: 3-Nitro-2-acetoxymercuriaceto-1-naphthalid, C₁₄H₁₂O₅N₂Hg, F. 250° (Zers.), aus III u. Na-Acetat in sd. Essigsäureanhydrid (3 Std.), aus Eisessig gelbe Nadeln. — 3-Nitro-2-bromaceto-1-naphthalid, C₁₂H₉O₂N₂Br, F. 240°, aus Vorst. mit Br₂ in 20% ig. wss. KBr-Lsg., aus Essigsäure Prismen. — 3-Nitro-2-brom-1-naphthylamin, C₁₀H₇O₂N₂Br, F. 107°, durch Verseifen des Vorst. mit H₂SO₄ in sd. wss. A. u. Spalten des Sulfats mit NH₃, aus A. Nadeln. — 3-Nitro-2-bromnaphthalin, F. 84°, durch Diazotieren des Vorst. in Essigsäure bei 0° u. Red. der Diazovorb. mit Methanol u. CuO, aus A. braune Nadeln. — 3-Brom-2-naphthylamin (II), C₁₀H₇NBr, F. 170°, durch Red. von I mit Sn u. konz. HCl in sd. A. u. Spalten des Hydrochlorids mit alkoh. KOH, aus A. Tafeln. Hydrochlorid, C₁₀H₇NBr · HCl, prismat. Nadeln. — 2,3-Dibromnaphthalin, C₁₀H₆Br₂, F. 140°, durch Diazotieren von II in Eisessig mit Nitrosylschwefelsäure u. Zers. des Diazoniumsulfats mit CuBr u. HBr, aus A. Tafeln. — 2-Chlor-3-bromnaphthalin, C₁₀H₆ClBr, F. 115°, analog aus A. Tafeln. — 2-Brom-3-jodnaphthalin, C₁₀H₆BrJ, F. 95°, analog mit NaJ, aus A. gelbe Tafeln. — 3-Bromnaphthalin-2-azo-β-naphthol, C₂₀H₁₃ON₂Br, F. 185°, aus diazotiertem II mit β-Naphthol in verd. NaOH, aus Essigsäure karminrote Nadeln. — 3-Nitro-2-naphthylamin (IV), C₁₀H₇O₂N₂, F. 140°, aus V mit Na₂S, aus Ligroin Nadeln. — 3-Chlor-2-nitronaphthalin, C₁₀H₆ClN, F. 94,5°, aus IV nach SANDMEYER, aus A. braune Nadeln. (J. chem. Soc. [London] 1945. 841—42. Nov. Huddersfield, Techn. Coll.) GOLD. 2700

Charles C. Price und William Kaplan, Die Reaktion von γ-Anisyl-γ-butyrolacton mit Kaliumcyanid: 6-Methoxy-1,2,3,4-Tetrahydro-2-naphthoesäure. KCN setzt sich mit γ-Anisyl-γ-butyrolacton (I) nicht wie erwartet zur γ-Anisyl-γ-cyanbuttersäure um, sondern gibt γ-Anisyl-β-cyanbuttersäure (II), die über 6-Methoxy-4-keto-1,2,3,4-tetrahydro-2-naphthamid (III), 6-Methoxy-1,2,3,4-tetrahydro-2-naphthamid (IV) u. 6-Methoxy-1,2,3,4-tetrahydro-2-naphthoesäure (V) in 6-Methoxy-2-naphthoesäure (VI) übergeführt wurde. I verhält sich also gegen KCN wie γ-Methyl-γ-valerolacton, das dabei γ-Methyl-β-cyanvaleriansäure liefert (BLAISE, C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 124. [1897.] 89).

Versuche: γ-Anisyl-γ-butyrolacton (I), aus β-Anisoylpropionsäureäthylester durch Red. mit Al-Isopropylat, Verseifung des Oxysäureesters mit NaOH u. Ansäuern bei 100° (1 Std.); 79% (Ausbeute). — γ-Anisyl-β-cyanbuttersäure (II), C₁₂H₁₃O₃N, F. 116,5°, aus I u. KCN bei 210° in N₂-Atmosphäre (3,5 Std.); aus Bzl. + Hexan (1:1) Kristalle. — 6-Methoxy-4-keto-1,2,3,4-tetrahydro-2-naphthamid (III), C₁₂H₁₂O₃N, F. 178°, aus II mit H₂F₂ bei 100° (1 Std.); aus W. Kristalle. Oxim, C₁₂H₁₃O₃N₂, F. 217—219°. — 6-Methoxy-1,2,3,4-tetrahydro-2-naphthamid (IV), C₁₂H₁₅ON₂, F. 141° (W.), aus III durch katalyt. Hydrierung in A. mit H₂, 10% ig. Pd-Tierkohle bei 41 lbs (2 Std.); 68%. — 6-Methoxy-1,2,3,4-tetrahydro-2-naphthoesäure (V), C₁₂H₁₄O₃, F. 151°, durch Hydrolyse von IV mit einem sd. Gemisch von HCl u. Essigsäure (3 Std.); 85%. Die OCH₃-Gruppe von V wurde weder durch Kochen mit alkoh. KOH noch mit konstant sd. HBr hydrolysiert. — 6-Methoxy-2-naphthoesäure (VI), F. 194—196°, aus IV durch S bei 210—245° in 20 Min. und anschließende Verseifung des dabei entstandenen Thioamids [F. 225° (aus Bzl.)] mit alkoh. KOH, oder durch katalyt. Dehydrierung mit Pd-Tierkohle. Amid, F. 220—221°. (J. Amer. chem. Soc. 66. 477—78. März 1944. Urbana, Ill., Univ.) OHLE. 2700

F. E. King und T. Henshall, Die stereoisomeren α,α'-Di-[1-naphthyl]-bernsteinsäuren. In analoger Weise, wie von WREN u. STILL (J. Soc. chem. [London] 107. [1915.] 444) für α,α'-Diphenylbernsteinsäure (I) beschrieben, haben Vff. die meso- (IIa) u. racem-Form (IIb) von α,α'-Di-[1-naphthyl]-bernsteinsäure dargestellt, die Zuordnung der Formen erfolgte dabei durch Vgl. mit den I-Stereoisomeren. Der Diäthylester von IIa, der bei der Darst. als Hauptprod. gebildet wird, geht bei alkal. Verseifung in IIb über, er ist, wie auch die freie Säure, weniger lösl. u. reaktionsfähig als die racem-Verbindungen. Verss., IIa, IIb oder ihre Ester mit H₂SO₄, POCl₃, P₂O₅, H₃PO₄, SnCl₄ oder SOCl₂ zu einem Diketon zu cyclisieren (analog dem Übergang I → Dipensuccindon), waren erfolglos. IIb konnte nicht in die Antipoden gespalten werden, da die Brucin- oder Strychninsalze nicht krist. erhalten wurden.

Versuche: 1-Naphthylmethylbromid, C₁₁H₉Br, F. 55° (PAe.), durch Bromieren von 1-Methylnaphthalin bei 180°. — 1-Naphthylacetinitril, F. 34° nach Weichwerden bei 25°, aus vorst. Verb. u. KCN. — 1-Naphthyllessigsäureäthylester (III), C₁₃H₁₁O₂, Kp.₁₇ 183°. — 1-Naphthylacetylchlorid, Kp.₁₇ 180°. — IIa, Diäthylester, C₂₈H₂₆O₄, F. 176°, aus III u. festem Na-Äthylat in Ae. mit J₂ bei 0° u. Umkrist. des Rückstandes aus Alkohol. IIb, Diäthylester, F. 144°, aus der äther. Mutterlauge von IIa-Ester durch Eindampfen u. fraktionierte Krist. aus Äthanol. — IIa, C₂₄H₁₈O₄, F. 260—261° (Cyclohexanon- bzw. Acetophenon-PAe.) aus dem Diäthylester mit konz. HCl im Rohr bei 190—200°. — IIb,

Semihydrat, F. 247° (Weichwerden) aus A., Eisessig oder Aceton, aus **IIa**-Ester mit alkoh.-wss. KOH am Rückfluß. — *meso-α-α'-Di-[1-naphthyl]-bernsteinsäureanhydrid*, C₂₄H₁₆O₃, Nadeln, F. 171° (Bzl.-PAe.), aus **IIa** u. CH₃COCl im Rohr bei 100°. — *racem-α-α'-Di-[1-naphthyl]-bernsteinsäureanhydrid*, F. 160—161° (Bzl.-PAe.), aus **IIb** u. CH₃COCl am Rückfluß. Bei Behandlung von **IIb** mit SOCl₂ am Rückfluß entstand eine Verb., orangefelbe Tafeln, F. 165—167° (Essigsäure), die in sd. A. **IIb** zurücklieferte. (J. chem. Soc. [London] 1945. 417—18. Juni. Oxford, Dyson Perrius Lab.) KRESZE. 2700

Harold P. Brown, Zwei β-Arsenderivate des Naphthalins. β-Naphthylarsinsäure, C₁₀H₆O₃As, F. > 300°, aus β-Naphthylamin nach der BART-Rk., durch Umsetzen von diazotiertem β-Naphthylamin mit Natriummetaarsenit in Ggw. von CuSO₄ in lackmusalkal. Lsg. u. Fällen mit Mineralsäure; 26,2%. — β-Arsenonaphthalin, F. 244°, aus der vorst. Verb. mit unterphosphoriger Säure. — Die von MICHAELIS (Liebigs Ann. Chem. 320. [1902.] 344) beschriebene Naphthylarsinsäure vom F. 155° (Nadeln) ist ein Isomergemisch. — Zur Prüfung der Möglichkeit einer BÉCHAMP-Rk. wird das saure β-Naphthylaminarsenat dargestellt. Bei verschied. Umlagerungsverss. konnte eine Arsinsäure jedoch nicht gefunden werden. — Saures β-Naphthylaminarsenat, C₁₀H₁₀N · H₃AsO₄, F. 196° (W.), aus β-Naphthylamin u. sd. wss. H₃AsO₄, aus dem kalten Filtrat der Reaktionslsg. bei 10° als Nd.; 61%. (Trans. Kansas Acad. Sci. 42. 209—11. 1939. Kansas City, Mo., Univ. Chem. Department.) GOLD. 2700

Isaiah Von und E. C. Wagner, Einige 9-Acetylfluorene und abgeleitete Vinylamine. Vff. stellen 9-Acetylfluoren (**I**) u. 9-Formyl-2,7-dibromfluoren (**II**) durch alkal. Kondensation der entsprechenden Ester mit der reaktionsfähigen CH₂-Gruppe des Fluorens (**III**) bzw. seines Dibromderiv. dar. 9-Formylfluoren (**IV**) wird außerdem unter Verwendung von N-Formylpiperidin (**V**) als Acylierungsmittel dargestellt; die Verwendung von Formamid führt nicht zum Ziel. Cyclopentadien (**VI**) u. Inden (**VII**) reagieren mit Ameisensäure-äthylester (**VIII**) unter Bldg. harziger Prodd.; Xanthen (**IX**) u. Acridan (**X**) reagieren nicht. Bei der Einw. von NH₃ auf **IV** bzw. **II** werden jeweils 2 Prodd. erhalten, deren Konst. durch Ozonolyse u. Bromolyse bestimmt wird; die einfachere Verb. ist die 9-Aminomethylenverb. (Enamin oder Vinylamin), die andere das aus 2 Moll. der vorst. Verb. unter NH₃-Austritt entstehende entsprechende Bis-9-fluorenylmethylenamin. Der letztere Verbindungstyp wurde auch aus **IV** u. 9-Aminomethylenfluoren (**XI**) erhalten. Die Existenz von Ketimintautomeren dieser Verb. kann zwar nicht ausgeschlossen werden, alle beobachteten Rkk. sind jedoch die der Enamin- oder Vinylformen; Rkk. oder Abbauprodd. von Ketiminen werden nicht beobachtet. Die Stabilisierung der Enaminform im tauto-

meren System: $\text{>}\overset{\text{C}}{\text{C}}\text{=NH} \rightleftharpoons \text{>}\overset{\text{C}}{\text{C}}\text{=N-}$, bei dem das erste C-Atom das C₉-Atom des **III** darstellt, wird durch die Beweglichkeit (Acidität) des H-Atoms an C₉, die gekreuzte Konjugation der Enamin-Doppelbindung mit der Konjugation des **III**-Ringsyst. u. durch die Affinität des N-Atoms zum H⁻ erklärt. **I** ist gegenüber NH₃ u. Aminen weniger reaktiv als **II** u. **IV**; es reagiert weder mit Anilin (**XII**) noch mit Piperidin (**XIII**), kondensiert aber mit NH₃ langsam unter Bldg. von 9-[α-Aminoäthyliden]-fluoren (α-Methyl-Δ^{9-α}-fluorenmethylamin) (**XIV**), das bei Einw. von Mineralsäuren unter NH₃-Abgabe wieder **I** gibt.

Versuche: Cyclopentadien (**VI**), Kp. 41°, durch Depolymerisieren von Dicyclopentadien bei 180°. — Xanthen (**IX**), F. 98°, durch 2std. Red. von Xanthon (dargestellt aus Salicylsäurephenylester in absol. A. mit Na u. Wasserdampfdest., Kristalle aus A.: 66% (Ausbeute). — Acridan (9,10-Dihydroacridin) (**X**), F. 167—168°, bei 2¹/₂std. Versetzen einer sd. Lsg. von Acridon (dargestellt aus Phenylanthranilsäure) in absol. A. mit Na u. Versetzen mit 50%ig. A. nach dem Abkühlen: 75%. — 9-Formylacridin (**XV**), aus 9-Methylacridin (dargestellt aus Diphenylamin u. CH₃COOH) u. Chloral: 8%. — 9-Formylfluoren (**IV**), Kp.₃ 169—172°, bei 4std. Kochen von mol. Mengen CH₃OK. **III** (F. 112—113°, aus A.) u. **VIII** in absol. Ae., Ausschütteln mit W. nach dem Abkühlen, Ausschütteln des wss. Auszuges mit Ae. u. Ansäuern mit verd. H₂SO₄; 71%; wird CH₃ONa oder Na als Kondensationsmittel verwendet, beträgt die Ausbeute 30%, mit Triphenylmethylnatrium (**XVI**) 42%. **IV** entsteht auch beim 1std. Erhitzen von mol. Mengen **III**, **V** u. CH₃ONa in einem Destillierkolben, allmählicher Steigerung der Badtemp. auf 200° u. Wasserextraktion des Kolbenrückstandes; 20%. Phenylhydrazon, F. 126°. — 9-Formyl-2,7-dibromfluoren (**II**), C₁₄H₈OBr₂, F. 180—181° (korr.), analog der Darst. von **IV** aus mol. Mengen 2,7-Dibromfluoren (F. 163—164°, aus A.), CH₃OK u. **VIII** in absol. Ae., Kristalle aus Bzl.: 95%. Benzoylderiv., C₂₁H₁₂O₂Br₂, F. 221° (korr.), beim Schütteln von mol. Mengen **II** u. Benzoylchlorid (**XVII**) in 1%ig. NaOH, hellgelbe Nadeln aus Bzl.; fast 100%. Anil, C₂₀H₁₃NBr₂, F. 226—227° (korr.), beim Versetzen von **II** mit der mol. Menge **XII** in A., gelbe Nadeln aus Alkohol. — 9-Acetylfluoren (**I**), C₁₅H₁₂O, F. 74,5 bis

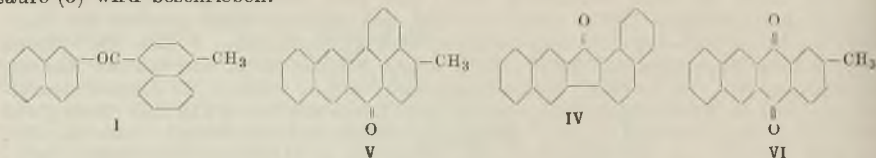
75,5° (korr.), aus äquivalenten Mengen III, CH_3OK u. Essigsäureäthylester in absol. Ae. u. Aufarbeitung wie vorst., Kristalle aus CH_2OH ; 60%; reagiert weder mit XII noch XIII bei 30 Min. Kochen in absol. Benzol. *Phenylhydrazon*, $\text{C}_{21}\text{H}_{18}\text{N}_2$, F. 138—139° (Zers., korr.), bei 1std. Einw. von Phenylhydrazin (XVIII) auf mol. Mengen I in A., Nadeln aus A.; 67%. *Oxim*, $\text{C}_{15}\text{H}_{13}\text{ON}$, F. 137° (korr.), bei 1std. Kochen von 0,0018 Mol I, 0,0025 Mol $\text{NH}_4\text{OH} \cdot \text{HCl}$ u. 0,0043 Mol CH_3COONa in A. u. Versetzen mit W. nach 1std. Stehen, Kristalle aus A.; 94%. — *Dimeres Acetylfluoren*, $\text{C}_{30}\text{H}_{24}\text{O}_2$, F. 247—248° (korr.), bleibt nach dem Ausschütteln des aus I bei längerem Aufbewahren sich bildenden Öls mit Ae. als Rückstand zurück, Kristalle aus Bzl., reagiert nicht mit XVIII. — Beim Erwärmen von mol. Mengen VI, VIII u. CH_3ONa in absol. Ae. entstehen Harze. — Bei 3std. Rk. von VII, VIII u. CH_3OK entsteht ein dunkles, viscoses Öl, aus dem sich mit XVIII, n-Propylamin, XVII u. Essigsäureanhydrid (XIX) nur Harze bilden. — IX reagiert mit VIII weder in Ggw. von CH_3OK noch XVI. — X reagiert nicht mit VIII in Ae., weder in Ggw. von CH_3OK noch XVI. — Beim Vers., XV in A. in Ggw. von RANEY-Ni bei 2 at zum 9-Formylacridan zu hydrieren, entstehen nur Harze. — 9-Aminomethylenfluoren (Δ^9 -*Fluorenmethylamin*) (XI), $\text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{N}$, F. 146—147°, bei 3—4std. Einleiten von NH_3 -Gas in eine Lsg. von IV in absol. Bzl. oder Ae. unter Eiskühlung. Verreiben des Lösungsm. im Luftstrom; Kristalle aus Bzl.-Ligroin (3:1); fast 100%; red. KMnO_4 in Aceton; reagiert nicht mit 10%ig. NaOH bei 100°; gibt bei Einw. von Säuren Bis-[9-fluorenylmethylen]-amin (XX); *Hydrochlorid*, durch Einleiten von HCl-Gas in eine Lsg. von XI in absol. Ae., verkohlt bei ca. 300°, geht durch Verreiben des überschüssigen HCl mit Luft u. Einleiten von NH_3 unter Eiskühlung in XX über. — 9-Acetamidomethylenfluoren, $\text{C}_{16}\text{H}_{13}\text{ON}$, F. 204,5—206° (korr.), aus XI u. XIX, hellgelbe Kristalle aus Bzl.; 92%; läßt sich durch Erhitzen mit P_2O_5 in Toluol nicht zum *Isochinolinderiv.* cyclisieren. — Bei der Ozonolyse von XI in Chlf. oder Cyclohexan, Verreiben des Lösungsm. im Luftstrom, Kochen des *Ozonids* mit W. u. Ae.-Extraktion wird *Fluorenon* (XXI); 84%; *Phenylhydrazon*, F. 148—149° (Kristalle aus A.) erhalten. Zum Identifizieren des gleichzeitig gebildeten *Formamids* (XXII) wird die wss. Lsg. zur Trockne eingedampft, der Rückstand in A. gelöst, 3 Std. mit Anthranilsäure auf 150° erhitzt u. mit Ae. extrahiert, wobei 3,4-Dihydrochinazolon-(I), F. 212—213°, zurückbleibt. Die Ausbeute an bei der Ozonolyse gebildetem XXII wird durch 3 Min. Kochen der vorst. wss. Lsg. mit konz. HCl, Alkalisieren u. Titrieren des in Borsäure dest. NH_3 , sowie durch 20 Min. Erhitzen des eingedampften wss. Rückstandes mit P_2O_5 auf 200°, Leiten des entstehenden HCN mit Luft in AgNO_3 -Lsg. u. Auswägen des AgCN bestimmt u. beträgt 32%. — 9-Brom-9-formylfluoren (XXIII), durch tropfenweises Versetzen von XI in Chlf. mit der mol. Menge Br_2 in Chlf. unter Rühren; 68%. *Acetal*, F. 102—103°, beim Rühren mit A.; bei der Einw. von XVIII auf XXIII in Bzl. entsteht nur XVIII-Hydrobromid, F. 208—210°, Kristalle aus Alkohol. — Bis-[9-fluorenylmethylen]-amin (XX), bei 48std. Einw. von IV auf XI in Bzl.; 85%; bei der Ozonolyse in Chlf. wie vorst. beschrieben, entsteht XXI; 92%, u. *Diformamid*, das durch Zers. mit NaOH u. Titrieren des NH_3 , sowie Best. der *Ameisensäure*, bestimmt wird; 28—30%. — Bei Einw. von Br_2 in Chlf. auf die halbe mol. Menge XX in Chlf. u. nachfolgender Hydrolyse entsteht XXIII; 85%. — 9-[Aminomethylen]-2,7-dibromfluoren (XXIV), $\text{C}_{14}\text{H}_9\text{NBr}_2$, F. 212°, beim 2std. Einleiten von NH_3 in eine Lsg. von II in absol. Ae. unter Eiskühlung; 82%; geht beim Erhitzen in Bis-[9-(2,7-dibromfluorenylmethylen)]-amin (XXV) über; bei Einw. von XIX auf XXIV entsteht das *Enolacetal* von II. — 9-Formyl-2,7,9-tribromfluoren (XXVI), $\text{C}_{14}\text{H}_7\text{OBr}_3$, F. 236—237° (Zers., korr.), bei der Bromolyse von XXIV; 81%, neben NH_4Br ; 95%; oder bei der Rk. von mol. Mengen II u. Br_2 in Chlf., Kristalle aus Bzl.; 98%. — Bis-[9-(2,7-dibromfluorenylmethylen)]-amin (XXV), $\text{C}_{28}\text{H}_{15}\text{NBr}_2$, bei 30 Min. Erwärmen von XXIV mit Eisessig auf 100°; 100%; oder mit verd. H_2SO_4 , orangefelbe Nadeln aus Nitrobenzol. — Bei der Rk. von XXV in Chlf. mit der doppelten mol. Menge Br_2 u. Hydrolyse wird XXVI; 98%; neben NH_4Br ; 98%; erhalten. — 9-[α -Aminoäthyliden]-fluoren (α -Methyl- Δ^9 -fluorenmethylamin) (XIV), $\text{C}_{15}\text{H}_{13}\text{N}$, F. 124,5—126,5° (Zers., korr.), bei 12std. Einleiten von NH_3 in eine Lsg. von I in absol. Ae. unter Eiskühlung, Nadeln aus CH_3OH ; 51%; gibt bei 4std. Stehen mit 4%ig. H_2SO_4 als unlösl. Rückstand *dimeres Acetylfluoren*. — *Acetylderiv.* von XIV, $\text{C}_{17}\text{H}_{15}\text{ON}$, F. 180,5—181,5° (korr.), dargestellt wie das Acetylderiv. von XI, Kristalle aus Bzl.; 95%. (J. org. Chemistry 9. 155—69. März 1944. Philadelphia, Pa., Univ. of Pennsylvania, Dep. of Chem. and Chem. Engineering.) REISNER. 2750

H. J. Barber und C. E. Stickings. *Phenanthrendiamidin*-(3.6). — Vff. kondensieren 2-Nitro-4-brombenzaldehyd u. 4-Bromphenylessigsäure zu *cis*-4,4'-Dibrom-2'-nitrostilben- α -carbonsäure, die nach Red. der Nitrogruppe nach PSCHORR zu 3,6-Dibromphenanthren-carbonsäure-(9) cyclisiert wird. Nach Decarboxylierung werden nach SANDMEYER die Br-Atome gegen CN-Atome ausgetauscht u. das Dicyanid über das Iminoäthylhydrochlorid in das Amidin übergeführt.

Versuche: 4-Brom-2-nitrobenzylidendiäcetat, $C_{11}H_{10}O_6NBr$, F. 133—136°, durch langsames Zufügen von 25 g CrO_3 in 15 cm³ W. + 100 cm³ Essigsäure zu einer Lsg. von 20 g 4-Brom-2-nitrotoluol in 40 cm³ Eisessig, 220 cm³ Acetanhydrid u. 21 cm³ H_2SO_4 bei 5—10° unter Rühren u. Gießen in Eisw., aus A. farblose Rhomben; 12 g (Ausbeute). — 4-Brom-2-nitrobenzaldehyd, F. 95—97°, durch Kochen von 12 g vorst. Verb. in 100 cm³ A. mit 100 cm³ $2nH_2SO_4$, Verdünnen mit W., Ausäthern u. über Bisulfitverb. Reinigen, gelbe Masse; 3,7 g. — *cis*-4,4'-Dibrom-2'-nitrostilben- α -carbonsäure, $C_{15}H_8O_4NBr_2$, F. 204 bis 206°, durch 22std. Erhitzen von 6,9 g vorst. Verb. u. 7,2 g 4-bromphenyllessigsäurem Na in 50 cm³ Acetanhydrid bei 105—115°, Zers. des überschüssigen Acetanhydrids bei 100° mit W., Abdekantieren, Aufnehmen in Ae., Zufügen von $2nNH_3$, Trennen der Schichten, Gießen der ammoniakal. Lsg. in HCl u. Rekrystallisation aus Eisessig, orange-farbene Stäbchen; 12,8 g. — *cis*-4,4'-Dibrom-2'-aminostilben- α -carbonsäure, $C_{15}H_{11}O_2NBr_2$, F. 192—194°, durch Zufügen einer Mischung von 12,5 g $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ in 50 cm³ W. + 25 cm³ NH_3 (D. 0,88) in der Hitze zu einer Lsg. von 2,13 g vorst. Verb. in 10 cm³ $2nNH_3$, nach 1std. Erwärmen auf dem Wasserbad, Filtrieren, Extrahieren des Rückstandes mit heißem NH_3 u. Ansäuern der vereinigten Filtrate, bräunliche Platten (A.); 1,55 g. — 3,6-Dibromphenanthrencarbonsäure-(9), F. 290—292°, durch Schütteln von 1,0 g vorst. Verb. in A. mit einigen Tropfen H_2SO_4 , Zufügen von 0,6 cm³ Amylnitrit, Eingießen der gebildeten Suspension in eine Lsg. aus 4,25 g Ca-Hypophosphit in 35 cm³ W. + 3,2 g Soda in 25 cm³ W. + einer Spur von Cu-Bronze u. Erwärmen auf dem Wasserbad, aus Chlorbenzol braunes Pulver; 70—90%. — 3,6-Dibromphenanthren, $C_{14}H_8Br_2$, F. 188 bis 191°, durch Vakuumsublimation/1,0 mm vorst. Verb. und durch Zufügen der sublimierten Verb. (F. ca. 280°) zu 5 cm³ Chinolin (wenig Cu-Chromitkatalysator enthaltend), 10 Min. Erhitzen auf 210—220°, Eingießen der erkalteten Lsg. in konz. HCl, Abfiltrieren u. Sublimation/1 mm. — Phenanthrendinitril-(3,6), $C_{16}H_8N_2$, F. 257—259°, durch $\frac{1}{2}$ std. Kochen von 1,85 g vorst. Verb. u. 1,14 g CuCN in Chinolin, Eingießen in konz. HCl, Filtrieren, Auswaschen, Sublimation bei 220—230°/0,6 mm u. Rekrystallisation aus Eisessig, lange farblose Nadeln; 50%. — Phenanthrendiamidin-(3,6), Dihydrochlorid, $C_{16}H_{14}N_4 \cdot 2HCl \cdot 3H_2O$, aus vorst. Verb. nach E. P. 559 015, farblose Nadeln; 41%. (J. chem. Soc. [London] 1945. 167—69. Jan./April. Dagenham, Essex, May and Baker Co.)

LEHWALD. 2850

Gerard D. Buckley, Oxydativer Ringschluß bei der Friedel-Crafts-Reaktion. 1. Mitt. Kondensation von β -Naphthoylechlorid mit α -Methyl-naphthalin. Bei der Kondensation von β -Naphthoylechlorid (II) mit α -Methyl-naphthalin (III) in CS_2 bei Ggw. von 1 Mol $AlCl_3$ entsteht 4-Methyl-1,2'-dinaphthylketon (I); bei Ggw. von 2 oder mehr Mol $AlCl_3$ wird dagegen in guter Ausbeute durch oxydative Cyclisierung 4-Methyl-9,10-benzomesobenzanthron (V) gebildet. In einem anderen Lösungsm., z. B. in Nitrobenzol, Bzl. oder PAE. läßt sich kein Ringschluß erreichen. Da V aus I bei Einw. von $AlCl_3$ nur in geringer Ausbeute entsteht, kann I kein Zwischenprod. bei der Bldg. von V aus II u. III sein; Vf. nimmt an, daß II u. III zusammen mit 1 Mol $AlCl_3$ einen Komplex bilden, der bei Einw. von W. I gibt, der jedoch bei wasserfreiem Arbeiten mit CS_2 u. I weiterem Mol $AlCl_3$ in einen neuen Komplex übergeht, der bei der Zers. durch W. V bildet. — Ein verbessertes Darstellungsverf. für 1,2; 6,7-Dibenzfluorenol (IV), ausgehend von der 2-Bromnaphthoesäure-(3) wird beschrieben.

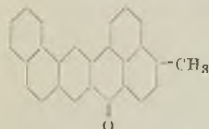


Versuche: 4-Methyl-1,2'-dinaphthylketon (I), $C_{22}H_{16}O$, F. 83—84°, beim 4std. Erhitzen eines Gemisches von II u. III in CS_2 mit 1 Mol $AlCl_3$ bei 0—10°, Gießen auf Eis + verd. HCl, Abdest. des CS_2 mit Wasserdampf u. Ae.-Extraktion, Nadeln aus Eisessig; 40% (Ausbeute). — 1,2'-Dinaphthylketon, $C_{21}H_{14}O$, F. 135°, beim 12std. Kochen von I mit SeO_2 in Nitrobenzol, Abfiltrieren vom Se, Abdest. des Lösungsm. mit Wasserdampf, 6std. Kochen der entstehenden Carbonsäure mit Cu-Bronze in Chinolin u. Sublimation bei 0,05 mm u. 110°, Nadeln aus CH_3COOH . — 4-Methyl-9,10-benzomesobenzanthron (V), $C_{22}H_{14}O$, F. 207°, beim mehrstd. Rühren von II u. III in CS_2 mit 2,5 Mol $AlCl_3$ bei 20° wie bei der Darst. von I; 70%; oder bei mehrstd. Rühren von I mit $AlCl_3$ in CS_2 wie vorst.; geringe Ausbeute; goldgelbe Nadeln aus Chlorbenzol. — 9,10-Benzomesobenzanthroncarbonsäure-(4), $C_{22}H_{12}O_3$, F. > 340°, durch 3std. Rühren von V mit BaO in Nitrobenzol bei 190—200°, Gießen in überschüssige verd. HCl u. Abdest. vom Nitro-

benzol u. Azobenzol mit Wasserdampf, orangefarbenes Pulver, — 9.10-Benzomesobenzanthron, $C_{21}H_{12}O$, F. 199—200°, beim 6std. Kochen der vorst. Verb. mit Cu-Bronze in Chinolin unter Rühren, Gießen in überschüssige, verd. HCl u. Sublimation bei 0,002 mm u. 200—210°, goldgelbe Nadeln aus Toluol. — 2-Methylnaphthacenchinon-(5.12) (VI), $C_{19}H_{12}O_2$, F. 243°, beim mehrstd. Kochen von V in verd. H_2SO_4 mit $Na_2Cr_2O_7$ unter Rühren, Decarboxylieren der entstehenden rohen Carbonsäure durch Kochen mit Cu-Bronze in Chinolin u. Sublimation bei 0,06 mm u. 170°, gelbe Nadeln. — 1.2'; 6'.7'-Dibenzfluorenoncarbonsäure-(4), F. 304—305°, bei 5 Min. Erhitzen von 2.2'-Dinaphthyl-dicarbonensäure-(3.3') in 98%ig. H_2SO_4 u. Gießen in Eiswasser, gelbes Pulver aus CH_3COOH . — 1.2; 6.7-Dibenzfluorenon (IV), $C_{21}H_{12}O$, F. 214°; bei der Decarboxylierung der vorst. Verb. u. Reinigen durch Kristallisation aus β -Äthoxyäthylalkohol u. Sublimation bei 0,04 mm u. 190—200°, orangegelbe Plättchen aus Xylol. (J. chem. Soc. [London] 1945. 561—64. Sept. Manchester, Blackley, Hexagon House, Imp. Chem. Ind. Ltd., Res. Laborr.)

REISNER, 1900

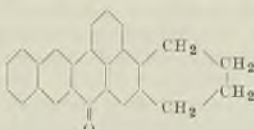
Gerard D. Buckley, Oxydativer Ringschluß bei der Friedel-Crafts-Reaktion. 2. Mitt. Kondensation von aromatischen Säurechloriden mit Naphthalinderivaten. (I. vgl. vorst. Ref.) Vf. führt Vers. zur Festlegung der Grenzen aus, innerhalb derer bei der FRIEDEL-CRAFTS-Rk. das Säurechlorid u. der KW-stoff variiert werden können, damit infolge oxydativer Cyclisierung Mesobenzanthronderiv. entstehen. Es wird festgestellt, daß Ringschluß eintritt, wenn eine der reagierenden Verbb. β -Naphthoyl- oder 2-Phenanthroylchlorid, die andere ein Naphthalin- oder Anthracenderiv. ist, das in α -Stellung einen Alkylsubstituenten trägt u. die Rk. mit mindestens 2 Mol $AlCl_3$ in CS_2 durchgeführt wird. Bei Anwendung von Benzoyl-, α -Naphthoyl- bzw. 3-Phenanthroylchlorid tritt nur Ketonbildung ein; wird das α -Alkyl-naphthalin durch Naphthalin, β -Methylnaphthalin, α -Bromnaphthalin oder 8-Methylchinolin ersetzt, so ist ebenfalls keine Bildung von Mesobenzanthronderiv. zu beobachten.



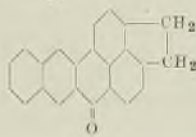
III



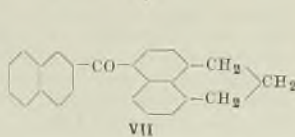
IV



V



VI



VII

Versuche: 1,2 Mol des Naphthalinderiv. in CS_2 werden mit 2,5 Mol $AlCl_3$ unter Rühren bei 0° behandelt, mit 1 Mol Säurechlorid im Verlauf von 30 Min. bei 0—10° versetzt, 18 Std. bei 20° gerührt, in Eis + verd. HCl gegossen, CS_2 mit Wasserdampf abdest. u. der Rückstand abfiltriert oder mit Ae. extrahiert. Folgende Verbb. werden dargestellt: 4-Benzoyl-1-methylnaphthalin, aus Benzoylchlorid u. α -Methylnaphthalin (I), F. 67—69°, Kp.₀ 235—240°; 80% (Ausbeute). — 4-Methyl-1,1'-dinaphthylketon (VIII), F. 100°, aus α -Naphthoylchlorid u. I, Plättchen aus CH_3COOH , F. 100°. — 4-Methyl-1-naphthyl-3'-phenanthrylketon, $C_{26}H_{18}O$, F. 129°, aus 3-Phenanthroylchlorid u. I, Nadeln aus β -Äthoxyäthylalkohol; 40%. — 4-Methylnaphtho-[2'.1':9.10]-mesobenzanthron (III), $C_{26}H_{16}O$, F. 268—269°, aus 2-Phenanthroylchlorid u. I goldgelbe Nadeln aus Chlorbenzol; 20%. — 4,4'-Dimethylbenzo-[1.2':9.10]-mesobenzanthron (IV), $C_{23}H_{16}O$, F. 244—245°, aus 6-Methyl-2-naphthoylchlorid u. I, grünlichgelbe Nadeln aus Chlorbenzol u. β -Äthoxyäthylalkohol. — 2-Methyl-1,2'-dinaphthylketon, F. 135—136°, aus β -Naphthoylchlorid (II) u. β -Methylnaphthalin, Kristalle aus CH_3COOH ; 60%. — 4-Äthyl-9.10-benzomesobenzanthron, $C_{23}H_{16}O$, F. 192°, aus II u. α -Äthyl-naphthalin, goldgelbe Plättchen aus CH_3COOH u. Toluol; 10%. — 4.5.6.7-Tetrahydro-4'.5'.9'.10'-dibenzomesobenzanthron (V), $C_{25}H_{18}O$, F. 230°, aus II u. 1.2.3.4-Tetrahydrophenanthren, orangefarbene Nadeln aus Chlorbenzol; 45%. — 5- β -Naphthoylacenaphthen, $C_{23}H_{16}O$, F. 128°, aus II u. Acenaphthen, hellgelbe Plättchen aus PAe. u. Aceton; 30%. — 3,4-Ace-9.10-benzomesobenzanthron (VI), $C_{23}H_{14}O$, F. 204°, wie vorst. bei Ggw. von 5 Mol $AlCl_3$, Umkristallisieren aus CH_3COOH , Sublimation bei 0,01 mm u. 200—220°, orangegelbe Nadeln aus Chlorbenzol; 10%. — 6- β -Naphthoylperinaphthan (VII), $C_{21}H_{18}O$, F. 122—123°, beim langsamen Versetzen einer Mischung von II u. Perinaphthan in CS_2 mit $AlCl_3$ unter Rühren, 3std. Rühren bei 0—5°, Gießen in Eiswasser, Abdest. des CS_2 mit Wasserdampf u. Ae.-Extraktion, Plättchen aus PAe. u. CH_3COOH . — II u. α -Äthylanthracen reagieren zu einem roten Teer, der eine dunkel-

grüne Farbrk. mit H₂SO₄ gibt. — Aus 4-Methyl-1-naphthoylechlorid u. Naphthalin entsteht VIII, F. 99—100°, Kp._{0,05} 250—255°. (J. chem. Soc. [London] 1945. 564—66. Sept.) REISNER. 2900

Harold France, S. Horwood Tucker und James Forrest, *Die Kondensation von Fluoren mit Aceton*. 3. Mitt. *Bildung von Fluoranthenderivaten*. (2. vgl. C. 1938. I. 1350.) [β -(9-Fluoranyl)- β -methyl-n-propyl]-methylketon (I), das Kondensationsprod. aus Aceton u. Fluoren in Ggw. von KOH, wurde mit HBr zu 2.2.4-Trimethyl-1.2-dihydrofluoranthen (II) cyclisiert. Mit HJ trat gleichfalls Cyclisierung ein, aber es entstand dabei das 2.2.4-Trimethyl-1.2.3.4-tetrahydrofluoranthen (III). Die Rk. mit HJ verläuft offenbar so, daß I zum sek. A. (IV) red. wird (IV kann aus I durch Red. mit Al-Isopropylat erhalten werden u. gibt mit H₂SO₄ oder HJ III), dieser dann cyclisiert u. nicht, daß erst II entsteht, das mit HJ zu III red. wird, denn letztere Verb. wird aus II mit HJ nur in sehr schlechter Ausbeute erhalten. Durch katalyt. Hydrierung wird II in III übergeführt. Beim Erhitzen von IV mit KHSO₄ tritt kein Ringschluß, sondern W.-Abspaltung zum Olefin (V) ein. Durch PCl₅ geht I in β -Chlor- δ -[9-fluorenyl]- δ -methyl- $\Delta\beta$ (oder α)-penten (VI) über, das mit HJ zu III cyclisiert, mit Na in Xylol Fluoren-9-spiro-2'.2'.4'-trimethylcyclobutan bildet. Na₂Cr₂O₇-Oxydation in Eisessig führte bei II u. III zu 1-Acetylfluorenon u. Fluorenon-1-carbonsäure.

Versuche: 2.2.4-Trimethyl-1.2-dihydrofluoranthen (II), F. 77—79°, durch Einleiten von HBr in die Eisessiglg. von I während 1 Std.; 63% (Ausbeute). — 2.2.4-Trimethyl-1.2.3.4-tetrahydrofluoranthen (III), C₁₅H₂₀, F. 103—104°; aus II mit Pd/H₂ in Essigsäure oder durch Einw. von HJ oder von H₂SO₄ auf IV. — δ -[9-Fluorenyl]- δ -methyl-pentanol-(2) (IV), C₁₉H₂₂O, F. 83—85°; aus I mit Al-Isopropylat in Isopropanol; aus PÄe. Rosetten. Phenylurethan, C₂₆H₂₇O₂N, F. 157—159°; aus Eisessig Rosetten. 3.5-Dinitrobenzoat, C₂₆H₂₄O₆N₂, F. 164—165°; aus Eisessig hellgrüne Prismen. — δ -[9-Fluorenyl]- δ -methyl- $\Delta\beta$ -penten (V), C₁₅H₂₀, F. 92°; aus IV u. KHSO₄ während 10 Min. bei 180°; aus CH₃OH Nadeln. — β -Chlor- δ -[9-fluorenyl]- δ -methyl- $\Delta\beta$ -penten (VI), C₁₅H₁₆Cl, F. 76—78°; aus I u. PCl₅ in Chlf.; aus Eisessig Tafeln. Mit PBr₅ entstand die Dibromverb. C₁₉H₁₈OBr₂. — Fluoren-9-spiro-2'.2'.4'-trimethylcyclobutan, C₉H₂₀, F. 92—94°, aus VI durch Kochen mit Na in Xylol; aus CH₃OH Prismen. — 1.2.4-Dinitrophenylhydrazon, C₂₅H₂₄O₄N₄, F. 200 bis 202°; aus Eisessig orange Prismen. — Oxydation von II in sd. Essigsäure mit Na₂Cr₂O₇ gab 1-Acetylfluorenon, C₁₅H₁₀O₂, F. 114—116°; aus CH₃OH goldene, säbelartige Kristalle; Dioxim, C₁₅H₁₂O₂N₂, F. 197°; aus Toluol hellgrüne Knötchen. — 2.4-Dinitrophenylhydrazon, C₂₁H₁₄O₆N₄, F. 251° (Zers.); aus Toluol haarfeine, orangegelbe Kristalle. Aus 1-Acetylfluorenon u. Acrylnitril in Dioxan in Ggw. von Benzyltrimethylammoniumhydroxyd wurden braune Kristalle, F. > 280°, erhalten. Bei der Oxydation entstand gleichfalls Fluorenon-1-carbonsäure, F. 191—193°; orangerote Nadeln aus Eisessig. — Gleiche Oxydationsprod. entstanden aus III u. 1-Acetylfluoren-9-isobuttersäure. (J. chem. Soc. [London] 1945. 7—10. Jan./April. Glasgow, Univ.) NEZEL. 2950

Christopher L. Wilson, *Reaktionen von Furanverbindungen*. 2. Mitt. *Spaltung des Tetrahydrofuran- und des Tetrahydropyranringes*. (1. vgl. C. 1943. I. 835.) Tetrahydrofurfuralkohol (I) wurde durch Kochen mit Acetanhydrid in Ggw. von ZnCl₂ zu 1.2.5-Triacetoxy-pentan gespalten. Aus Tetrahydrofuran-2-carbonsäuremethylester (II) entstand bei dieser Behandlung α - δ -Diacetoxyvaleriansäuremethylester u. aus Tetrahydrofurfurylmethyläther Methylacetat u. Triacetoxy-pentan. Dagegen wurde N-Tetrahydrofurfuryl-acetamid (III) nicht angegriffen, Tetrahydrofurfuronitril unter HCN-Verlust verzahrt. Aus I u. HBr-Gas bei 100° bildete sich 1.5-Dibrom-2-oxy-n-pentan (IV) u. mit HBr/Essigsäure 1.5-Dibrom-2-acetoxy-n-pentan. δ -Brom- α -oxyvaleriansäure u. δ -Brom- α -acetoxyvaleriansäuremethylester, entstanden aus II mit Acetanhydrid/HBr. III wurde durch Acetylbromid leicht in N-[Bromacetoxy-pentyl]-acetamid verwandelt, das mit Ag-Acetat N-[2.5-Diacetoxy-n-amylyl]-acetamid liefert. Tetrahydropyran reagiert mit Acetylchlorid 100 mal langsamer als Tetrahydrofuran. Bei 20° entstand dabei δ -Brom-n-amylylacetat u. bei 100° 1.5-Pentamethylendibromid.

Versuche: 1.2.5-Triacetoxy-pentan, Kp.₁₇ 172—174°; 306 g I, 1 kg Acetanhydrid u. 5 g ZnCl₂ werden 24 Std. gekocht u. dann im Vakuum dest.; 90% (Ausbeute). Daneben Tetrahydrofurfurylacetat, Kp. 191—192°. In der Dampfphase über Silicagel oder ZnCl₂ trat die Rk. nicht ein. — 1.2.5-Trioxypentan, Kp.₆ 180—182°; durch Verseifung des Triacetats mit nHCl u. anschließend Wasserdampfdestillation. Aus II wurde nach der gleichen Behandlung α - δ -Diacetoxyvaleriansäuremethylester, Kp.₁₃ 115—160°, erhalten u. aus Tetrahydrofurfuronitril eine geringe Menge Diacetamid u. teerige Produkte. — N-[2-(oder 5)-Chlor-5-(oder 2)-acetoxy-n-amylyl]-acetamid, C₆H₁₆O₃NCl, Kp. 160—190°; wie vorst. aus III durch Behandlung mit Acetanhydrid/ZnCl₂. — Tetramethylendibromid, C₄H₈Br₂, Kp. 198 bis 201°; 82%; aus Tetrahydrofuran mit HBr/konz. H₂SO₄ während 3 Std. unter Rück-

fluß. — *Pentamethylendibromid*, Kp.₁₉ 106—108°; 78%; entsprechend aus Tetrahydro-*pyran*. — *1.5-Dibrom-2-oxy-n-pentan* (IV), durch Einleiten von HBr in I bei 100°; hieraus durch fraktioniert Dest. über eine Kolonne mit rostfreien Stahlröhren *Tetrahydrofurfurylbromid*, C₅H₉OBr, Kp.₁₃ 57—64°; u. mit PBr₅ in CCl₄ *1.2.5-Tribrompentan*, Kp.₁₆ 130 bis 132°, das mit Zn in *1-Brom-A⁴-penten* (V), C₅H₉Br, Kp.₇₇₀ 127—129°, verwandelt wurde. — *3-Brompropyläthylenoxyd*, C₅H₉OBr, Kp._{13,5} 74—76°; bei der KOH-Behandlung von IV neben Tetrahydrofurfurylbromid. — *2.5-Diörom-n-amylacetat*, C₇H₁₂O₂Br₂, Kp.₁₁ 139—144°; aus I mit Essigsäure, die bei 20° mit HBr gesätt. wurde, während 14 Std. bei Zimmertemperatur. Bei 100° bildete sich Tribrompentan, das bei der Zn-Behandlung V ergab. — *N[Bromacetoxy-pentyl]-acetamid*, C₆H₁₆O₃NBr, aus III u. Acetanhydrid (bei 20° mit HBr gesätt.), während 2 Std. bei 20°. Hieraus mit Ag-Acetat in Eisessig *N-[2.5-Diacetoxy-n-amyl]-acetamid*, C₁₁H₁₉O₅N, Kp.₃ 175—185°. — *1-Brom-5-acetoxy-n-pentan*, C₇H₁₃O₂Br, Kp.₁₅ 109—110°; aus Tetrahydrofuran mit Acetanhydrid/HBr, während 6 Tagen. (J. chem. Soc. [London] 1945. 48—51. Jan./April. London, Univ., Coll.) NEZEL. 3061

Christopher L. Wilson, Reaktionen von Furanverbindungen. 3. Mitt. Bildung von Tetrahydrofuran, 2.3-Dihydrofuran und anderen Substanzen durch Überleiten von Tetrahydrofurfuralkoholdampf über einen Nickelkatalysator. (2. vgl. vorst. Ref.). Furfuralkoholdämpfe wurden bei 245—280° über Ni-Kontakte oder Ni-haltige Kontaktlegierungen geleitet. Dabei wurde die Seitenkette als CO u. H₂ abgespalten u. folgende Reaktionsprodd. erhalten: *Tetrahydrofuran, 2.3-Dihydrofuran*, (isoliert nach Hydrolyse als *γ-Oxybutyraldehyd-2.4-dinitrophenylhydrazon*, C₁₀H₁₂O₅N₄, F. 116—117°; aus A. goldene Blättchen). Diese Verb. entstand nicht aus Tetrahydrofuran, wenn dessen Dämpfe unter gleichen Bedingungen über den Kontakt geleitet wurden. Ihre Entstehung ist noch ungeklärt. *Tetrahydrofuryltetrahydrofurfuryläther*, C₆H₁₀O₃, Kp.₁₁ 101—102° (Hydrolyse gab *γ-Oxybutyraldehyd* u. *Tetrahydrofurfuralkohol*); *3.5-Dinitrobenzozat*, F. 83—84°. *Tetrahydrofurfuraldehyd-2.4-dinitrophenylhydrazon*, C₁₁H₁₂O₅N₄, F. 130—131°; aus Essigester/A. gelb-orange, prismat. Nadeln. (Wurde auch durch katalyt. Dehydrierung von Tetrahydrofurfuralkohol hergestellt). Weitere Nebenprodd. wie *Propylen, Furan, Butylalkohol* u. *Methyl-n-propylketon* entstanden oder stammten aus den Verunreinigungen des Ausgangsmaterials. (J. chem. Soc. [London] 1945. 52—57. Jan./April.) NEZEL. 3061

Christopher L. Wilson, Reaktionen von Furanverbindungen. 4. Mitt. Hochtemperaturzersetzung der Dämpfe von Tetrahydrofuronitril und Tetrahydrofuran-carbonsäuremethylester zur Bildung von 2.3-Dihydrofuran und Cyclopropanaldehyd. (3. vgl. vorst. Ref.). Bei 300 bis 400° entstanden aus Tetrahydrofuronitril über Dehydratisierungskontakten wie Al₂O₃, Silicagel oder Na-Phosphat *2.3-Dihydrofuran* u. HCN. Aus Tetrahydrofuran-carbonsäuremethylester bildeten sich unter diesen Bedingungen gleichfalls *2.3-Dihydrofuran, CO* u. CH₃OH. Bei Temp. von 400—500° entstand aus beiden Verbb. *Cyclopropanaldehyd*.

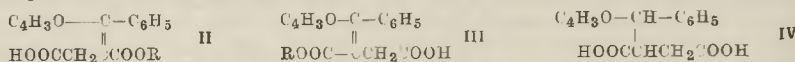
Versuche: *Furan-carbonsäure*-(2), F. 130—131°; *Säurechlorid*, Kp. 174°; *Amid*, F. 138—140°; *Methylester*, Kp. 178—180°. — *Tetrahydrofuran-carbonsäure*-(2), Kp.₁₅ 118 bis 120°; durch RANEY-Hydrierung der Furan-carbonsäure in NH₃-Lsg. bei 93 at/20°. *Methylester*, Kp._{1,5} 77—78°; völlig mischbar mit kaltem Wasser. *Amid*, Kp.₁₀ 134—136°. — *Tetrahydrofuronitril*, C₅H₇ON, Kp.₁₀ 71—73°; aus dem Amid über Na-Phosphat bei 400°. — *Cyclopropanaldehyd*, durch therm. Zers. von Tetrahydrofuronitril über Na-Phosphat bei 500°. *2.4-Dinitrophenylhydrazon*, C₁₀H₁₀O₄N₄; F. 173—175°; aus Essigester/A. orange-rote Prismen. *p-Nitrophenylhydrazon*, C₁₀H₁₁O₂N₃, F. 126—127°; aus A. braune Nadeln. — *2.3-Dihydrofuran*, das gleichfalls bei dieser therm. Zers. entstand, wurde identifiziert durch Hydrolyse u. Überführung in *γ-Oxybutyraldehyd-2.4-dinitrophenylhydrazon*, F. 114 bis 115°. — *Cyclopropylcyanid*, Kp. 132—134°; durch Auftropfen von *γ-Chlorbutyronitril* auf KOH-Plätzchen bei 190°. Daneben entstand *Cyclopropan-carbonsäure*, Kp. 180 bis 184°. — *Cyclopropanaldehyd*. Im Vakuum bei 200° getrocknetes SnCl₂ wurde in trockenem Ae. suspendiert, HCl eingeleitet, bis sich 2 Schichten bildeten, Cyclopropylcyanid dazugegeben u. 3 Std. geschüttelt. Nach Zugabe von W. wurde der Ae. abgetrennt u. der Rückstand mit Wasserdampf destilliert. *2.4-Dinitrophenylhydrazon*, F. 168—172°; *p-Nitrophenylhydrazon*, F. 129—132°. — *4-Oxybutanon*-(2), Kp.₁₇ 75—100°; aus Aceton-Formalin in Ggw. von 0,5n NaOH unterhalb 30°. *Acetylderiv.*, Kp.₁₇ 90—100°. Hieraus durch Pyrolyse über Ton bei 450° ein *Keton*, Kp. 77—80°, das mit Phenylhydrazin *1-Phenyl-3-methylpyrazolin*, C₁₀H₁₂N₂, F. 71—74° bildete. (Die einzelnen Ergebnisse der Pyrolysenverss. bei verschied. Temp. u. mit verschied. Kontakten s. Original.) (J. chem. Soc. [London] 1945. 58—61. Jan./April.) NEZEL. 3061

Christopher L. Wilson, Reaktionen von Furanverbindungen. 5. Mitt. Bildung von Furan aus Furfural durch Einwirkung von Nickel- oder Cobaltkatalysatoren: Bedeutung des Wasserstoffzusatzes. (4. vgl. vorst. Ref.) Bei 270—290° zers. sich *Furfural* bei Anwesenheit Ni- oder Co-haltiger Kontakte, wie sie in Mitt. 3 verwendet wurden (am besten war ein Ni-

Drahtgewebe), in Furan (bis zu 65% Ausbeute) u. CO. Daneben entstanden geringe Mengen *n*-Butyraldehyd (2,4-Dinitrophenylhydrazon, F. 121—123°), Methylfuran, C₅H₆O, Kp. 63—65° u. eine Verb. C₆H₆O₂, Kp. 770 174—176° (2,4-Dinitrophenylhydrazon, C₁₂H₁₀O₅N₂, F. 168—172°; aus Essigester rote Kristalle). Durch Beimischung von H₂ wurde die Ausbeute an Furan gesteigert u. der Kontakt ermüdete langsamer. N₂ oder CO₂ besaßen diese Wrkg. nicht. (J. chem. Soc. [London] 1945. 61—63. Jan./April.) NEZEL. 3061

Christopher L. Wilson, Reaktionen von Furanverbindungen. 6. Mitt. Bildung von Indol, Pyrrocolin und Carbazol während der katalytischen Umwandlung von Furan in Pyrrol. (5. vgl. vorst. Ref.) Die Nebenprod., die bei der Rk. von Furan u. NH₃ zu Pyrrol bei 400° über Al-Kontakt entstehen, wurden untersucht u. identifiziert. Es wurden gefunden: Pyrrocolin, C₈H₇N, F. 68—69°; Indol, F. 44—46°; aus W. hellgelbe Lamellen u. Carbazol (durch Misch-F. identifiziert). Es wird angenommen, daß Indol aus α - α' -Pyrrolypyrrolin u. Pyrrocolin aus α -N'-Pyrrolypyrrolin durch NH₃-Austritt entstehen. (J. chem. Soc. [London] 1945. 63—64. Jan./April.) NEZEL. 3061

Edward B. Knott, Intramolekulare Ringschlüsse mit *cis*- und *trans*- γ -Phenyl- γ -[furyl-(2)]-itaconsäure. Bernsteinsäurediäthylester u. Phenyl-[furyl-(2)]-keton (I) wurden zu den sauren Estern (II u. III) der *cis*- u. *trans*- γ -Phenyl- γ -[furyl-(2)]-itaconsäure (IIs u. IIIs) kondensiert. Durch Red. gehen IIs u. IIIs in das Gemisch der isomeren Formen von γ -Phenyl- γ -[furyl-(2)]-pyrrocamsäure (IV) über, die mit ihren 2 asymm. C-Atomen in 2 Racematen vorkommt. IIs wurde zu 4-Oxy-7-phenylcumaron-6-carbonsäure (V) u. 1-Keto-3-[furyl-(2)]-inden-2-essigsäure (VI) cyclisiert, die beide durch weiteren Ringschluß 2-Oxy-9-ketofuro-[3':2'; 3,4]-fluoren (VII) gaben. IIIs lieferte beim Ringschluß 1-Oxy-4-[furyl-(2')] -naphthalin-3-carbonsäure (VIII).



Versuche: Phenyl-[furyl-(2)]-keton (I), aus Furoylchlorid, Kp. 760 285°. — *cis*- γ -Phenyl- γ -[furyl-(2)]-itaconsäuremonoäthylester (II), C₁₁H₁₆O₅, F. 154—156° (Sintern 149°), durch langsames Einrühren von je 0,4 Mol I u. Bernsteinsäurediäthylester in die warme Lsg. von 0,8 Mol C₂H₅ONa in absol. A., 1/2 std. Kochen, Ausfällen mit W. u. Ausäthern; alkal. Lsg. angesäuert u. ausgeäthert; aus diesem Ae. je 40 g Öl (nicht untersucht) u. Kristalle; aus Aceton glänzende Nadeln. Säure IIs, C₁₅H₁₂O₅, F. 208—215° (Zers.), aus 5 g II durch 1 std. Kochen mit 2,5%ig. NaOH u. Ansäuern in der Hitze; 4 g Prismen (CH₃OH + heißes Wasser). — *trans*- γ -Phenyl- γ -[furyl-(2)]-itaconsäuremonoäthylester (III), C₁₁H₁₆O₅, F. 93—96°, wie II, aber mit 0,58 Mol I, Schütteln bei Zimmertemp., nach 12 Std. 15 Min. Wasserbaderhitzen u. Zugabe von W., Ausäthern u. Neutralisieren mit verd. HCl; Nd. im Vakuum getrocknet, in CH₂Cl₂ gelöst u. mit Ligroin versetzt; 10 g II (F. 154—156°), dann 70 g III, rehbraune Nadelbüschel aus Bzl.-Ligroin. Säure IIIs, C₁₅H₁₂O₅, F. 148—154°, wie IIs, 4,1 g rehbraune Prismen (Benzol). — γ -Phenyl- γ -[furyl-(2)]-pyrrocamsäure (IV), C₁₅H₁₄O₅ · H₂O, durch Eintragen (6 Std.) von 10%ig. NaHg in die Lsg. von IIs oder IIIs in 10%ig. NaOH auf dem Wasserbad unter Überleiten von CO₂; aus IIs Rosetten seidiger Nadeln, F. 93—98°, aus IIIs lange seidige Nadeln, F. 103 bis 108°; Misch-F. nie unter 93—98°. — II gab beim Lösen in konz. H₂SO₄ (0°), 20 std. Stehen bei 4° u. Gießen in W. kein krist. Prod. u. kein krist. Dinitrophenylhydrazon. — 4-Acetoxy-7-phenylcumaron-6-carbonsäure (IXs), Äthylester (IX), C₁₉H₁₆O₅, F. 105—108° (CH₃OH), aus II, CH₃COONa u. Acetanhydrid durch 3 std. Kochen, Eindampfen im Vakuum u. Zers. mit W.; blaue Fluorescenz im UV-Licht; fast 100% (Ausbeute) roh. — 4-Oxy-7-phenylcumaron-6-carbonsäure (V), Äthylester, C₁₇H₁₄O₄, F. 178—181°, aus IX in A. u. warmer 5%ig. NaOH durch Ansäuern, Nadeln aus CH₃COOH; starke Absorption des UV-Lichts. V, C₁₅H₁₀O₄ · 1/2 H₂O, F. 214—217°, durch 2 std. Kochen von rohem IX in A. u. 4%ig. KOH, Konz., Zugabe von W. u. Ansäuern in der Hitze, hellbraune Nadeln aus verd. CH₃COOH; Kristallwasser entwich in 3 Std./110°. Azofarbstoff mit C₆H₅N₂Cl, F. 230—236° (Zers.), rote Spieße (Chloroform). — IXs, C₁₇H₁₂O₅, F. 236—238°, aus V, CH₃COONa u. Acetanhydrid (5 Min., Wasserbad), aus CH₃OH verwitternde Prismen mit Kristall-CH₃OH; nach 2 std. Trocknen bei 100°/2 mm Pulver. — 9-Keto-2-acetoxifyuro-[3':2'; 3,4]-fluoren (X), C₁₇H₁₀O₄, F. 169—171°, a) durch Lösen von V in eiskalter konz. H₂SO₄ u. nach 1/4 Std. Gießen in Eiswasser; da Nd. nicht kristallisierbar, wird wie bei IXs acetyliert; goldene Nadeln aus CH₃OH; b) aus dem Chlorid von IXs (C₁₇H₁₁O₄Cl, F. 157—160°, Herst. mit SOCl₂, aus Bzl. Nadeln) in CS₂ mit AlCl₃ (1 Std., Wasserbad), Eindampfen u. Zers. mit verd. HCl, gelbe Nadeln aus CH₃OH, F. 169°; aus 2 g IXs 1,2 g; c) aus 2 g IXs u. 15 ccm CH₂COCl durch Erwärmen bis zum Aufhören der Rk. u. Evakuieren (aus Bzl. das IXs-Anhydrid, C₃₄H₂₂O₉, F. 110—114°, Tafeln); aus dem rohen Anhydrid wie bei b) 1,3 g, F. 170°. — 2-Oxy-9-ketofuro-[3':2'; 3,4]-fluoren (VII), C₁₅H₈O₃,

F. 221—227°, durch Erwärmen von X in A. mit NaOH u. Neutralisieren, blutrote Tafeln aus CH₃COOH. *Na-Salz*, purpurrote Nadeln oder Spieße. *Benzoat*, C₂₂H₁₂O₄, F. 183 bis 184°, aus Bzl. kanariengelbe Nadeln. *Methyläther*, C₁₆H₁₀O₃, F. 159—160°, orangefarbene Nadeln aus CH₃OH. *Oxim des Methyläthers*, C₁₆H₁₁O₃N, F. 233—234°, kanariengelbe Nadeln aus CH₃OH. — IIs gab mit Acetanhydrid u. CH₃COONa ein braunes nicht krist. Öl. — *1-Keto-3-[furyl-(2')]-inden-2-essigsäure* (VI), C₁₅H₁₆O₃, F. 192—197°, durch Lösen von 0,54 g IIs in konz. H₂SO₄ bei 25°, 1/4 std. Stehen u. Gießen in Eiswasser, 0,4 g ziegelrote Nadeln aus CH₃COOH. *2,4-Dinitrophenylhydrazon*, C₂₀H₁₄O₃N₂, F. 215—217° (Alkohol). 0,8 g VI gaben durch 1 1/2 std. Acetylierung wie bei IX 0,8 g X, F. 170°. — *1-Acetoxy-4-[furyl-(2')]-naphthalin-3-carbonsäureäthylester*, C₁₉H₁₆O₅, F. 78—81°, durch Acetylierung (wie bei IX) von 61 g III. Evakuieren u. Gießen in W., 55 g rehbraune Blättchen aus Isopropyläther-Ligroin oder CH₃OH. — *1-Oxy-4-[furyl-(2')]-naphthalin-3-carbonsäure* (VIII), *Äthylester*, C₁₇H₁₄O₄, F. 151—153°, durch Erwärmen vorst. Verb. in A. mit 10%ig. KOH u. Ansäuern, rehbraune Nadeln aus verd. CH₃COOH. VIII. C₁₅H₁₀O₄, durch 2 std. Kochen des Esters in A. u. 5%ig. KOH (1:4 Vol.) u. Ansäuern; Kristalle aus CH₃OH mit heißem W.; kuppelte mit C₆H₅N₂Cl (rot) u. red. AgNO₃. *Acetat*, C₁₇H₁₂O₅, F. 154 bis 156°, Nadeln aus Aceton-Ligroin. (J. chem. Soc. [London] 1945. 189—91. Jan./April. Wealdstone, Harrow, Middlesex, Kodak Ltd.) LEHMSTEDT. 3061

F. F. Blicke, J. E. Gearien, R. J. Warzynski und J. A. Faust. *Äthyl- und Propylamine, die den [1,5-Diphenylpyrryl-(2)]- oder den [1-Methyl-5-phenylpyrryl-(2)]-Kern enthalten*. Zur Unters., inwieweit der Phenylpyrrylrest eine Indolylgruppe in pharmakol. wirksamen Verbb. ersetzen kann, werden *5-Phenylpyrrylverb.* dargestellt, die eine bas. Alkylseitenkette in 2-Stellung enthalten, während bei Tryptamin u. verwandten Verbb. die bas. Gruppe in 3-Stellung steht. — Die Amine wurden zum Teil durch CURTIUS-Abbau aus den entsprechenden Hydraziden gewonnen; es wird festgestellt, daß die Bldg. von Harzen, die früher bei der Darst. von [Pyrryl-(2)]-alkylaminen bei der Überführung der entsprechenden Hydrazide in die Azide beobachtet wurde, vermieden werden kann, wenn in 1-Stellung des Pyrrylkerns eine Methyl- oder Phenylgruppe steht. — Die dargestellten Verbb. zeigen geringe oder gar keine pharmakol. Wirkung.

Versuche: β -[1,5-Diphenylpyrryl-(2)]-carbaminsäuremethylester, aus β -[1,5-Diphenylpyrryl-(2)]-propionazid durch 5 std. Kochen mit absol. CH₃OH u. Vakuumverdampfen des CH₃OH; viscoses rotes Öl. — Daraus durch 40 std. Kochen mit alkoh. KOH, Einengen des Filtrats, Verdünnen mit W., Ausäthern u. Zugabe von Essigsäure β -[1,5-Diphenylpyrryl-(2)]-äthylaminacetat, C₂₀H₂₂O₂N₂, F. 137—139° (Toluol); leicht lösl. in W.; 59% (Ausbeute), bezogen auf das Azid. — γ -[1,5-Diphenylpyrryl-(2)]-propionitril, C₁₉H₁₆N₂, F. 115—116° (Isopropanol), aus γ -[1,5-Diphenylpyrryl-(2)]-propionamid in Xylol durch 2 std. Kochen mit P₂O₅; 63%. — γ -[1,5-Diphenylpyrryl-(2)]-propylaminacetat, C₂₁H₂₄O₂N₂, F. 140—141° (Essigester), aus vorst. Verb. in absol. A. durch langsame Zugabe von Na, dann von W., Einengen im Vakuum, Ausäthern u. Rk. mit Essigsäure; lösl. in W.; 57%. — β -[1-Methyl-5-phenylpyrryl-(2)]-äthylaminacetat, C₁₅H₂₀O₂N₂, F. 139—141° (Toluol), aus β -[1-Methyl-5-phenylpyrryl-(2)]-propionhydrazid durch 10 std. Kochen in absol. A., Einengen, Zugabe von verd. NaOH, 48 std. Erhitzen auf dem Dampfbad, Zugabe von W., Ausäthern u. Rk. mit Essigsäure; citronengelbe Kristalle; 57%. — γ -[1-Methyl-5-phenylpyrryl-(2)]-propionitril, C₁₄H₁₄N₂, F. 115—116° (Isopropanol), wie oben aus γ -[1-Methyl-5-phenylpyrryl-(2)]-propionamid; 48%. — γ -[1-Methyl-5-phenylpyrryl-(2)]-propylaminacetat, C₁₆H₂₂O₂N₂, F. 162—163° (Essigester), aus vorst. Nitril durch Rk. mit Na u. absol. A. u. Fällen mit Essigsäure; lösl. in kaltem W.; 39%. (J. Amer. chem. Soc. 67. 240—41. Febr. 1945. Ann Arbor, Univ. of Michigan, Coll. of Pharmacy.) NITZSCHKE. 3081

Frederick J. Di Carlo und H. G. Lindwall, *Synthese und Eigenschaften von 1-Cyanäthylisatin*. 1-Cyanäthylisatin (I) entsteht aus Isatin u. Acrylnitril in Ggw. von Trimethylbenzylammoniumhydroxyd. Es gibt bei Verseifung *Isatin-1-propionsäure* (II), deren β -Oxim bei katalyt. Hydrierung in alkoh. HCl *3-Aminoazindol-1-propionsäureäthylesterhydrochlorid* liefert, das mit Oxytryptophanäthylesterhydrochlorid isomer ist. — Ebenso gibt Isatin- β -oxim β -Aminoazindolhydrochlorid. — I wurde mit Aceton u. Acetophenon unter Bedingungen der KNOEVENAGEL-Rk. kondensiert, mit Hydantoin u. Rhodamin unter Bedingungen der PERKIN-Reaktion. Mit Malonsäure reagiert I unter Ringerweiterung u. Bldg. von 1-Cyanäthylchinoxolin-(2)-carbonsäure-(4). — N-Methylisatin (III) gibt bei Oxydation *N-Methylanthranilsäure*, II führt bei gleicher Rk. zu *N-(2-Carboxyphenyl)- β -alanin*. — Durch Hydrierung von II u. III mit ADAMS-Katalysator entstehen *Isatide*.

Versuche: 1-Cyanäthylisatin (I), C₁₁H₈O₂N₂, F. 133° (Aceton), durch tropfenweise Zugabe von Acrylnitril zu Isatin u. Triton B in A. u. mehrstädiges Stehen; große rote Prismen oder große Rosetten von feinen orangefarbenen Nadeln; 50% (Ausbeute). *Phenylhydrazon*, C₁₇H₁₄ON₄, aus A. gelbe Nadeln, F. 177°. — *Isatin-1-propionsäure*,

$C_{11}H_9O_4N$, F. 153°, durch $\frac{1}{2}$ std. Kochen von I mit 10%ig. NaOH u. Ansäuern mit konz. HCl; aus W. lange orangefarbene Nadeln; 90%. *Phenacyl ester*, $C_9H_{15}O_5N$, blaßorange-farbene Kristalle aus A., F. 150°. — β -*Amino oxindolhydrochlorid*, $C_8H_9ON_2Cl$, durch Einleiten von 4 g trockenem HCl in der Lsg. von 4,1 g Isatin- β -oxim (F. 224°) in absol. A., 2std. Hydrierung in Ggw. von Pt-Katalysator bei 50 lbs/sq.in. Anfangsdruck, Verdünnen mit absol. A., Filtration in der Hitze, Einleiten von HCl in das Filtrat, Einengen im Vakuum u. Zugabe von Ae.; 3,1 g. — 3-[*Dimethylbenzylidenamino*]-oxindol, $C_{17}H_{17}ON_3$, F. 241°, aus vorst. Hydrochlorid, p-Dimethylaminobenzaldehyd, CH_3COONa u. absol. A. durch 1std. Kochen. — I- β -Oxim, $C_{11}H_9O_2N_3$, F. 216°, aus 3 g I, 1 g $NH_2OH \cdot HCl$, CH_3COONa u. W. durch $\frac{1}{2}$ std. Kochen; aus CH_3OH gelbe Nadeln; 2 g. — 3-Oxymino-oxindol-1-propionsäure, $C_{11}H_{10}O_4N_3$, F. 215°, aus 9 g II, 9 g CH_3COONa u. 6 g $NH_2OH \cdot HCl$ in W. durch Kochen bis zur Gelbfärbung u. Zugabe von konz. H_2SO_4 ; aus A. gelbe Nadeln; 9 g. — 3-Amino oxindol-1-propionsäureäthylesterhydrochlorid, $C_{13}H_{17}O_3N_2Cl$, F. ca. 150°, aus 4,68 g vorst. Verb. u. 3,6 g HCl in absol. A. durch Hydrierung in Ggw. von Pd-Katalysator bei einem Anfangsdruck von 50 lbs/sq.in., Einengen des Filtrats u. Zugabe von Ae.; 4,9 g. — 1-Cyanäthyl-3-acetonyl-3-oxyoxyndol, $C_{14}H_{14}O_3N_2$, F. 154—155°, aus 4 g I, 2 cm Diäthylamin u. 65 cm Aceton durch 36std. Rk. bei o. Temp. u. Abdampfen im Vakuum; aus Aceton Nadeln; 2,6 g. — 1-Cyanäthyl-3-oxy-3-phenacyloxyndol, $C_{18}H_{16}O_3N_2$, F. 160°, aus 3,5 g I u. 3 g Acetophenon in absol. A. durch Zugabe von etwas Diäthylamin, 24std. Stehen u. Emengen; aus A. gelbe Nadeln; 4,5 g. — Δ^{5-3} -Hydantoin-1'-cyanäthyl-oxindol, $C_{14}H_{10}O_3N_4$, aus 5 g I, 2,5 g Hydantoin, 5 g CH_3COONa , Eisessig u. etwas Acetanhydrid durch 2std. Rk. bei 150° u. Digerieren mit W.; gelbe Nadeln, die bis 300° nicht schmelzen; unlöslich in organ. Lösungsmitteln; 4,8 g. — Δ^{5-3} -*hhdanin-1'-cyanäthyl-oxindol*, $C_{14}H_9O_3N_3S_2$, F. 284°, aus 2 g I, 1,33 g Rhodanin, 1,64 g CH_3COONa , Eisessig u. etwas Acetanhydrid durch $4\frac{1}{2}$ std. Erhitzen auf 130° u. Digerieren mit W.; rotes Prod.; 3,4 g. — 1-Cyanäthylchicolon-(2)-carbonsäure-(4), $C_{13}H_{10}O_3N_2$, F. 232°, aus 4 g I, 2,7 g Malonsäure u. 5 cm Eisessig durch 11std. Erhitzen auf 100—105° u. Eingießen in W.; aus W. Nadeln; 2,7 g. — 3-[*p*-Methoxyphenylimino]-oxindol-1-propionitril, $C_{18}H_{15}O_2N_3$, F. 143°, aus 7 g I u. 12 g p-Anisidin in sd. A. durch Zugabe von etwas J_2 u. $\frac{1}{2}$ std. Kochen; aus Bzl.-PAE. orangefarbenes Prod.; 9 g. — 6-Cyanäthylindophenazin, $C_{17}H_{12}N_4$, F. 208 bis 209°, aus I u. etwas J_2 in sd. A. durch Zugabe von o-Phenylendiamin, 20 Min. Kochen u. Eingießen in W.; aus CH_3OH blaßgelbe Nadeln. — *N*-Methylantranilsäure, F. 177° (A.), aus *N*-Methylisatin (III) in 10%ig. NaOH durch Zugabe von 3%ig. H_2O_2 u. Ansäuern nach $\frac{1}{2}$ Stunde. — *N*-[2-Carboxyphenyl]- β -alanin, $C_{10}H_{11}O_7N$, F. 170°, aus 4,8 g I durch $\frac{1}{2}$ std. Kochen mit 10%ig. NaOH, tropfenweise Zugabe von 3%ig. H_2O_2 in der Kälte u. Ansäuern nach $\frac{1}{2}$ Std.; aus W. kleine Kristalle; 3 g. — 1,1'-Dimethylisatid, $C_{16}H_{16}O_2N_2$, F. 172—174° (verd. A.), aus 4,83 g III in absol. A. durch PtO_2 -Hydrierung bei einem Anfangsdruck von 50 lbs/sq.in., Einengen des Filtrats u. Zugabe von W.; 4,6 g. — *Isatid-1,1'-dipropionsäure*, $C_{22}H_{20}O_8N_2$, F. 183—184° (W.), ebenso aus II; 100%. (J. Amer. chem. Soc. 67. 199—201. Febr. 1945. New York, N. Y., Univ., Nichols Labor.)

NITZSCHKE. 3081

Donald R. Lyon und Frederick G. Mann, *Die Darstellung und Eigenschaften von 2-substituierten Isoarsindolin. Die Synthese von Spiroarsiniumsalzen*. (Vgl. C. 1948 II. 1921.) In Ggw. von Essigester u. Na reagiert o-Xylylenbromid (I) mit Phenylchlorarsin in Ae. unter Bildg. von 18% 2-Phenylisoarsindolin (II). HNO_3 oxydiert zum Oxynitrat u. mit Lauge wird hieraus das Dihydroxyd erhalten, das die verschiedensten Salze bilden kann. 2-Methylisoarsindolin (III) wird nach dieser Meth. mit überschüssigem Methylchlorarsin nur zu 4% erhalten. Es bildet Arsoniumsalze leichter als II. Aus III u. I entsteht 2-[*o*-Brommethylbenzyl]-2-methylisoarsindolinumbromid u. beim Erhitzen wird hieraus Methylbromid abgespalten, wobei *As*-Spiro-bis-isoarsindolinumbromid entsteht. Durch Einw. von Na auf Phenylchlorarsin in Ae. entsteht Arsenobenzol in 50%ig. Ausbeute. Für Arsenobenzol wurde das Mol.-Gew. in Bzl. zu 900 bestimmt, was auf Assoziation hindeutet. Nach der Röntgenanalyse enthält die Elementarzelle im Kristall 12 Phenyl-As-Gruppen. 2-Phenylisoarsindolindihydroxyd erwies sich im vorläufigen Test gegen *Trypanosoma congolense*-Infektion wirksam.

Versuche: 2-Phenylisoarsindolin (II), $C_{14}H_{13}As$. 52,8 g Phenylchlorarsin u. 40 g Na werden in 500 ml Ae. in Ggw. von 5 ml Essigester 11 Std. unter N_2 gekocht. Nach 3 u. 7 Std. werden je 2,5 ml Essigester zugegeben. In die kalte Lsg. wird CO_2 eingeleitet, unter CO_2 filtriert u. dest.; $Kp_{0,3}$ 136—138°. Oxynitrat, $C_{14}H_{14}O_4NAs$, F. 149—150° (Zers.), aus II mit konz. HNO_3 unter Kühlung. 2-Phenylisoarsindolindihydroxyd, $C_{14}H_{15}O_4As$, F. 78—79°; aus dem Nitrat mit 10%ig. Natronlauge u. Extraktion mit Chlf.; aus Äthylcarbonat Kristalle. Oxid, $C_{14}H_{13}OAs$, F. 130—131°, aus vorst. Verb. im Vakuum über P_2O_5 . Oxybromid, $C_{14}H_{14}OBrAs$, F. 132—133°; aus dem Dihydroxyd mit konz. HBr aus verd. HBr Nadeln. Oxypikrat, $C_{20}H_{16}O_8N_3As$, F. 164—166° (Zers.);

aus A. gelbe Nadeln. — 2-Phenyl-2-[p-toluolsulfonamid]-2-oxyisoarsindolin, $C_{21}H_{22}O_3 \cdot NSAs$; F. 122°; aus II u. Na-Toluolsulfonchloramid in Alkohol. — 2-Phenylisoarsindolinsulfid, $C_{14}H_{13}SAs$; F. 108°; aus dem Dihydroxyd mit H_2S in Chlf.; aus A. Nadeln. — 2-Phenyl-2-methylisoarsindolinjodid, $C_{15}H_{16}JAs$; F. 189—191° (Zers.); aus II u. CH_3J unter Rückfluß; aus A. Nadeln. Pikrat, $C_{21}H_{18}O_7N_3As$; F. 122—123°; aus A. gelbe Kristalle. — 2-Methylisoarsindolin (III), $C_9H_{11}As$, aus 52,8 g I, 48,3 g Methylchlorarsin, 40 g Na u. 5 ml Essigester in 800 ml Ae. während 24 Std. unter Rückfluß u. N_2 . Nach 9, 17 u. 21 Std. werden je 5 ml Essigester zugegeben; Kp.₁, 115°. — 2,2-Dimethylisoarsindolinjodid, $C_{10}H_{14}AsJ$; F. 210—211°. Pikrat, $C_{16}H_{16}O_7N_3As$; F. 209°; aus A. gelbe Nadeln. — 2-[o-Brommethylbenzyl]-2-methylisoarsindolinbromid, $C_{17}H_{19}Br_2As$, aus III u. I. — As-Spiro-bis-isoarsindolinumbromid, $C_{16}H_{16}Br_2As$, Zers. 235—239°; aus vorst. Bromid durch Erhitzen bei 14 mm u. 200°. Pikrat, $C_{22}H_{18}O_7N_3As$, F. 188—189°; aus A. gelbe Kristalle. Jodid, $C_{16}H_{16}JAs$, Zers. bei ca. 200°. — Arsenobenzol, F. 213—214°; aus 5 g Na u. 44,6 g Phenylchlorarsin in 200 ml absol. Ae. unter N_2 . Nach dem Abklingen der heftigen Rk. werden 15 g Na zugegeben u. 5 Std. gekocht. — Arseno-p-toluol, $C_{14}H_{14}As_2$, F. 185,5—186,5°, wie vorst. aus p-Tolylchlorarsin. (J. chem. Soc. [London] 1945. 30—34. Jan./April. Cambridge, Univ., Chem. Labor.)

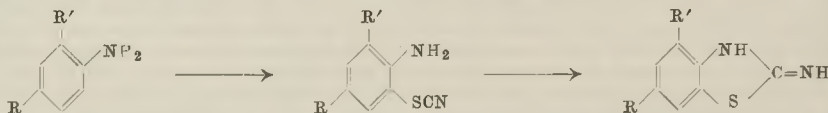
NEZEL. 3091

A. R. Todd und N. Whittaker, Eine Untersuchung einiger gefärbter, von Theobromin abgeleiteter Imidazolidine. N-[2.4.5.5-Tetrachlor-1-methyl- Δ^2 -imidazoliny-(4)]-N-methylalophansäurechlorid (IV), das Reaktionsprod. der Chloreinw. auf Theobromin in sd. Chlf. oder Trichloräthylen, bildet mit aromat. Aminen krist. gefärbte Verb., die näher untersucht wurden. Mit Anilin in Bzl. tritt lebhaftere Rk. unter Bldg. von Methylamin- u. Anilhydrochlorid, von gelben Nadeln von 2-Imino-4,5-bis-phenylimino-3-phenyl-1-methylimidazolidin (I), gelben Tafeln von 2-Imino-4,5-bis-phenylimino-1,3-diphenylimidazolidin (II) u. *symm.*-Diphenylbiuret ein. Mit p-Toluidin wurden die entsprechenden Tolyverb. erhalten, während mit p-Bromanilin nur die I analoge p-Bromphenylverb. entsteht. Mit verd. alkoh. HCl bei 60° wird I zu 2-Imino-4(5)-phenylimino-5(4)-keto-3-phenyl-1-methylimidazolidin hydrolysiert u. hieraus oder aus I beim Kochen mit alkoh. HCl N-1-henyl-N'-methylparabansäure erhalten, die mit $Ba(OH)_2$ zu Oxalsäure u. N-Phenyl-N'-methylharnstoff gespalten wird. Beim Erhitzen von I mit Anilhydrochlorid bildet sich II u. Methylaminhydrochlorid. Für die Bldg. von I wird ein Reaktionsmechanismus entwickelt, bei dem Öffnung des Heterocyclus u. Ringschluß in anderer Richtung angenommen wird. Eine Ringöffnung wird auch angenommen bei der Entstehung von II aus I, indem das Arylamin an $C_{(2)}$ herantritt, der Ring zwischen $N_{(1)}$ u. $C_{(2)}$ aufgeht, Methylamin austritt u. über den N des neu eingetretenen Arylamins wieder geschlossen wird. Oxalbisphenylamidin (III) reagiert mit Chlorameisensäureester zum Tetracarbäthoxyderiv., in der Kälte u. in Pyridin entsteht das Dicarbäthoxyderiv., während bei äquimol. Mengen der Reaktionskomponenten außer dem Dicarbäthoxyderiv. auch 4,5-Bis-phenylamino-2-keto-1-methylimidazolidin entsteht.

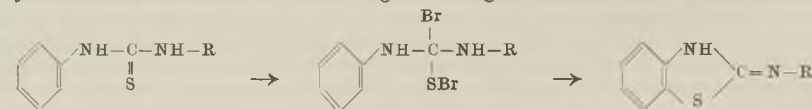
Versuche: N-[2.4.5.5-Tetrachlor-1-methyl- Δ^2 -imidazoliny-(4)]-N-methylalophansäurechlorid (IV), durch Einleiten von Cl_2 in die sd. Suspension von Theobromin in Chlf. bis zur Beendigung der HCl-Entw.; Tafeln, F. 136° (Zers.); 85% (Ausbeute). In Trichloräthylen betrug die Ausbeute 75%. Hier bildeten sich trichloräthylenhaltige Nadeln, F. 143° (Zers.). — 2-Imino-4,5-bis-phenylimino-3-phenyl-1-methylimidazolidin (I), $C_{22}H_{19}N_5$, F. 153—154°; durch Zugabe von 9 Mol Anilin in Bzl. zur benzol. Lsg. von 1 Mol IV bei 20°. Nach Abklingen der lebhaften Rk. wird 30 Min. gekocht, das ausgeschiedene Anilin- u. Methylaminhydrochlorid abgetrennt, das Filtrat konzentriert. Nach längerem Stehen scheidet sich *symm.*-Diphenylbiuret, F. 208—209°, aus. Nach Lösen des Benzolrückstands in heißem A. scheidet sich nach mehreren Tagen I in gelben Nadeln aus. — 2-Imino-4,5-bis-phenylimino-1,3-diphenylimidazolidin (II), $C_{27}H_{21}N_5$, F. 177—178°; bei Anwendung von II Mol Anilin auf 1 Mol IV unter vorst. Bedingungen; aus A. gelbe Tafeln. Bei anderen Mol-Verhältnissen entstehen schwer zu trennende Gemische von I u. II. — 2-Imino-4,5-bis-p-tolylimino-3-p-tolyl-1-methylimidazolidin (V), $C_{25}H_{25}N_5$, F. 169°; analog I aus p-Toluidin; aus A. gelbe hexagonale Tafeln. — 2-Imino-4,5-bis-p-tolylimino-1,3-dip-tolylimidazolidin (VII), $C_{31}H_{25}N_5$, F. 178—179°; analog II; aus A. gelbe Nadeln. — 2-Imino-4,5-bis-p-bromphenylimino-3-p-bromphenyl-1-methylimidazolidin (VI), $C_{22}H_{16}N_5Br_3$, F. 261—262°; wie I mit p-Bromanilin; aus Glykolmonoäthyläther orange Tafeln. — Verb. $C_{16}H_{14}ON_4$, F. 203°; aus I mit verd. alkoh. HCl bei 60°, bis die rote Farbe der Lsg. in gelb übergeht. Beim Verdünnen mit W. scheidet sich die Verb. aus. Nach Chromatographie an Al_2O_3 aus Chlf. mit 1% A. u. Kristallisation aus A. hellgelbe Nadeln. Hieraus durch Kochen mit verd. alkoh. HCl N-Phenyl-N'-methylparabansäure, F. 210°. — Verb. $C_{18}H_{18}ON_4$, F. 235°; entsprechend aus V bei 60°; hellgelbe Nadeln. Durch Kochen mit verd. alkoh. HCl hieraus N-p-Tolyl-N'-methylparabansäure, F. 202°. Die vorst. Parabansäuren wurden auch durch Synth. aus Phenyl- oder p-Tolylharnstoff u. Oxalester in A.

mit Na u. Methylierung mit CH₃J dargestellt. — *N-p-Bromphenyl-N'-methylparabansäure*, C₁₀H₇O₃N₂Br, F. 255°; durch Hydrolyse von VI. — *2-Imino-4-p-tolylimino-5-keto-1.3-di-p-tolylimidazolidin*, C₂₄H₂₂ON₄, F. 249—250°; durch Hydrolyse von VII mit halbverz. konz. HCl unter Rückfluß während 1 Std.; aus A. gelbe Tafeln. — *N.N'-Di-p-tolylparabansäure*, C₁₇H₁₄O₃N₂, F. 135—136°; aus VII mit verd. alkoh. HCl im geschlossenen Rohr bei 100° während 1 Std.; aus wss. A. Prismen. Beim Rückfluß kochen mit alkoh. HCl während 15 Min. wurde *N.N'-Di-p-tolylguanidin*, C₁₅H₁₇N₃, F. 166—167°, erhalten. — *Verb. C₂₄H₂₂O₂N₆*, F. 225—227°; aus V u. m-Nitranilinhydrochlorid in A. während 20 Min. unter Rückflußkochen. — *Verb. C₂₄H₂₃ON₅*, F. 253—254°; bei gleicher Umsetzung mit p-Aminophenolhydrochlorid in Aceton während 1 Std.; aus A. gelbe Nadeln. — *Tetracarbäthoxyoxal-bis-phenylamidin*, C₂₆H₃₀O₈N₄, F. 144°; aus III u. Chlorameisensäureäthylester während 15 Min. unter Rückfluß; aus A. Tafeln. — *Dicarbäthoxyoxal-bis-phenylamidin*, C₂₀H₂₂O₄N₄, aus III u. Chlorameisensäureester in Pyridin während 3 Std. bei 20°; aus A. Nadeln, F. 230—231°. — *4.5-Bis-phenylimino-2-ketoimidazolidin*, C₁₅H₁₂ON₄, F. 284° (Zers.); aus 1 Mol Chlorameisensäureester u. 1 Mol III in Pyridin während 3 Tagen bei 20° neben vorst. Verb.; aus Glykolmonoäthyläther hellgelbe Nadeln. — *4.5-Bis-phenylimino-2-keto-1.3-dimethylimidazolidin*, C₁₇H₁₆ON₄, F. 177°; durch Methylierung vorst. Verb. mit CH₃J in sd. CH₃OH in Ggw. von NaOCH₃; aus wss. A. gelbe Nadeln. Daneben *4.5-Bis-phenylimino-2-keto-1-methylimidazolidin*, C₁₆H₁₄ON₄, F. 183°; aus wss. A. kleine gelbe Nadeln. Die Verbb. wurden chromatograph. an Al₂O₃ getrennt. (J. chem. Soc. [London] 1946. 628—33. Juli. Cambridge, Univ., chem. Labor.) NEZEL. 3122

Leland M. White und Ray G. Brewster, *Derivate von 1-Iminobenzthiazol*. In Fortsetzung früherer Arbeiten (vgl. BREWSTER u. DAINS, C. 1936. II. 4120) werden weitere Benzthiazole durch Rhodanierung p-substituierter Aniline dargestellt.

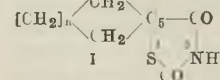


Eine weitere Meth. zur Darst. von Benzthiazolen besteht in der Bromierung von Thioharnstoffen nach HUGERSHOFF (Ber. dtsh. chem. Ges. 36. [1903.] 3121): Bei unsymmetr. Diarylthioharnstoffen bestehen zwei Ringschlußmöglichkeiten.



Versuche: *1-Imino-3-chlor-5-methylbenzthiazol*, C₈H₇N₂SCl, F. 185° (Ligroin), aus 2-Chlor-4-methylanilin mit 2 Mol Ammoniumrhodanid in Eisessig bei 10° mit 1 Mol Brom, Verdünnen mit W. u. HCl u. Erwärmen auf 50—60°, aus dem Filtrat mit NaOH; 50%. — *1-Imino-3-methyl-5-brombenzthiazol*, C₈H₇N₂SBr, F. 213°, analog aus 2-Methyl-4-bromanilin; 67%. — *1-Imino-3.5-dichlorbenzthiazol*, C₇H₅N₂SCl₂, F. 260°, analog aus 2.4-Dichloranilin; 45%. — *1-Imino-3-chlor-5-brombenzthiazol*, C₇H₅N₂SClBr, F. 247°, analog aus 2-Chlor-4-bromanilin; 35%. — *1-Imino-5-phenylbenzthiazol*, C₁₃H₁₀N₂S, F. 225°, analog aus 4-Aminodiphenyl; 65%. — 2-Nitro-4-methyl- u. 2.4-Dinitroanilin sind der Rhodanierung nicht zugänglich. — *1-[p-Diphenylimino]-benzthiazol* (I), C₁₉H₁₄N₂S, F. 195° (Ligroin), aus N-Phenyl-N'-[p-diphenyl]-thioharnstoff in Chlf. mit 1 Mol Brom bei Zimmertemp., Verdünnen mit wss. Soda u. Wasserdampfdest. als unlösl. Rückstand; 80%. — *1-Phenylimino-5-phenylbenzthiazol*, C₁₉H₁₄N₂S, F. 186°, durch Schmelzen von 5-Phenylbenzthiazol mit Anilin. — *1-Cyclohexyliminobenzthiazol*, C₁₃H₁₆N₂S, F. 110°, wie I aus N-Phenyl-N'-cyclohexylthioharnstoff; 65%. — *1-p-Diphenyl-5-methylbenzthiazol*, C₂₀H₁₆N₂S, F. 191°, analog aus N-[p-Tolyl]-N'-[p-phenoxyphenyl]-thioharnstoff; 90%; b) aus 1-Imino-5-methylbenzthiazol mit 1 Mol p-Aminodiphenyläther bei 180—200° (1 Std.) unter Entw. von NH₃. (Trans. Kansas Acad. Sci. 42. 241—44. 1939. Lawrence, Kansas, Univ.) GOLD. 3142

E. R. H. Jones, F. A. Robinson und M. N. Strachan, *Einige 5-Spirothiazoldione*. *5-Spirothiazoldione* (I) wurden hergestellt u. auf ihre narkot. u. analget. Eigg. untersucht, die aber nicht befriedigten. Die Absorptionsspektren dieser Verbb. u. ihrer *N-Methylderiv.* sind denen des 2.4-Thiazoldions u. seiner *N-Methylverb.* sehr ähnlich.



Versuche: Zu einem auf dem Dampfbad erhitzten Gemisch von 52 g Cyclopentancarbonsäure u. 0,5 g rotem P wurden

in 2 Std. 160 g Br₂ gegeben u. noch 7 Std. erhitzt. Nach Entfernen von Br₂ im Vakuum 70 g rohe 1-Bromcyclopentan-1-carbonsäure (II): durch Sublimation (10⁻⁴ mm, 100° im Bad) u. Umlösen aus PAe. (Kp. 40—60°) reine II, C₅H₉O₂Br, Blättchen, F. 70°. Anilid, C₇H₁₄ONBr, aus II-Chlorid, Nadeln aus wss. A., F. 89°. — 18,5 g Thioharnstoff (III), 20 g trocknes Na-Acetat (IV) u. 30 g rohe II wurden in 350 cm³ Dioxan 8—9 Std. unter Rückfluß erhitzt. Der Verdampfungsrückstand des Filtrats gab mit gesätt. NaHCO₃-Lsg. 5-Spirocyclopentyl-2-imino-4-thiazolon (V), C₇H₁₀ON₂S, von dem eine Probe sublimiert (10⁻⁴ mm, Bad 100—110°) u. aus wss. A. umgelöst wurde, Blättchen, F. ca. 230° (Zers.). — Das rohe V wurde mit 250 cm³ 2nHCl 4—5 Std. erhitzt u. mit Kohle entfärbt: 11,5 g 5-Spirocyclopentyl-2.4-thiazoldion (VI) = I mit n = 2), C₇H₉O₂NS, F. 111—112° (aus verd. A.), Absorptionsmaximum (AM), 2275 Å, ε = 4000. — Durch 42std. Erhitzen (Rohr, ca. 50°) von 4 g VI, 6 g CH₃J, 12,5 cm³ 2nNaOH u. 20 cm³ Methanol wurden nach Sublimation (10⁻⁴ mm, Bad 40—60°) u. Umlösen aus Bzn. 2,7 g 3-Methyl-5-spirocyclopentyl-2.4-thiazoldion, C₉H₁₁O₂NS, erhalten, Prismen, F. 53°, AM 2280 Å, ε = 3500. — Bei Einw. von III auf 1-Bromcyclohexancarbonsäure (VII)-Chlorid konnte nur das Thioureid von VII, C₆H₁₃ON.BrS, isoliert werden, Tafeln aus Methanol, F. 184°. — Ein Gemisch von 3 g III, 3 g IV, 5,3 g VII u. 90 cm³ Dioxan gab nach 7std. Kochen u. Heißfiltration 1,8 g 5-Spirocyclohexyl-2-imino-4-thiazolon (VIII), C₈H₁₃ON₂S, Nadeln aus verd. A. u. W., F. 254—256° (geringe Zersetzung). — Bei einem ähnlichen Vers. mit 26 g VII wurde das rohe VIII durch 2std. Kochen mit 250 cm³ 2nHCl in 11,4 g 5-Spirocyclohexyl-2.4-thiazoldion, C₈H₁₁O₂NS, übergeführt, Nadeln aus wss. A. oder W., F. 125—126°, AM 2250 Å, ε = 4500. 3-Methylverb., C₉H₁₃O₂NS, analog der Methylverb. von VI, Prismen aus Bzn., F. 55°, AM 2280 Å, ε = 4000. (J. chem. Soc. [London] 1946. 91—92. Febr. London, Imperial Coll., u. Greenford, Middlesex, Glaxo Labor. Ltd.) LEHMSTEDT. 3142

A. H. Cook, I. M. Heilbron und K. J. Reed, Von substituierten Anilinen abgeleitete Sulfonamide. Es wurden zahlreiche Sulfonamide dargestellt, bei denen zwischen einem Pyridin- oder Thiazolkern u. der Sulfanilamidogruppe ein oder mehrere Benzolringe eingeschaltet sind. Gewöhnlich wurden die Verb. aus geeignet substituierten Anilinen u. Acetylsulfanylchlorid (I) hergestellt. Aus p-Acetamidothiobenzamid u. Bromaceton wurde 2-p-Acetamidophenyl-4-methylthiazol hergestellt u. dieses nach Abspaltung der Acetylgruppe mit I umgesetzt. Zur Darst. von 2-o-Acetylsulfanilamidophenyl-4-methylthiazol war der Weg über o-Acetylsulfanilamidobenzonitril zu Thiobenzamid u. Kondensation mit Bromaceton der bequemste. In vitro waren die Verb. recht wirksam, in vivo waren sie dagegen weniger wirksam oder besaßen eine ungeeignete Löslichkeit.

Versuche: α-3-Aminophenylpyridin, C₁₁H₁₀N₂, F. 72—74°; aus PAe. Rhomben. — α-[2-N⁴-Acetylsulfanilamidophenyl]-pyridin, C₁₉H₁₇O₂N₃S, F. 150—151°; aus A. kleine prismat. Nadeln. — β-[2-N⁴-Acetylsulfanilamidophenyl]-pyridin, F. 168,5—169°; aus verd. A. Nadeln. — α-[3-N⁴-Acetylsulfanilamidophenyl]-pyridin, F. 223—225°; aus A. blaßgelbe Nadeln. — α-[4-N⁴-Acetylsulfanilamidophenyl]-pyridin, F. 241,5°; aus Aceton/PAe. Nadeln. — γ-[4-N⁴-Acetylsulfanilamidophenyl]-pyridin, F. 272°; aus A. Prismen. — Durch Kochen mit 2nHCl wurden die Acetylverb. hydrolysiert, in Lauge gelöst, über Kohle entfärbt u. durch Neutralisation ausgefällt. α-2-Sulfanilamidophenylpyridin, C₁₇H₁₅O₂N₂S, F. 200°; aus Aceton/W. hellgelbe Prismen. — β-2-Sulfanilamidophenylpyridin, F. 186—186,5°; aus verd. A. Prismen. — α-3-Sulfanilamidophenylpyridin, F. 170°; aus verd. A. Tafeln. — α-4-Sulfanilamidophenylpyridin, F. 257,5°; aus A. Nadeln. — γ-4-Sulfanilamidophenylpyridin, F. 217—218°; aus A./W. hellgelbe Nadeln. — α-[4-N⁴-Acetylsulfanilamidobenzyl]-pyridin, C₂₀H₁₉O₃N₃S, F. 217—219°; aus α-4-Aminobenzopyridin u. I in Pyridin; aus verd. A. Nadeln. — α-4-Sulfanilamidobenzylpyridin, C₁₈H₁₇O₂N₂S, F. 154°; aus verd. A. prismat. Nadeln. — 2'-N⁴-Acetylsulfanilamido-4-α-pyridyldiphenyl, F. 193—194°; aus Aceton/PAe. Nadeln. — 4'-N⁴-Acetylsulfanilamido-4-α-pyridyldiphenyl, C₂₅H₂₁O₂N₂S, F. 275—277°; aus A. Nadeln. — 2'-Sulfanilamido-4-α-pyridyldiphenyl, C₂₃H₁₉O₂N₂S, F. 164—165°; aus verd. A. kleine Tafeln. — 4'-Sulfanilamido-4-α-pyridyldiphenyl, C₂₃H₁₉O₂N₂S, F. 298—299°. — 4-p-N⁴-Acetylsulfanilamidophenyl-2.6-dimethylpyridindicarbonsäure-(3.5)-diäthylester, C₂₇H₂₉O₇N₃S, F. 243—244°; aus verd. A. prismat. Nadeln. 4-p-Sulfanilamidophenyl-2.6-dimethylpyridindicarbonsäure-(3.5)-diäthylester, C₂₅H₂₇O₆N₂S, F. 164—165°; aus Bzl. kleine prismat. Nadeln. — 4-m-N⁴-Acetylsulfanilamidophenyl-2.6-dimethylpyridindicarbonsäure-(3.5)-diäthylester, C₂₇H₂₉O₇N₃S, F. 196—197°; aus verd. A. Nadeln. — 4-m-Sulfanilamidophenyl-2.6-dimethylpyridindicarbonsäure-(3.5)-diäthylester, C₂₅H₂₇O₆N₂S, F. 158—159°; aus A. Prismen. — 4-[3'-p-Nitrobenzolsulfonamidophenyl]-2.6-dimethylpyridindicarbonsäure-(3.5)-diäthylester, C₃₅H₂₅O₈N₃S, F. 150—151°; aus Bzl./PAe. hellgelbe Prismen. — 4-[m-N⁴-Acetylsulfanilamidophenyl]-2.6-dimethylpyridin, C₂₁H₂₁O₂N₂S, F. 267—268°; aus verd. A. Nadeln. — 4-m-Sulfanilamidophenyl-2.6-dimethylpyridin, C₁₉H₁₉O₂N₂S, F. 269—270°; aus Aceton große Prismen. — 2-o-Acetamidophenyl-4-methylthiazol, C₁₂H₁₂ON₂S, F. 116—117°; o-Acetamidobenzonitril wird im

Autoklaven bei 100° mit einer alkoh., mit H₂S bei 0° gesätt. Triäthanolaminlg. erhitzt u. das erhaltene *o*-Acetamidothiobenzamid, F. 221—222°, mit Bromaceton in A. gekocht; aus Cyclohexanol/PAe. gelbe Nadeln. Daneben wurde noch 4-Thio-2-methylidihydrochinazolon, F. 220° (Zers.), *Pikrat*, F. 203—205°, erhalten. — 2-[*o*-N⁴-Acetylsulfanilamidophenyl]-4-methylthiazol, C₁₈H₁₇O₃N₃S₂, F. 168,5—169°; *o*-Aminobenzonitril wird mit I in Pyridin zu *o*-Acetylsulfanilamidobenzonitril, C₁₅H₁₃O₃N₃S, F. 224°, umgesetzt, mit ammoniakal., mit H₂S gesätt. A. in *o*-Acetylsulfanilamidthiobenzamid, F. 200° (Zers.) übergeführt u. mit Bromaceton in A. gekocht; aus verd. A. Prismen. — 2-*o*-Sulfanilamidophenyl-4-methylthiazol, C₁₆H₁₅O₂N₃S₂, F. 178°; aus A. große prismat. Nadeln. — 2-*m*-Acetamidophenyl-4-methylthiazol, C₁₂H₁₂ON₂S, F. 130—131°; aus *m*-Acetamidothiobenzamid, C₈H₁₀ON₂S, F. 177—178° (Zers.) (aus Aceton/PAe. Prismen wie vorst.; aus Bzl./PAe. kleine Prismen. — 2-*m*-Aminophenyl-4-methylthiazol, C₁₀H₁₀N₂S, F. 46—48°; aus PAe. kleine Prismen. — 2-[*m*-N⁴-Acetylsulfanilamidophenyl]-4-methylthiazol; C₁₁H₁₇O₃N₃S₂, F. 233°; aus vorst. Verb. u. I; aus Aceton/PAe. Nadeln. — 2-*m*-Sulfanilamidophenyl-4-methylthiazol, C₁₆H₁₅O₂N₃S₂, F. 188—189°; aus verd. A. kleine Prismen. — Thiobenzamid, F. 116°, durch Kochen von Benzonitril mit 16%ig. wss. (NH₄)₂S in A. während 2 Std., Eindampfen zur Trockne u. Kristallisation aus Wasser. — 2-[2'-*A'*-Dinitrophenyl]-4-methylthiazol, C₁₀H₆O₄N₄S, F. 154—155°; durch Nitrierung von 2-Phenyl-4-methylthiazol nach FRIEDMAN, SPARKS u. ADAM (J. Amer. chem. Soc. 59. [1937.] 2262); aus Cyclohexan gelbe Nadeln als weniger lösl. Substanz, daneben 2-[4'-Nitrophenyl]-4-methylthiazol, F. 107°. — 2-[*p*-N⁴-Acetylsulfanilamidophenyl]-4-methylthiazol, C₁₈H₁₇O₃N₃S₂, F. 255 bis 256°; aus A. prismat. Nadeln. — 2-*p*-Sulfanilamidophenyl-4-methylthiazol, C₁₆H₁₅O₂N₃S₂, F. 202—203°; aus verd. A. Nadeln. — 2-[*m*-N⁴-Acetylsulfanilamidophenyl]-4,6-dimethylpyrimidin, C₂₀H₂₀O₂N₄S, F. 246—248°; aus Aceton Prismen. — 2-*m*-Sulfanilamidophenyl-4,6-dimethylpyrimidin, C₁₈H₁₈O₂N₄S, F. 206—207°; aus Dioxan/PAe. kleine Prismen. (J. chem. Soc. [London] 1945. 182—85. Jan./April. London, Imperial Coll. of Science and Technol.) NEZEL. 3142

W. Kelly und W. F. Short, *Alkylderivate des Sulfapyridins*. Methylierung von Sulfapyridin (I) nach E. P. 512 145 (C. 1940. I. 2505) mit Dimethylsulfat u. Alkali führten in Übereinstimmung mit den Ergebnissen von SHEPHERD, BRATTON u. BLANCHARD (J. Amer. chem. Soc. 64. [1942.] 2532) zu 57% 2-Sulfanilimido-1-methyl-1,2-dihydropyridin (II). Die gleiche Methylierung des N⁴-Acetylsulfapyridins gab das II-N⁴-Acetylderivat. Da nach der Hydrolyse des rohen Methylierungsprod. zu einem kleinen Teil 2-Methylamino-pyridin gefunden wurde, ist anzunehmen, daß hierbei zu 2—3% die Sulfamidogruppe methyliert worden ist. Bei der Benzilylierung von I in wss.-alkal. Lsg. mit Benzylchlorid entstand 2-Sulfanilamido-N¹-benzylpyridin, in wss.-alkoh. Lsg. dagegen aus I oder dessen N⁴-Acetylderiv. 2-Sulfanilimido-1-benzyl-1,2-dihydropyridin bzw. dessen Acetylderivat.

Versuche: N⁴-Benzylsulfapyridin, C₁₈H₁₇O₂N₃S, F. 186°; aus I u. Benzylchlorid in wss. NaOH; aus A. Tafeln; 38% (Ausbeute). Hydrolyse mit 36%ig. HCl gab N-Benzylsulfanilsäure, C₁₃H₁₃O₃NS, F. > 270°. — 2-Sulfanilimido-1-benzyl-1,2-dihydropyridin, C₁₈H₁₇O₂N₃S, F. 239—240° (A.); aus 2-Imino-1-benzyl-1,2-dihydropyridin u. p-Acetamidobenzolsulfonylechlorid (III) über 2-Sulfanilimido-N⁴-acetyl-1-benzyl-1,2-dihydropyridin (C₂₀H₁₉O₃N₃S, F. 213—214°; aus A. große Prismen; 48,5%); auch aus I u. Benzylchlorid in wss.-alkoh., alkal. Lsg. zu 18% auf dem Wasserbad. — 2-Sulfanilamido-N¹-benzylpyridin, C₁₈H₁₇O₂N₃S, F. 134—135° (A.); aus III u. 2-Benzylaminopyridin in Pyridin über 2-Sulfanilimido-N⁴-acetyl-N¹-benzylpyridin (C₂₀H₁₉O₃N₃S, F. 186—187°; aus CH₃OH Würfel oder schlanke, füzige Nadeln; 39%). (J. chem. Soc. [London] 1945. 242—43. Jan./April. Nottingham, Boots Pure Drug Co., Res. Labors.) NEZEL. 3231

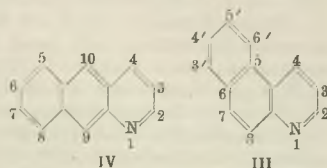
G. R. Cleo und G. W. Driver, *Derivate des 1-Azaanthrachinons*. I. Mitt. Nach einem Verf. der I. G. (vgl. E. P. 427 485; C. 1935. II. 2448) wurde aus 1-Chlor-2-naphthylamin (I) durch SKRAUPsche Synth. 9-Chlor-1-azaanthracen-[8-Chlor-6,7-benzochinolin] (II) dargestellt; als Nebenprodukt entstand 5,6-Benzochinolin (III). II läßt sich in 10-Stellung chlorieren, bromieren u. nitrieren; sowohl die gebildeten 9,10-disubstituierten Deriv. des 1-Azaanthracens (IV) als auch II gingen bei der CrO₃-Oxydation in 1-Azaanthrachinon (V) über. Durch energ. Bromieren bzw. Nitrieren lassen sich 2 Bromatome bzw. NO₂-Gruppen einführen. Die Oxydation dieser Verb. lieferte die gleichen Brom- bzw. Nitroazaanthrachinone, die auch bei der Bromierung bzw. Nitrierung von IV gebildet wurden. Zur Best. der Stellung der NO₂-Gruppe wurde der Vers. unternommen, die möglichen 9-Chlor-nitro-1-azaanthracene aus den entsprechenden 1-Chlor-nitro-2-naphthylaminen herzustellen. Von den 5-, 6-, u. 8-Nitro-1-chlor-2-naphthylaminen konnte nur das 6-Isomere nach SKRAUP cyclisiert werden; die Oxydation des 9-Chlor-6-nitro-1-azaanthracens (VI) zum 6-Nitro-1-azaanthrachinon gelang nicht. Die Befunde von GERHARDT u. HAMILTON (J. Amer. chem. Soc. 66. [1944.] 479) konnten nicht bestätigt werden. Die Nitrierung von 1,8-Naphthalsäure,

die anschließende Decarboxylierung u. Red. lieferte 7-Nitro-2-naphthylamin nur in geringer Ausbeute, so daß von einer Darst. des 7-Nitro-1-chlor-2-naphthylamins abgesehen wurde. — Zur Darst. bromierter Azaanthracenderiv. wurden die 5-, 6-, u. 8-Brom-1-chlor-2-naphthylamine dargestellt u. nach SKRAUP cyclisiert. Auf diesem Wege wurden 5- u. 6-Brom-9-chlor-1-azaanthracen (VIII) erhalten; die Anwendung der SKRAUPschen Synth. auf 8-Brom-1-chlor-2-naphthylamin (IX) lieferte lediglich 6'-Brom-5,6-benzochinolin (X).

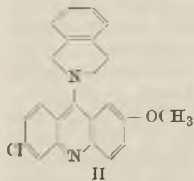
Versuche: 9-Chlor-1-azaanthracen (II), $C_{13}H_8NCl$, F. 141°, Kp.₂ 190—195°, aus I (l. c.), aus Ligroin Tafeln; 25%. Pikrat, $C_{19}H_{11}O_7N_3Cl$, F. 206°, aus A. gelbe Prismen. — 5,6-Benzochinolin (III), Kp.₂ 170—172°, F. 94°. Pikrat, F. 251—252°. — 1-Azaanthrachinon (V), $C_{13}H_7 \cdot O_2N$, F. 276°, durch CrO_3 -Oxydation von II, aus A. oder Chlorbenzol gelbe Nadeln; 100%. — 9-Chlor-10-nitro-1-azaanthracen, $C_{13}H_7O_2N_2Cl$, F. 201—203°, durch Nitrieren von II mit HNO_3 (D. 1,42) in Eisessig bei 100° (2 Std.); sublimiert unter vermindertem Druck in gelben Nadeln; 70%. Liefert mit CrO_3 V. — Verb. $C_{13}H_6O_4N_2$ [XI; Mononitro-1-azaanthrachinon (?)], F. 215—218°, aus II in sd. HNO_3 (D. 1,5) (24 Std.) oder aus V mit HNO_3 (D. 1,4) in 100%ig. H_2SO_4 bei 80°; nach Sublimieren aus Chlf., A., Xylol oder verd. Essigsäure rotes Pulver; 40 bzw. 80%. Die Nitrierung von V mit HNO_3 (D. 1,5), 98%ig. H_2SO_4 u. KNO_3 durch Kochen am Rückfluß lieferte in 75%ig. Ausbeute 2 Nitroverb., $C_{13}H_4O_4N_2$, F. 180—181°, aus Xylol rote M., u. F. 215—217°, braungelbe M., Misch-F. mit XI 200 bis 204°. Alle 3 Nitroverb. liefern eine violette Küpe. — 9-Chlor-10-brom-1-azaanthracen, $C_{13}H_6NClBr$, F. 190°, aus II mit Br_2 in sd. CCl_4 , aus A. gelbe M.; 43%. Liefert mit CrO_3 V. — 9-Chlor-10-x-dibrom-1-azaanthracen (XII), $C_{13}H_6NClBr_2$, F. 224—227°, analog, aus A. u. Sublimation im Vakuum gelbe Nadeln; 74%. — 9,10-Dichlor-1-azaanthracen, $C_{13}H_7 \cdot NCl_2$, F. 208°, durch Chlorieren von II in Eisessig bei 50°, aus A. u. Sublimation gelbe Nadeln; 46%. Liefert bei der Oxydation V. — Amino-1-azaanthrachinon, $C_{13}H_8O_2N_2$, F. 274 u. 262°, aus den XI vom F. 215—218° bzw. 180—181° mit sd. 4%ig. Na_2S , aus Xylol rote M.; läßt sich nicht diazotieren. — 1-Azaanthron, $C_{13}H_8ON$, F. 274°, durch Red. von V mit Sn in 10%ig. HCl, aus A. braunes Pulver. — Monobrom-1-azaanthrachinon, $C_{13}H_6O_2NBr$, F. 242°, aus V u. Br_2 (+ wenig J) bei 180° (24 Std.) oder durch Oxydation von XII mit CrO_3 in Eisessig bei 100°, aus A. oder 50%ig. Essigsäure u. durch Sublimation im Vakuum gelbe Nadeln. — 1-Chlor-5-nitro-2-naphthylamin (XIII), $C_{10}H_7O_2N_2Cl$, F. 164°, durch Chlorieren von 5-Nitro-2-acetamidonaphthalin u. Verseifen mit alkoh. HCl, aus A. orange Nadeln. — 1-Chlor-5-amino-2-acetamidonaphthalin, $C_{12}H_{11}ON_2Cl$, F. 193°, aus der Acetylverb. des vorst. Amins mit Fe u. konz. HCl in sd. A., aus dem Filtrat Nadeln; 81%. — 1-Chlor-5-brom-2-acetamidonaphthalin, $C_{12}H_9ONClBr$, F. 185°, aus dem vorst. Amin nach SANDMEYER, aus A. Tafeln. — 1-Chlor-5-brom-2-naphthylamin, $C_{10}H_7NClBr$, F. 136°, mit sd. alkoh. HCl, Nadeln. — 5-Brom-1-azaanthrachinon (XIV), $C_{13}H_6O_2NBr$, F. 268°, aus Vorst. nach SKRAUP mit Glycerin u. Na-m-Nitrobenzolsulfonat in sd. 66%ig. H_2SO_4 u. CrO_3 -Oxydation des in braunen Tafeln erhaltenen Azaanthracens, aus A. u. durch Sublimieren gelbe Nadeln. 3'-Brom-5,6-benzochinolin, $C_{13}H_8NBr$, F. 122°, als Nebenprodukt. — 1-Chlor-6-nitro-2-naphthylamin, $C_{10}H_7O_2N_2Cl$, F. 220°, wie XIII aus 6-Nitro-2-naphthylamin, aus A. orangefarbene Nadeln. — 9-Chlor-6-nitro-1-azaanthracen (VI), $C_{13}H_7 \cdot O_2N_2Cl$, F. 240°, wie XIV, gelbe Nadeln; Ausbeute sehr gering. — 6-Brom-1-azaanthrachinon, $C_{13}H_6O_2NBr$, F. 259°, aus 1-Chlor-6-brom-2-naphthylamin, gelbe Nadeln; 6%. — 9-Chlor-6-brom-1-azaanthracen (VIII), $C_{13}H_7NClBr$, F. 178°, aus Ligroin hellgelbe Tafeln. — 8-Nitro-1-chlor-2-naphthylamin, $C_{10}H_7O_2N_2Cl$, F. 147°, wie XIII, aus Methanol orange Nadeln. 8-Amino-1-chlor-2-acetamidonaphthalin, $C_{12}H_{11}ON_2Cl$, F. 160°, durch Red. der Acetylverb. der vorst. Verb., Nadeln; 82%. — 8-Brom-1-chlor-2-acetamidonaphthalin, $C_{12}H_9ONClBr$, F. 147°, nach SANDMEYER durch Diazotieren des vorst. Amins in HBr u. Behandeln des Diazoniumbromids mit $CuBr$, nach der Extraktion hellgelbe Nadeln; 41%. 8-Brom-1-chlor-2-naphthylamin (IX), $C_{10}H_7NClBr$, F. 85°, aus Methanol Nadeln; 90%. — 6'-Brom-5,6-benzochinolin (X), $C_{13}H_8NBr$, F. 165°, aus Vorst. Amin analog nach SKRAUP, XIV, aus A. gelbe Nadeln. 9-Chlor-8-brom-1-azaanthron wurde nicht gebildet. (J. chem. Soc. [London] 1945. 829—33. Nov. Durham, Univ., Kings Coll., Newcastle-upon-Tyne.)

GOLD. 3231

Frederick G. Holliman und Frederick G. Mann, Die synthetische Anwendung von γ - β -Bromäthylbenzylbromid. 4. Mitt. Die Darstellung von 2-substituierten 1.2.3.4-Tetrahydroisochinolininen. (3. vgl. C. 1945. II. 487.) Aus α - β -Bromäthylbenzylbromid (I) wurden durch Kondensation mit verschied. prim. Aminen 1.2.3.4-Tetrahydroisochinoline erhalten, die in 2-Stellung einen Alkyl-, Aryl- oder heterocycl. Rest enthalten. Bei der physiol. Prüfung wurden keine Verbb. mit besonderen therapeut. Eig. gefunden.



Versuche: 2-β-Diäthylaminoäthyl-1.2.3.4-tetrahydroisochinolin, Dihydrobromid, C₁₅H₂₄N₂ · 2 HBr, F. 207—209°; zu gepulvertem I unter Rühren asym.-N.N-Diäthyl-äthylendiamin zugeben u. die glasige Rk.-M. mit A. auskochen; Dipikrat, C₁₅H₂₄N₂ · 2 C₆H₅O₂N₃, F. 167—171° (Zers.); aus A./Aceton gelbe Kristalle. Base, C₁₅H₂₄N₂, Kp.₁₄ 166 bis 167°; aus dem Dihydrobromid. Dimethojodid, C₁₇H₃₀N₂J₂, F. 183—185°. — 2-δ-Diäthylamino-α-methyl-n-butyl-1.2.3.4-tetrahydroisochinolin, Dihydrobromid, C₁₈H₃₀N₂ · 2 HBr, F. 190—192°, aus I u. 2-Amino-5-diäthylamino-n-pentan. Base, C₁₈H₃₀N₂, Kp.₁₆ 200°. Dipikrat, C₁₈H₃₀N₂ · 2 C₆H₅O₂N₃, F. 150—151°; aus A./Aceton gelbe Blättchen. — 2-[3'.4'-Dimethoxyphenyl]-1.2.3.4-tetrahydroisochinolin, C₁₇H₁₈O₂N₂, F. 94—95°; ein inniges Gemisch von I, 3,4-Dimethoxyanilin u. K₂CO₃ wird im Ölbad bis zur einsetzenden Rk. erhitzt, nach deren Abklingen 30 Min. bei 130° erhitzt u. danach mit Aceton ausgezogen; aus A. Nadeln. — 2-[3'.4'-Methylendioxyphenyl]-1.2.3.4-tetrahydroisochinolin, C₁₆H₁₆O₂N₂, F. 58°; aus 3,4-Methylendioxyanilin, I u. wasserfreiem Na₂CO₃ bei 130°; Rk.-Prod. mit Ae. ausziehen; aus A. Nadeln. Pikrat, C₁₆H₁₆O₂N₂ · C₆H₅O₇N₃, F. 135°. — 2-[p-Nitrophenyl]-1.2.3.4-tetrahydroisochinolin, C₁₅H₁₄O₂N₂, F. 152—154°; aus p-Nitroanilin, I u. Pottasche bei 150°; aus A. gelbe Tafeln. — 6-Methoxy-8-[1'.2'.3'.4'-tetrahydroisochinolinyl-(2')]-chinolinmonohydrochlorid, C₁₉H₁₈ON₂ · HCl · H₂O, F. 145—147°; aus I, 8-Amino-6-methoxychinolin u. K₂CO₃ in A. 6 Std. unter Rückfluß kochen; aus A./Ae. gelbbraune Kristalle. Monopikrat, C₁₉H₁₈ON₂ · C₆H₅O₇N₃, F. 183° (Zers.). — 8-Chlor-5-amino-3-methoxyacridinhydrochlorid, C₁₄H₁₁ON₂Cl · HCl, F. 349—350° (Zers.); in die 160° heiße Lsg. von 5,8-Dichlor-3-methoxyacridin in Phenol wird trocknes NH₃ eingeleitet, die M. mit Ae. ausgezogen u. das zurückbleibende Hydrochlorid aus A. krist., kanariengelbe Kristalle. Base, C₁₄H₁₁ON₂Cl, F. 274°; aus wss. Ä. gelblichbraune Tafeln. — 8-Chlor-3-methoxy-5-[1'.2'.3'.4'-tetrahydroisochinolinyl-(2')]-acridin (II), C₂₃H₁₉ON₂Cl, F. 178—181°; aus 5,8-Dichlor-3-methoxyacridin u. 1.2.3.4-Tetrahydroisochinolin in Toluol während 36 Std. unter Rückfluß; aus A. gelbe Kristalle. — 8-Chlor-3-methoxy-5-[1'.2'.3'.4'-tetrahydroisochinolinyl-(1')]-acridin, F. 169—171°; aus 1.2.3.4-Tetrahydroisochinolin, 5,8-Dichloracridin in Phenol u. in Ggw. von K₂CO₃ auf dem Wasserbad, nach Zugabe von Lauge wird mit Ae. ausgeschüttelt; aus A. gelbe Kristalle. (J. chem. Soc. [London] 1945. 34—37. Jan./April. Cambridge, Univ., chem. Labor.) NEZEL. 3231



Frederick G. Holliman und Frederick G. Mann, Die synthetische Anwendung von o-β-Bromäthylbenzylbromid. 5. Mitt. Die Darstellung und Eigenschaften von Thioisochroman, Selenoisochroman, Telluroisochroman und ihrer optisch aktiven Derivate. (4. vgl. vorst. Ref.) Thio-, Seleno- u. Telluroisochroman entstanden aus o-β-Bromäthylbenzylbromid (I) u. Na₂S, Na₂Se oder Na₂Te. Diese Isochromane bildeten Methojodide, Dichloride u. Dibromide. Das Selenoisochromanoxyd bildete zwar ein krist. 2-Oxyselenoisochromanium-d-bromcamphersulfonat, das aber durch fraktionierte Kristallisation keine Aufspaltung in opt.-akt. Komponenten erfuhr. Durch Umsetzung mit p-Chlorphenacylbromid (II) entstanden aus den Isochromanen 2-p-Chlorphenacylthio-, -seleno- u. -telluroisochromaniumbromide mit einem Asymmetriezentrum, die in die d-Bromcamphersulfonate übergeführt wurden u. sich dann in die opt. Antipoden spalten ließen, die als Pikrate isoliert wurden. Bemerkenswert ist der Anstieg der mol. Drehung bei den jeweils entsprechenden Verb. von S über Se zum Te: 2-p-Chlorphenacylthioisochromaniumpikrat, [M]_D —242° u. +250°; 2-p-Chlorphenacylselenoisochromaniumpikrat, [M]_D —533° u. +504°; 2-p-Chlorphenacyltelluroisochromaniumpikrat, [M]_D —632° u. +578°. Die Verb. besitzen, bis auf die Te-Verb., eine recht große opt. Stabilität. Bei 20° tritt kaum Racemisierung ein, erst bei mehrstd. Kochen in Aceton fällt die Drehung langsam ab. Die Te-Verb. konnte nicht in völlig reiner, opt.-akt. Form isoliert werden, da die d-Bromcamphersulfonate deutliche Mutarotation aufwiesen. Wahrscheinlich liegt die Moldrehung der reinen Pikrate über 750°. Die Mutarotation verliert nicht im Sinne einer monomol. Reaktion. Als vorläufige Erklärung wird eine gleichzeitige chem. Veränderung der Substanz erwogen.

Versuche: Thioisochroman, Kp.₁₅ 128—130°; aus 1,7 Mol Na₂S · 9 H₂O u. 1 Mol I in A. während 2 Std. auf dem Wasserbad. Nach dem Abtreiben des Ä. wird mit W. aufgenommen u. mit Ae. ausgeschüttelt; 56% (Ausbeute). Methojodid, C₁₀H₁₃JS, F. 124° (Zers.). — Toluolsulfonylimino-[thioisochroman], C₁₆H₁₇O₂NS₂, F. 165°; aus vorst. Verb. u. Na-Toluol-p-sulfonchloramid (Chloramin T) in kaltem Wasser. — dl-2-[p-Chlorphenacyl]-thioisochromaniumbromid, C₁₇H₁₅OClBrS · H₂O, F. 130°; aus äquimol. Mengen Isochroman u. p-Chlorphenacylbromid (II) beim Erwärmen auf 100°; aus W. (Kohle). Monohydrat; dl-Pikrat, C₂₃H₁₈O₂N₃ClS, F. 175—175,5°; aus A. gelbe Kristalle. Zur Auftrennung in die opt. Antipoden wurde vorst. Bromid mit Ag-d-Bromcamphersulfonat in wss. A. gekocht, im Vakuum eingedampft, der Rückstand mit A. behandelt u. das krist. Sulfonium-d-brom-

campfersulfonat aus A. fraktioniert kristallisiert. Nach 12 Kristallisationen wurde reines *l*-2-[*p*-Chlorphenacyl]-thioisochromanium-*d*-bromcampfersulfonat, $C_{27}H_{30}O_5ClBrS_2$, F. 168 bis 170°; [M] -13.1° (c = 1,172; CH₃OH) erhalten. — *l*-2-[*p*-Chlorphenacyl]-thioisochromaniumpikrat, $C_{23}H_{18}O_8N_3ClS$, F. 170—171°; aus dem vorst. Sulfonat u. Na-Pikrat in CH₃OH bei 0°; [M] -242° (c = 0,330; Aceton). — *d*-2-[*p*-Chlorphenacyl]-thioisochromanium-*l*-bromcampfersulfonat, F. 168—170°; aus dem *dl*-Bromid u. Ag-*l*-Bromcampfersulfonat durch fraktionierte Kristallisation aus A.; [M] +15,5°. — *d*-2-[*p*-Chlorphenacyl]-thioisochromaniumpikrat, F. 168—169°; [M] +250° (c = 0,671; Aceton). — Selenoisochroman, $C_9H_{10}Se$, F. 46—47°; aus I u. Na₂Se (dargestellt aus Na-Äthylat u. H₂Se in A. unter H₂) in A. unter H₂ während 3 Std. unter Rückfluß. Nach dem Abtreiben des A. wird mit W. aufgenommen u. mit Ae. ausgeschüttelt; Kp.₁₈ 150°. — 2-Methylselenoisochromaniumiodid, $C_{10}H_{13}JSe$, F. 146° (Zers.); aus CH₃OH Nadeln. — Selenoisochromandichlorid, $C_9H_{10}Cl_2Se$, F. 138° (Zers.), aus dem Selenid u. überschüssigem Cl₂ in CCl₄; aus A. Tafeln. Dibromid, $C_9H_{10}Br_2Se$, F. 149° (Zers.); entsprechend mit Br₂; aus A. hellgelbe Nadeln. — Selenoisochromanoxyd, $C_9H_{10}OSe$, F. 104—105°; aus dem Dibromid mit nNaOH oder Ag₂O in heißem W. u. Aufbewahren des Filtrationsrückstandes im Vakuum-exsiccator. 2-Alhoxyseleoisochromaniumpikrat, $C_7H_{17}O_8N_3Se$, F. 120—123°; beim Vers., aus dem Oxyd in alkoh. Lsg. das Oxyppikrat herzustellen. Mit Chloramin T in A. wurden aus dem Selenid lediglich das Oxyd u. 2-*p*-Toluolsulfonamid erhalten. — 2-Oxyselenoisochromanium-*d*-bromcampfersulfonat, $C_{18}H_{25}O_8BrS_2$, F. 125—133° (Zers.); aus dem Selenoxyd mit Ag-*d*-Bromcampfersulfonat in verd. HCl; [M] +292° (c = 0,539; A.). — *dl*-2-[*p*-Chlorphenacyl]-selenoisochromaniumbromid, $C_{17}H_{16}OClBrSe$, F. 122°; aus II u. dem Selenid in sd. A. u. Fällung mit Bzl. *dl*-Pikrat, $C_{23}H_{18}O_8N_3ClSe$, F. 167—168°; aus A./Aceton gelbe Kristalle. — Zur Auftrennung in die opt.-akt. Bestandteile wurde das vorst. Bromid mit Ag-*d*-Bromcampfersulfonat in A. umgesetzt. Aus dem Filtrat schied sich das *l*-Selenonium-*d*-sulfonat noch unrein aus. Durch wiederholtes Kristallisieren aus A. wurde *l*-2-[*p*-Chlorphenacyl]-selenoisochromanium-*d*-bromcampfersulfonat, $C_{27}H_{30}O_5ClBrS_2$, F. 157—159°; [M] -293°, rein dargestellt. *l*-2-[*p*-Chlorphenacyl]-selenoisochromaniumpikrat, $C_{23}H_{18}O_8N_3ClSe$, F. 174—175°; [M] -533° (c = 0,218; Aceton). — *d*-2-[*p*-Chlorphenacyl]-selenoisochromanium-*l*-bromcampfersulfonat, F. 158—160°; [M] +276°. — *d*-2-[*p*-Chlorphenacyl]-selenoisochromaniumpikrat, F. 170—171,5°; [M] +504° (c = 0,430; Aceton). — *l*-2-[*p*-Chlorphenacyl]-selenoisochromaniummercuritrijodid, $C_{17}H_{16}OClJ_3SeHg$; F. 65—100° (Zers.). — Telluroisochroman, $C_9H_{10}Te$, F. 63,5—64°; aus CH₃OH unter CO₂ seidige Nadeln. 34 g Rongalit werden in eine Lsg. von 26 g NaOH in 100 ml W. eingetragen, die Luft durch Leuchtgas verdrängt, fein verteiltes Te eingetragen, 30 Min. auf dem W. erhitzt, 100 ml A. zugegeben u. schließlich 25 g I in 150 ml heißem A. eingetragen. Der A. wird abgetrieben u. der Rückstand mit W. u. Ae. aufgenommen. — 2-Methyltelluroisochromaniumjodid, $C_{10}H_{13}JTe \cdot CH_3OH$, F. 260° (Zers.). — Telluroisochromandibromid, $C_9H_{10}Br_2Te$, F. 166—167°. — Durch Einw. von 20%ig. H₂O₂ auf Telluroisochroman wurde eine amorphe Oxypyroxyverb. $C_9H_{12}O_3Te$ erhalten. — *dl*-2-[*p*-Chlorphenacyl]-telluroisochromaniumbromid, $C_{17}H_{16}OClBrTe$, F. 161—163°. — Telluroisochromanoxybromid, $C_9H_{11}OBrTe$, F. 145°, gelegentlich beim Vers., die vorst. Verb. aus I u. dem Tellurid in sd. A. herzustellen. Dibromid, F. 166—167°, aus vorst. Oxyverb. mit wss. HBr. — *dl*-2-[*p*-Chlorphenacyl]-telluroisochromaniumpikrat, $C_{23}H_{18}O_8N_3ClTe$, F. 198—199° (Zers.). — *l*-2-[*p*-Chlorphenacyl]-telluroisochromanium-*d*-bromcampfersulfonat, $C_{27}H_{30}O_5ClBrTe$, F. 147—158°; aus A. Nadeln.; [M] -99° (opt. noch unrein). — *d*-2-[*p*-Chlorphenacyl]-telluroisochromanium-*d*-bromcampfersulfonat, [M] +498°. — *l*-2-[*p*-Chlorphenacyl]-telluroisochromaniumpikrat, $C_{23}H_{18}O_8N_3ClTe$, F. 187° (Zers.); [M] -632°. (Es wurden Präpp. mit wechselndem Drehungswert erhalten; höchster gefundener Wert [M] -753°.) *d*-2-[*p*-Chlorphenacyl]-telluroisochromaniumpikrat, F. 189° (Zers.); [M] +575°. Von den Tellurverb. wurden verschied. Racemisierungsverss. durchgeführt. (J. chem. Soc. [London] 1945. 37—44. Jan./April.)

NEZEL 3241

Frederick G. Holliman und Frederick G. Mann. Die synthetische Anwendung von *o*- β -Bromäthylbenzylbromid. 6. Mitt. Die Darstellung und optische Spaltung eines spiröcylischen Arsoniumsalmes mit molekularer Dissymmetrie. (5. vgl. vorst. Ref.) 2-Methyl-1.2.3.4-Tetrahydroisoarsinolin reagiert mit *o*- β -Bromäthylbenzylbromid (I) unter Bldg. des glasartigen 2-[*o*- β -Bromäthylbenzyl]-2-methyl-1.2.3.4-tetrahydroisoarsinolinbromids, das beim Erhitzen unter Vakuum CH₃Br verliert u. *As*-Spiro-bis-1.2.3.4-tetrahydroisoarsinoliniumbromid bildet. Über die *d*-Bromcampfersulfonate ließ sich dieses Verb. in opt. Antipoden auftrennen. Die Verb. besitzt eine große opt. Stabilität. Da keine cis-trans-Isomeren von dieser Verb. beobachtet wurden, wird angenommen, daß die 4 Valenzen des As die gleiche räumliche, tetraederförmige Anordnung aufweisen wie die beim Kohlenstoff u. dadurch die Asymmetrie im Mol. verursacht wird. Die für *l*-*As*-Spiro-bis-1.2.3.4-tetrahydroisoarsinoliniumjodid bei verschied. Wellenlängen beobachteten Drehungswerte

stimmten gut mit den nach der Formel: $\alpha = k/(\lambda^2 - \lambda_0^2)$ errechneten Werten überein ($k = 0,3547$ u. $\lambda_0^2 = 0,0536$, $\lambda_0 = 2316$ Å). Das Absorptionsspektr. der Verb. im Gebiet von 2200—3000 Å wurde bestimmt.

Versuche: *dl-As-Spiro-bis-1.2.3.4-tetrahydroisarsinoliniumbromid*, C₁₈H₂₀BrAs. 6,9 g 2-Methyl-1.2.3.4-tetrahydroisarsinolin u. 9,2 g I werden miteinander verührt. Dabei erwärmt sich die Lsg. u. bildet eine glasartige Masse. Sie wird bei 14 mm unter Rückfluß 2,5 Std. bei 200° erhitzt. Die flüchtigen Anteile werden bei 68°/17 mm abdest. u. der Rückstand mit A. u. etwas HBr gelöst; aus A. F. 288—290°. — *dl-Jcddid*, C₁₈H₂₀JAs, F. 231—233°. — *l-As-Spiro-bis-1.2.3.4-tetrahydroisarsinolinium-d-bromcamphersulfonat*, C₂₈H₄₄O₄BrSAs · H₂O, F. 186—187°; [M] + 119° (c = 0,9; Alkohol). — *l-As-Spiro-bis-1.2.3.4-tetrahydroisarsinoliniumjodid*, C₁₈H₂₀JAs; F. 225—228°; [M] — 344° (c = 0,385; Chloroform). — *d-As-Spiro-bis-1.2.3.4-tetrahydroisarsinolinium-l-bromcamphersulfonat*, F. 185—187°; [M] — 123° (c = 0,931; Alkohol). — *d-As-Spiro-bis-1.2.3.4-tetrahydroisarsinoliniumjodid*, C₁₈H₂₀JAs, F. 226—228°; [M] + 342° (c = 0,384; Chloroform). (J. chem. Soc. [London] 1945. 45—48. Jan./April.) NEZEL. 3241

W. V. Farrar und J. Masson Gulland, *Synthesen von 1.4-Telluroxan und verwandten cyclischen Telluriden*. *Cyclotelluributandibromid* wurde in 60%ig. u. *Cyclotelluripentandichlorid* in 35%ig. Ausbeute aus dem entsprechenden α,ω -Alkylendihalid u. Na₂Te erhalten. Aus β,β' -Dichlordiäthyläther wurde in gleicher Rk. *1.4-Telluroxandichlorid* gebildet, das mit K₂S₂O₅ zu *1.4-Telluroxan* (I) red. werden kann. Als Salze werden hiervon das *Oxytnitrat*, -*pikrat* u. -*pikrolonat* hergestellt. I u. seine Deriv. sind stärker polar als *Cyclotelluropentan* oder -*butan* u. deren Derivate. Trimethylendibromid reagierte mit Na₂Te leicht, aber offenbar entsteht dabei nicht *Cyclotelluropropan*, sondern ein Polymeres. Mit Äthylendibromid verlief die Rk. unerwartet unter Bldg. von Te u. Äthylen. Ebenso reagierte auch Äthylenjodbromid mit Te. Aus CH₃J₂ u. Te wird hauptsächlich eine rote polymere Verb. erhalten. Daneben entstand Di-[jodmethyl]-telluridjodid mit wechselnden Ausbeuten (einmal 3,5% u. ein anderes Mal 30%). Das aus dem Dijodid mit K₂S₂O₅ erhaltene Di-[jodmethyl]-tellurid polymerisierte bei 20° in einigen Stunden.

Versuche: *Cyclotelluributandibromid*, F. 128—131°. 2 g Te, 12 g Rongalit, 8,5 g NaOH u. 75 ml W. werden unter N₂ gekocht, etwas abgekühlt, mit 4,5 g Tetramethylen-dibromid versetzt u. 15 Min. gekocht. Der Chloroformauszug wird mit überschüssigem Br₂ versetzt, filtriert u. konz.; aus Bzl./PAe. hellgelbe Prismen. *Dichlorid*, F. 112—113°; aus CCl₄. — *Cyclotelluripentandibromid*, F. 106—107°, aus Pentamethylendichlorid in vorst. Weise; aus PAe. Nadeln. *Dichlorid*, F. 105—106°; aus PAe. Nadeln. *Dijodid*, F. 135 bis 136,5°, aus Pentamethylendijodid u. amorphem Te während 7 Std. bei 150°. Danach wird das überschüssige Pentamethylendijodid mit PAe. ausgezogen, der Rückstand mit Aceton extrahiert; aus Aceton orangebraune Nadeln. — *1.4-Telluroxan-1.1-dichlorid*, C₄H₈OCl₂Te, F. 179,5° (Zers.), aus β,β' -Dichlordiäthyläther u. Na₂Te (aus Te u. Rongalit hergestellt). In den Chloroformauszug wird Cl₂ geleitet u. der krist. Nd. mit Aceton ausgezogen; aus Aceton Tafeln. *Dibromid*, C₄H₈OBr₂Te, F. 157—158° (Zers.); aus Aceton glitzernde Täfelchen. *Dihydroxyd*, C₄H₁₀O₂Te, aus dem Dichlorid mit Ag₂O in W.; der Rückstand des Filtrats wird mit A. aufgenommen u. im Vakuumexsiccator eingedunstet. — *Telluroxanoxytnitrat*, C₄H₈O₅NTe, F. 190° (Zers.); aus der wss. Lsg. des Dihydroxyds u. etwas HNO₃, kurze, spitze Stäbchen. — *Oxypikrat*, C₁₀H₁₁O₂N₃Te, F. 238° (Zers.), aus heißem W. glänzende gelbe Nadelbüschel. — *Oxypikrolonat*, C₁₄H₁₆O₂N₃Te, F. 216° (Zers.), dünne hellgelbe Stäbchen. — *Telluroxandijodid*, C₄H₈OJ₂Te, F. 155° (Zers.), aus dem Dihydroxyd; aus Aceton große, hellrote Prismen. *Perchlorat*, sehr hygroskop. Nadeln. — *1.4-Telluroxan*, C₄H₈O₂Te, Kp.₂₁ 90°; aus dem Dichlorid mit K₂S₂O₅ durch Schütteln mit W./CCl₄; citronengelbes Öl mit widerlichem Geruch, n_D²⁰ 1,6340; D₂₀⁴ 1,8. *Methojodid*, C₂H₁₁OJTe, F. 199° (Zers.); aus vorst. Verb. u. CH₃J in Aceton; aus A. hellgelbe Nadeln. — *Di-[jodmethyl]-telluridjodid*, C₂H₄J₄Te, F. 127°; aus amorphem Te u. CH₃J₂ bei 80° während 49 Std.; aus A. dunkelrote, unregelmäßige Kristalle. — *Di-[jodmethyl]-tellurid*, C₂H₄J₂Te, F. 180—185° (Zers.), aus dem Dijodid mit K₂S₂O₅ in wenig Wasser. (J. chem. Soc. [London] 1945. 11—14. Jan./April. Nottingham, Univ., Coll.) NEZEL. 3262

R. A. Baxter und F. S. Spring, *Die Anwendung der Hofmann-Reaktion zur Synthese heterocyclischer Verbindungen*. I. Mitt. *Synthese des Alloxazins aus Chinoxalindicarbonsäure-(2.3)*. *Chinoxalindicarbonsäure-(2.3)-diamid* (I) reagiert mit der einfach mol. Menge Hypobromit in alkal. Lsg. unter NH₃-Entw. zu *2-Aminochinoxalincarbonsäure-(3)*, mit der doppeltmolaren Menge Hypobromit wird kein NH₃ beobachtet u. es entsteht zu 60% *Alloxazin*. In alkal. Lsg. allein wird aus I kein NH₃ freigemacht. Die Alloxazinbldg. verläuft bereits bei 0°.

Versuche: *2-Methylbenzimidazol*, C₈H₈N₂, F. 175°; aus o-Phenylendiamin u. 1-Chlor-2-ketobuttersäureäthylester in absol. A. während 3 Std. unter Rückfluß. Nach

Abdampfen des A. im Vakuum hinterbleibt das Hydrochlorid; *Base*, aus Bzl./PAe. Nadeln. — 2-Methylchinoxalincarbonensäure-(3)-äthylester, $C_{12}H_{12}O_2N_2$, F. 73°; aus o-Phenylendiamin u. 1-Chlor-2-ketobuttersäureäthylester in W. in Ggw. von $CaCO_3$ auf dem Wasserbad während 8 Std.; beim Stehen über Nacht scheidet sich die Verb. aus; nach Sublimation bei 60—70°/760 mm Nadeln; 10% (Ausbeute). — 2,3-Dioxychinoxalin, $C_8H_8O_2N_2$, F. > 360°; aus o-Phenylindiamin u. Diketobernsteinsäureäthylester in absol. A.; aus W. lange Nadeln. — Chinoxalindicarbonensäure-(2,3)-dimethylester, $C_{12}H_{10}O_4N_2$, F. 130°; durch direkte Veresterung von Chinoxalindicarbonensäure-(2,3) (nach CHATTAWAY u. HUMPHREY, J. chem. Soc. [London] 1929. 645, F. 190° (Zers.). *Anhydrid*, F. 251°, gelbe Nadeln) mit salzsaurem CH_3OH ; Tafeln, leicht lösl. in Alkohol. Die Angaben stimmen mit denen von OHLE u. GROSS (Ber. dtsh. chem. Ges. 68. [1935.] 2262) nicht überein. — Chinoxalindicarbonensäure-(2,3)-diamid, $C_{10}H_8O_2N_4$, F. 328° (Zers.); aus W. Nadeln; 93%. — 2-Amino-chinoxalincarbonensäure-(3), $C_8H_7O_2N_3$, F. 212—213° (Zers.); aus 1,08 g vorst. Amids in 14 ml KOBr-Lsg. (aus 16 g Br_2 u. 280 ml 10%ig. KOH) u. 14 ml W. bei 0°. Nach Stehen über Nacht bei 0° wird auf 75—80° 1 Std. erhitzt u. die Säure mit Essigsäure ausgeschieden; gelbe Nadeln; 70%. — Alloxazin, $C_{10}H_8O_2N_4$, F. > 360°; wie vorst., aber mit der doppelten Menge KOBr-Lsg.; hellgelbes Pulver; 60%. — 2,3-Dimethylalloxazin, $C_{12}H_{10}O_2N_4$, F. 236—237°; aus vorst. Verb. mit äther. CH_2N_2 -Lsg.; aus A. kleine, gelbe Prismen. (J. chem. Soc. [London] 1945. 229—31. Jan./April. Manchester, Univ.) NEZEL. 3272

R. A. Baxter und F. S. Spring, Die Anwendung der Hofmann-Reaktion zur Synthese heterocyclischer Verbindungen. 2. Mitt. Synthese des Xanthins aus Glyoxalindicarbonensäure-(4,5)-diamid und des 9-Methylxanthins aus 1-Methylglyoxalindicarbonensäure-(4,5)-diamid. (1. vgl. vorst. Ref.) Aus Glyoxalindicarbonensäure-(4,5)-diamid entstand in glatter Rk. bei 0° mit alk. Hypobromitlsg. Xanthin. Der Reaktionsablauf war hier nicht von den mol. Mengen Hypobromit abhängig (vgl. dagegen 1. Mitt.). In gleicher Art wurde aus 1-Methylglyoxalindicarbonensäure-(4,5)-diamid in mindestens 60%ig. Ausbeute 9-Methylxanthin erhalten.

Versuche: Glyoxalindicarbonensäure-(4,5)-dimethylester, $C_8H_8O_4N_2$, F. 200—203°; aus der Säure in CH_3OH u. H_2SO_4 (100%ig.) oder mit salzsaurem CH_3OH ; aus W. Nadelrosetten. Diamid, $C_8H_8O_2N_4$, F. > 360°; aus dem Ester mit wss. NH_3 bei 20° während 14 Std.; aus W. Nadeln. — 1-Methylglyoxalindicarbonensäure-(4,5)-diamid, $C_8H_8O_2N_4$; F. 263—266°. Glyoxalindicarbonensäure-(4,5) wurde mit äther. CH_2N_2 methyliert, der Rückstand in CH_3OH gelöst, mit NH_3 bei 0° gesätt., u. nach 16 Std. bei 20° das krist. Prod. aus wss. A. kristallisiert. Diese Verb. $C_7H_9O_3N_3$, F. 231° (Zers.), Nadeln, gab beim Erhitzen mit methanol. NH_3 bei 120° während 6 Std. im geschlossenen Rohr das Amid. Auch erhältlich aus dem Glyoxalindicarbonensäureester mit CH_3J in CH_3OH in Ggw. von $NaOCH_3$ nach Sättigen des Filtrats mit NH_3 bei 0°. — Xanthin, aus Glyoxalindicarbonensäurediamid mit alk. KOBr-Lsg. bei 0° während 16 Std., F. > 360°. Hieraus mit Dimethylsulfat/KOH Caffein, $C_8H_{10}O_2N_4$, F. 231—232°, aus A. gefiederte Nadeln. — 9-Methylxanthin, $C_8H_8O_2N_4$, F. 380° (Zers.); aus 1-Methylglyoxalindicarbonensäure-(4,5)-diamid u. alk. KOBr-Lsg. bei 0° während 5 Min., aus viel W. Nadeln. — Isocaffein, aus vorst. Verb. u. äther. CH_2N_2 ; F. 284—286° nach Sublimation bei 220°/10⁻³ mm. (J. chem. Soc. [London] 1945. 232—34. Jan./April.) NEZEL. 3272

D. T. Englis und Donald J. Hanahan, Veränderungen der Glucose beim Erhitzen unter Druck. Glucoselsgg. werden in Ggw. von KH_2PO_4 (p_H der Ausgangslsg. 6,4—6,6) im Autoklaven $\frac{1}{2}$ —1 Std. erhitzt. Polarimetr. u. durch chem. Analyse ergibt sich eine erhebliche Umwandlung in Ketosen, hauptsächlich in Fructose. Die beobachtete Verfärbung von gelb nach braun u. rot ist vom p_H -Wert der Endlsg. abhängig. Die Fructosemenge steigt mit erhöhter Phosphatmenge bei gleichbleibendem p_H . Die Ggw. von $NaHSO_3$ hat keinen Einfl. auf die Umwandlung, hält aber die Verfärbung zurück. (J. Amer. chem. Soc. 67. 51—54. Jan. 1945. Chem. Labor. Univ. of Illinois.) ROSSOW. 3400

Kesho Dass Jain und B. L. Vaish, Die Reaktion zwischen Glucose und Jod in alkalischem Medium. Wirkung von Neutralsalzen. Durch Ggw. von Neutralsalzen wie K-, Na-, (NH_4) -Chlorid bzw. -Bromid oder -Nitrat wird die Oxydation von Glucose durch Jod verzögert (Tabelle). Die Oxydation durch Na-Hypoiodit wird in der Reihenfolge $Cl^- > Br^- > NO_3^-$ u. $NH_4^+ > Na^+ > K^+$ gehemmt. Der Effekt wird durch J-Komplexbldg. erklärt. (J. Indian chem. Soc. 18. 503—04. Sept. 1941. Agra College, Chem. Labor.) ROSSOW. 3400

Ethelda J. Norberg, Irving Auerbach und R. M. Hixon, Fluoreszenzchromatographie von Methylglucosen. Durch UV-Licht können fluoreszierende Methylglucosechromatogramme direkt sichtbar gemacht werden. Wenn eine Lsg. von Tri- u. Tetramethylglucose in Bzl. eine Al-Kolonnen passiert, wird ein einziges fluoreszierendes Band gebildet, das durch weitere Entw. mit Bzl. in 2 Bänder getrennt wird. Das tiefere ist Tetramethylglucose. Bei der Methanolextraktion der getrennten Bänder werden die beiden Zucker

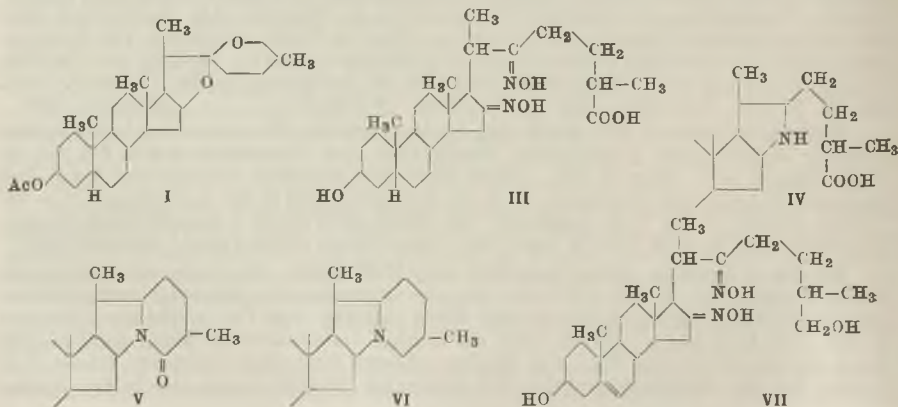
quantitativ zurückerhalten. — Bei Anwesenheit von *Dimethylglucose* läßt man zunächst eine Aceton-Benzollsg. des Zuckergemisches die Al-Kolonnen passieren. Bei der Entw. mit Bzl. wird nur *Dimethylglucose* adsorbiert. Die beiden anderen Zucker werden später wie oben getrennt. (J. Amer. chem. Soc. 67. 342—43. Febr. 1945. Iowa Agricult. Exp. Station, Ames, Iowa.)
Rossow. 3400

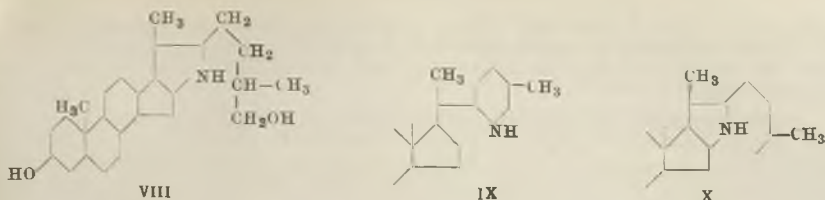
C. S. Hudson, *Theorie einer Methode zum Vergleich der Strukturen gewisser Zucker-Verbindungen. Eine wahrscheinliche Beziehung zwischen Turanose und Maltose.* Mit Hilfe des schon von E. FISCHER auf die Oxydation von d-Mannit angewandten Symmetrieprinzips betrachtet Vf. den strukturellen Verlauf bei einigen experimentell bewiesenen Rkk. u. wendet dann die Meth. auf eine theoret. Betrachtung der Red. von *Epimaltose* an, deren Reaktionsprod. mit einem Reduktionsprod. aus *Turanose* ident. sein müßte. *Turanose* wäre danach eine 3-[α -d-Glucopyranosido]-d-fructose. Für die Beziehung zwischen *Laminaribose* (vgl. BARRY, Proc. Roy. Dublin Soc. 22. [1939.] 59; [1941.] 423) u. *Cellobiose* gibt Vf. eine Möglichkeit an. (J. org. Chemistry 9. 117—20. Jan. 1944. Bethesda, Md., Nat. Inst. of Health.)
W. LINDENBERG. 3400

C. S. Hudson, *Die Struktur von Turanose.* (Vgl. vorst. Ref.) Vf. beweist, daß *Turanose* 3-[α -d-Glucopyranosido]-d-fructose ist. Die Formel für *Phenylturanosotriazol* (*Phenyl-3-[α -d-glucopyranosido]-d-glucosotriazol*) wird ebenfalls angegeben u. diskutiert.

Versuche: *Epimaltose* (4- α -d-Glucopyranosido- β -d-mannose), F. 213—215° (Zers.), aus β -Oktaacetylmaltose über Autobrommaltose, kurze Stäbchen aus verd. A., Mutarotation (in W.) $[\alpha]_D^{20} + 99^{\circ}$ (2 Min.) \rightarrow 115° (60 Min.); 23% (Ausbeute). Gab bei Red. mit H₂ (100 at) bei 100° in Ggw. von RANEY-Ni 4- α -d-Glucopyranosido-d-mannit, Sirup. *Nonaacetat*, C₃₀H₄₂O₂₀, F. 142—143° (desgl. Misch-F. mit dem entsprechenden aus *Turanose* dargestellten Prod.), Rosetten von Nadeln aus A., $[\alpha]_D^{20} + 90,8^{\circ}$ (c = 1,2 g/100 cm³ CHCl₃); 72%. Nach Säurehydrolyse, Entfernung der Essigsäure u. Glucose u. Acetylierung wurde d-Mannitheaacetat, F. 123°, erhalten, Kristalle aus A., $[\alpha]_D^{20} + 25,1^{\circ}$ in CHCl₃; 83%. — 3- α -d-Glucopyranosido-d-mannitnonacetat, aus *Turanose* u. H₂ (67 at, 100°, RANEY-Ni), Acetylierung, ident. mit ersterem Nonaacetat; 46%. — *Phenylturanosazon*, C₂₄H₃₂O₉N₄, F. 200—205° (Zers.), aus *Turanose* u. Phenylhydrazin, Nadeln aus A., $[\alpha]_D^{20} + 24,5^{\circ}$ + 33,0° (24 Std.) in Pyridin/A., $[\alpha]_D^{20} + 44,3^{\circ}$ \rightarrow $48,5^{\circ}$ (24 Std.) in Methylcellosolve (c = 0,8); 69%. — *Phenylturanosotriazol*, C₁₈H₂₅O₉N₃, F. 193—194°, aus vorst. Verb. mit wss. CuSO₄, große Prismen aus A., $[\alpha]_D^{20} + 74,5^{\circ}$ (c = 0,9 in W.); 72%. Gab bei Säurehydrolyse *Phenyl-d-glucosotriazol*, F. 195—196°, Nadeln, $[\alpha]_D^{20} - 81,3^{\circ}$ (c = 0,83 in Pyridin); 94% u. d-Glucose, $[\alpha]_D^{20} + 52,5^{\circ}$ (c = 0,81 in W.); 60%. (J. org. Chemistry 9. 470—76. Sept. 1944. Bethesda, Md., Nat. Inst. of Health.)
W. LINDENBERG. 3400

Frederick C. Uhle und **Walter A. Jacobs**, *Veratrumalkaloide.* 24. Mitt. *Das Oktahydropyrrocolin-Ringsystem der tertiären Basen. Umwandlung von Sarsasapogenin in ein Solanidinderivat.* (23. vgl. JACOBS u. CRAIG, C. 1946. II. 397; 22. vgl. C. 1945. II. 1023.) *Sarsasapogeninsäure* (II), dargestellt durch CrO₃-Oxydation von *Sarsasapogeninacetat* (I), wird in das Dioxim (III) verwandelt, dieses zur sek. Aminosäure (IV) red. u. deren Lactam (V) zu einer tert. Base VI hydriert, die mit *Allosolanidanol*-(3 β) (vgl. PRELOG u. SZPILFOGEL, C. 1945. I. 162) ident. ist. In Verb. mit dem dehydrierenden Abbau zu 2-Äthyl-5-methylpyridin ergibt sich hieraus, daß der heterocycl. Teil des Mol. der tert. Solanum- u. Veratrumbasen ein Oktahydropyrrocolin-Syst. ist, gebildet durch Verknüpfung der C-Atome 22 u. 26 der Isooctyl-Seitenkette der Steroide mit dem C-Atom 16 über ein N-Atom, u. daß Solanidin die von PRELOG u. SZPILFOGEL aufgestellte Formel besitzt.





Ein Vers., Kryptogenin (VII) in ein cycl. N-Deriv. zu verwandeln, scheidet an der Unmöglichkeit, das aus VII-Dioxim durch Hydrierung erhaltliche sek. Amin VIII zu dehydratisieren. — Als Modellsbstanz zum Studium des Verh. von 1.4-Dioximen wird Acetylaceton hydriert, wobei 2.5-Dimethylpyrrolidin entsteht. — Für die heterocycl. Seitenkette der sek. Veratrubasen wird die Struktur IX in Betracht gezogen u. ihr gegenüber einer Struktur XII der Vorzug gegeben.

Versuche: IV, $C_{27}H_{45}O_3N$, aus III durch Hydrierung mit PtO_2 in $CH_3OH + Eisessig$, F. 143° (unter Bldg. von V), $[\alpha]_D + 25,0^{\circ}$ (A.); Nitrosoderivat, $C_{27}H_{44}O_3N_2$, F. 160 bis 162°. — V, $C_{27}H_{43}O_3N$, aus IV durch Erhitzen $> F.$, F. 200—202°, $[\alpha]_D + 17,0^{\circ}$ (Alkohol). — VI, $C_{27}H_{45}ON$, aus V durch Hydrierung mit PtO_2 in $CH_3OH + verd. HCl$, F. 216 bis 218°, $[\alpha]_D + 27,3^{\circ}$ (Chlf.); Acetylderiv., $C_{29}H_{47}O_2N$, F. 144—146°, $[\alpha]_D + 28^{\circ}$ Chloroform). — VIII, $C_{27}H_{47}O_3N$, aus VII-Dioxim durch Hydrierung mit PtO_2 in $CH_3OH + Eisessig$, F. 177—182°; Nitrosoderiv., $C_{27}H_{46}O_3N_2$, F. 213—215°. — 2.5-Dimethylpyrrolidin, aus Acetylaceton dioxim durch Hydrierung mit PtO_2 in $CH_3OH + Eisessig$; Hydrochlorid, $C_6H_{14}NCl$, F. 205—208°. (J. biol. Chemistry 160. 243—48. Sept. 1945. New York, Rockefeller Inst. f. Med. Res.)

Borr. 3500

Walter A. Jacobs und Lyman C. Craig, *Veratrumalkaloide*. 25. Mitt. *Die Alkaloide von Veratrum viride*. (24. vgl. vorst. Ref.) Aus Wurzeln u. Rhizomen von *Veratrum viride* Aiton werden durch Extraktion mit Bzl. isoliert: Jervin [$C_{27}H_{39}O_3N$, F. 240—241°, $[\alpha]_D - 146^{\circ}$ (A.)]; Hauptalkaloid, Rubijervin [$C_{27}H_{43}O_2N$, F. 242—244°, $[\alpha]_D + 20,5^{\circ}$ (A.)], Isorubijervin ($C_{27}H_{43}O_2N$, F. 213—216°), Veratramin I; [$C_{27}H_{39}O_2N$, F. 209—210,5°, $[\alpha]_D - 68^{\circ}$ (Chlf.)], Germin [$C_{27}H_{43}O_3N$, F. 163—168°, $[\alpha]_D - 5^{\circ}$ (A.)]; charakterisiert durch die Acetylverb. u. ein neues Alkaloid $C_{27}H_{41}O_4N$ (oder $C_{27}H_{39}O_3N$) (II), [F. 170—175° u. 272—274°, $[\alpha]_D - 78^{\circ}$ (Chlf.)]; nach der Benzolextraktion können dem Material noch Pseudojervin u. Veratrosin entzogen werden (vgl. C. 1945. II. 1023). I, für welches die obige Zus. ermittelt wird, ist eine ungesätt. sek. Base mit 2 acetylierbaren OH-Gruppen; das von SAITO (C. 1940. I. 2794) beschriebene Diacetylderiv. ist in Wirklichkeit ein Triacetylderiv. ($C_{33}H_{45}O_5N$, F. 204—206°), welches bei der Verseifung mit alkoh. NaOH neutrales N-Acetyl-I ($C_{29}H_{41}O_3N$, F. 177—180°) liefert. Nach dem UV-Absorptionsspekt. ist ein Ring von I benzoid, u. zwar wahrscheinlich Ring B, so daß die CH_3 -Gruppe am C-Atom 10 des Steroidgerüsts fehlen dürfte. Die Doppelbindung ist zu dem benzenoiden Ring nicht konjugiert, da die Spektren von I u. Dihydro-I ($C_{27}H_{41}O_2N$, F. 198—200°) sehr ähnlich sind. I ist im Gegensatz zu Jervin säurebeständig. — II ist eine sek. Polyoxobase, bildet ein neutrales N-Acetylderiv. ($C_{29}H_{43}O_5N$, erhalten durch Verseifung des nicht krist. Prod. der direkten Acetylierung, F. 168—170°) u. Nitrosoderiv. ($C_{27}H_{40}O_5N_2$, F. 263—265°), aber kein Oxim. Das Absorptionsspekt. zeigt die Ggw. zweier konjugierter Doppelbindungen an u. ähnelt dem des Jervins. (J. biol. Chemistry 160. 555—65. Okt. 1945.)

Borr. 3500

Asima Mookerjee, *Die Alkaloide von Rauwolfia canescens*, Linn. 1. Mitt. Aus *Rauwolfia canescens*, gesammelt in Bengalen, wird durch Perkolatation mit A. + 0,1% Essigsäure u. Reinigung über das Oxalat (Einzelheiten im Original) ein blaßgelbes Alkaloid *Rauwolscin* (I), $C_{21}H_{26}O_3N_2$, F. 231—232° (Zers.), $[\alpha]_D^{30} - 40^{\circ}$ (A.), isoliert, das sich in der Wurzelrinde zu 0,1%, in der Stammrinde zu 0,2%, in den Blättern zu 0,5% findet. I enthält eine OCH_3 -, aber keine O_2CH_2 - oder NCH_3 -Gruppe, reagiert schwach bas. (Lackmus u. besitzt stark bitteren Geschmack; es ist in Ae., Äthylacetat, Chlf. u. heißem A. leicht, in Bzl. wenig, in PAe. u. W. sehr wenig lösl. u. zeigt die gleichen Farbrkk. wie das isomere Yohimbin (H_2SO_4 violettblau; $H_2SO_4 + K_2Cr_2O_7$ tiefblau → grün; HNO_3 gelb; FRÖHDES Reagens marineblau → gelb; ERDMANN'S Reagens blaugrün → gelb; MANDELIN'S Reagens blau → gelb), gibt mit diesem aber F.-Depression. Salze: Hydrochlorid, B · HCl, F. 278—280° (Zers.), $[\alpha]_D^{30} + 74^{\circ}$ (W.); Oxalat, B · $C_2H_2O_4 + 2H_2O$, F. 245 bis 246° (Zers.); Nitrat, B · HNO_3 , F. 257—258° (Zers.); Sulfat, B · H_2SO_4 , F. 256—257° (Zers.); Pikrat, orange, B · $C_6H_3O_7N_3 \cdot 2C_2H_5OH$ (aus A.), F. 208° (Zers.); Chloroplatinat, B · H_2PtCl_6 , orangegelb, amorph, F. 255—257°. Durch konz. wss. NH_3 wird I zu der OCH_3 -freien, lackmusneutralen, in $NaHCO_3$ u. verd. Säuren lösl. *Rauwolscinsäure* (II),

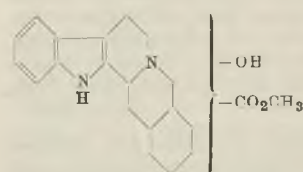
$C_{20}H_{24}O_3N_2 + H_2O$, F. 262—264° (Zers.), hydrolysiert, die bei der Behandlung mit HCl in CH_3OH I-Hydrochlorid zurückbildet. I ist demnach der Methylester von II. (J. Indian chem. Soc. 18. 33—39. Jan. 1941. Calcutta, Univ. Coll. of Science and Technol., Organic Chemistry Dep.)

BOIT. 3500

Asima Mookerjee, *Die Alkaloide von Rauwolfia canescens*, Linn. 2. Mitt. (1. vgl. vorst. Ref.) *Rauwolfinsäure*, $C_{20}H_{24}O_3N_2 + H_2O$, F. 262—264° (Zers.), $[\alpha]_D^{23} + 136,5^0$ (W.), dargestellt aus Rauwolschin (I) durch Erhitzen mit 10%ig. wss. KOH, gibt ähnliche Farbreaktionen wie I u. ist in W. wenig, in A., Bzl., Chlf., Äthylacetat, Ae. u. Pae. unlösl.; *Hydrochlorid*, $B \cdot HCl + 3,5 H_2O$, F. 255,5—257,5° (Zers.); *Pikrat*, $B \cdot C_6H_5O_7N_3 \cdot C_2H_5 \cdot OH$ (aus A.), ziegelrot, F. 232—234° (Zers.); *Äthylesterhydrochlorid*, $C_{22}H_{28}O_3N_2 \cdot HCl$, F. 262—264° (Zers.); *freier Äthylester*, $C_{22}H_{28}O_3N_2$, F. 234—236° (Zers.); *Äthylesterpikrat*, $C_{22}H_{28}O_3N_2 \cdot C_6H_5O_7N_3$, F. 179,5—181,5° (Zers.), orangegelb; *n-Propylesterhydrochlorid*, $C_{23}H_{30}O_3N_2 \cdot HCl$, F. 264—266° (Zers.); *freier n-Propylester*, $C_{23}H_{30}O_3N_2$, F. 206—208° (Zers.); *n-Butylesterhydrochlorid*, $C_{24}H_{32}O_3N_2 \cdot HCl$, F. 251—253° (Zers.); *freier n-Butylester*, $C_{24}H_{32}O_3N_2$, F. 181—182,5° (Zers.). Die strukturelle Verwandtschaft von I u. Yohimbin wird durch die weitgehende Übereinstimmung der UV-Spektren ihrer Hydrochloride bestätigt. (J. Indian chem. Soc. 18. 485—88. Sept. 1941.)

BOIT. 3500

A. Mookerjee, *Das Alkaloid von Rauwolfia canescens*, Linn. 3. Mitt. *Abbauprodukte des Rauwolschins*. (2. vgl. vorst. Ref.) Rauwolschin (I) ist gesätt., da es sich durch naszierenden oder katalyt. erregten H nicht red. läßt. Es enthält



2 akt. H-Atome, von denen eines als Indol-NH-Gruppe vorliegt; das andere wird in einer alkoh. OH-Gruppe angenommen, die sich aber direkt nicht nachweisen läßt. Beim Erhitzen mit Acetanhydrid + Na-Acetat liefert I ein *Acetylderiv.*, $C_{23}H_{28}O_4N_2$, F. 216—218° (Zers.), vermutlich ein N-Acetylderiv., das durch sd. 2n NaOH hydrolysiert wird. Bei der Pyrolyse von Rauwolsinsäure (300°/5 Torr) werden *3-Äthylindol* (*Pikrat*, $C_{10}H_{11}N \cdot C_6H_5O_7N_3$, rot,

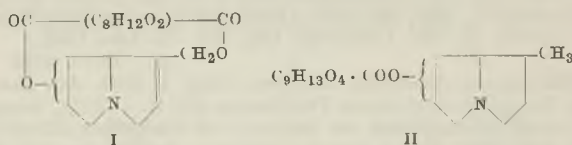
F. 115—116°) u. *Harman* ($C_{12}H_{10}N_2$, F. 232°; *Hydrochlorid*, $B \cdot HCl$, F. 276—278° (Zers.); *Pikrat*, $B \cdot C_6H_5O_7N_3$, F. 258°) erhalten, während die KOH-Schmelze (300°) *Indol-2-carbonsäure* ($C_8H_7O_2N$, F. 200—201°), *Isophthalsäure* ($C_8H_6O_4$, F. 330° [Subl.]; *Dimethylester*, F. 68,5°) u. *Harman* liefert. Auf Grund dieser Ergebnisse wird in I das gleiche Ringgerüst wie im Yohimbin angenommen u. die nebenst. Formel vorgeschlagen. (J. Indian chem. Soc. 20. 11—19. Jan. 1943.)

BOIT. 3500

Asima Mookerjee, *Das Alkaloid von Rauwolfia canescens*, Linn. 4. Mitt. *Über die Konstitution des Rauwolschins*. (3. vgl. vorst. Ref.) Rauwolschin (I) liefert bei der Zinkstaubdestillation *Isochinolin* (II); *Pikrat*, $C_9H_7N \cdot C_6H_5O_7N_3$, F. 215—217° (Zers.); *Chloroplatinat*, $(C_9H_7N)_2 \cdot H_2PtCl_6$, F. 262—264° Zers.), *Harman* ($C_{12}H_{10}N_2$, F. 230°) u. *Skatol* (C_8H_9N , F. 93°), *Pikrat*, $C_9H_9N \cdot C_6H_5O_7N_3$, F. 169—171° Zers.). Mit der Isolierung von II ist das Ringgerüst des I (vgl. vorst. Ref.) völlig gesichert. (J. Indian chem. Soc. 23. 6—8. Jan. 1946.)

BOIT. 3500

Roger Adams, K. E. Hamlin jr., C. F. Jelinek und R. F. Phillips, *Die Struktur des Alkaloids Riddelliin aus Senecio Riddellii*. 1. Mitt. *Riddelliin* (I; vgl. MANSKE, C. 1939. I. 4044), $C_{18}H_{23}O_6N$, F. 197 bis



198° Zers. (evakuiertes Röhrchen, corr.), $[\alpha]_D^{25} - 109,5^0$ (Chlf.), wird mit 0—0,70% Ausbeute aus *Senecio Riddellii* durch Perkolat mit 95%ig. A. isoliert; *Hydrochlorid*, $C_{18}H_{24}O_6NCl$, F. 225

bis 226° Zers. (evakuiertes Röhrchen, corr.), $[\alpha]_D^{25} - 80,6$ (W.) *Jodmethylat*, $C_{19}H_{26}O_6NJ$, F. 260—262° Zers. (korr.). Es liefert bei der Hydrierung in wss. A. mit RANEY-Ni eine Aminosäure *Tetrahydrodiddelliin* (II), $C_{18}H_{27}O_6N$, F. 205° Zers. (korr.), $[\alpha]_D^{31} - 9,5^0$ (absol. A.), mit PtO_2 ein nicht krist. *Oktahydrodiddelliin* (III). Durch Erhitzen mit wss. $Ba(OH)_2$ wird I in je 1 Mol. *Riddelliinsäure* (IV; $C_{10}H_{14}O_6$, F. 102—103° [korr.], $[\alpha]_D^{32} - 2,65^0$ [absol. A.]; *Hydrat*, $C_{10}H_{14}O_6 + H_2O$, F. 62° [korr.], $[\alpha]_D^{31} - 1,96^0$ [absol. A.]; *Dimethylester*, $C_{12}H_{18}O_6$, Kp. 144—145°, D.²⁰ 1,171, n_D²⁰ 1,4870, $[\alpha]_D^{32} - 2,84^0$ [absol. A.] u. *Retronecin* (V; *Hydrochlorid*, F. 160—161° [korr.]) gespalten, II in IV u. *Retronecanol* (VI; F. 95—96° [korr.]; *Pikrat*, F. 211° Zers.), III in VI u. eine nicht rein erhaltene *Säure*. IV, die außer den beiden veresterbaren COOH-Gruppen wahrscheinlich noch eine Lactongruppe enthält, nimmt bei der Hydrierung mit PtO_2 in absol. A. 2 Mol H_2 auf, während ihr Dimethylester unter den gleichen Bedingungen in *Dihydrodiddelliinsäure*-

dimethylester (C₁₂H₂₀O₆, Kp.₁ 146—147°, n_D²⁰ 1,4682, D.₄²⁰ 1,153, [α]_D³² —15,3° [absol. A.] übergeht. I ist demnach ein cycl. Diester von IV mit V; bei der Bldg. von II erfolgt Hydrogenolyse der labilen Esterbindung u. Absättigung der Doppelbindung im bas. Teil, bei der Bldg. von III werden 2 weitere Mol H₂ im Säureteil aufgenommen. (J. Amer. chem. Soc. 64. 2760—63. Dez. 1942. Urbana, Ill., Univ. of Illinois, Noyes Chem. Labor.)

BOIT. 3500

Asima Mookerjee und Prafulla Kumar Bose. *Über die Konstitution des Alkaloids aus der Rinde von Chloroxylon Swietenia, D. C.* Aus der getrockneten Rinde von Chloroxylon Swietenia, die nach BOORSMA [1899] u. AULD [1909] ein Alkaloid Chloroxylinin (F. 182 bis 183°) enthalten soll, werden neben 0,1% krist. Bitterstoff (F. 186°) 0,05% eines Alkaloids, C₁₄H₁₃O₃N, F. 176°, opt.-inakt., isoliert, das sich als *Skinmianin* erweist; *Pikrat*, B · C₆H₅O₇N₃, gelb, F. 197—198° Zers.; *Chloroplatinat*, B₂ · H₂PtCl₆, orangegelb, ohne F.; Mineralsäuren bilden keine beständigen Salze. Die Identität wird gesichert durch Abbau mit KMnO₄ (vgl. ASAHINA u. INUBUSE, Ber. dtsh. Chem. Ges. 63. [1930.] 2052) zu *Skimmianin* (C₁₃H₁₃O₃N, F. 238° Zers.); *Phenylhydrazon*, C₁₉H₁₉O₄N₃, F. 210° Zers.) u. *Skimmiansäure* (C₁₃H₁₃O₆N, F. 248° Zers.); aus dieser mit HCl 2,4-Dioxy-7,8-dimethoxy-chinolin (C₁₁H₁₁O₂N, F. 250° Zers.; Nitrosderiv., C₁₁H₁₀O₅N₂, rot, F. 246° Zers.). (J. Indian chem. Soc. 23. 1—5. Jan. 1946. Calcutta, Univ. Coll. of Sci. and Technol., Dep. of Chem.)

BOIT. 3500

A. E. Gillam und T. F. West. *Beobachtungen über Absorptionsspektren von terpenoiden Verbindungen. 5. Mitt. Umbellulon.* (4. vgl. C. 1943. I. 145.) Aus californ. Lorbeeröl wurde *Umbellulon* (I), dessen Semicarbazon u. Semicarbazidosemicarbazon dargestellt u. das Absorptionsspekt. zwischen 2100 u. 3500 Å bestimmt. Danach zeigt I zwei Absorptionsbanden mit mäßig hoher Intensität im Gegensatz zu α,β-ungesätt. Ketonen, die eine Bande hoher u. eine kleiner Intensität aufweisen. Die Bande von I im kurzwelligen Gebiet ist kurzwelliger u. die andere liegt bei längeren Wellenlängen als bisher für α,β-ungesätt. Ketone beobachtet worden ist. Die Intensität der Banden von I ist für K-Banden ungewöhnlich niedrig u. die Absorption des I-Semicarbazons ist nach dem langwelligen Gebiet verschoben. Es wird vermutet, daß die ungewöhnliche Absorption von I in der ungewöhnlichen Natur der Mol.-Struktur begründet ist (bei Berücksichtigung der Formel von SEMMLER, Ber. dtsh. Chem. Ges. 40. [1907.] 5017), die durch Cyclopropan u. Cyclopentan in Konjugation mit CO- u. Äthylengruppe eine Hyperconjugation hervorruft.

Versuche: *Umbellulon* (I), C₁₀H₁₄O, Kp.₃ 69°; n_D²⁰ 1,4846; D.₂₀²⁰ 0,950; [α]_D —36°; λ_{max} 2200; 2650 Å; aus dem *Semicarbazon*, C₁₁H₁₇ON₃, F. 238—239° (Zers.); λ_{max} 2885 Å. *I-Semicarbazidosemicarbazon*, C₁₂H₂₂O₂N₆, F. 215—216° (Zers.); λ_{max} 2360 Å. — *I-Thiosemicarbazidohiosemicarbazon*, C₁₂H₂₂N₆S₂, F. 210—211°; λ_{max} 2785; 2425 Å. — *Caron*, Kp.₇ 80—82°; n_D²⁰ 1,4765; D.₁₅¹⁵ 0,954; [α]_D +154,6°; λ_{max} < 2200 Å. *Semicarbazon*, F. 170—172°; λ_{max} 2365 Å. *Thiosemicarbazon*, C₁₁H₁₃N₃S, F. 131—132°; λ_{max} 2360; 2790 Å. (J. chem. Soc. [London] 1945. 95—98. Jan./April. Manchester, Univ., London, Stafford Allen and Sons.)

NEZEL. 3600

José Pascual Vila. *Die Konfiguration der Menthole.* Überblick über die Arbeiten, bes. von READ u. HÜCKEL, die zur Konfigurationsbest. der 8 stereoisomeren Menthole u. ihrer Deriv. u. zur Aufklärung der ihre Rkk. beherrschenden Gesetzmäßigkeiten geführt haben, mit Hinweis auf die verschied. Benennung der d- u. l-Serien. (Mem. Real Acad. Ci. Artes Barcelona 28. 183—96. 1946.)

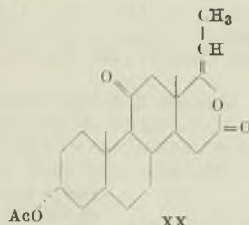
METZENER. 3600

Lewis Hastings Sarett. *Partialsynthese von 17β,20β,21-Trioxo-3,11-diketo-Δ⁴-pregnen und 17β,21-Dioxy-3,11,20-triketo-Δ⁴-pregnenmonoacetat.* Es wird die Partialsynth. von 17β,21-Dioxy-3,11,20-triketo-Δ⁴-pregnen (II) u. von 17,3,20,21-Trioxo-3,11-diketo-Δ⁴-pregnen (I) aus Desoxycholsäure beschrieben. *Bisnordesoxycholsäuremethylester* (III) wurde nach HOEHN u. MASON (J. Amer. chem. Soc. 60. [1938.] 1493) dargestellt. Das *Dibenzozat* (IV) gab bei partieller Verseifung 3α-Oxy-12β-benzoylbisnorcholansäuremethylester (V), der bei der therm. Benzoesäureabspaltung u. Acetylierung 3α-Acetoxybisnor-Δ¹¹-cholensäuremethylester (VI) ergab. Über das *Bromhydrin* (VII) u. das *Bromketon* (VIII) wurde 3α-Acetoxy-11-ketobisnorcholansäuremethylester (IX) dargestellt. Verseifung von IX ergab unter partieller Racemisierung 3α-Oxy-11-ketobisnorcholansäure (X) u. nach Acetylierung die 3α-Acetoxy-11-ketobisnorcholansäure (XI), die durch CURTIS-Abbau 3α-Acetoxy-11-keto-20-aminopregnan (XIV) ergab. Bei der Diazotierung von XIV wurde ein Gemisch von 3α-Acetoxy-11-keto-Δ¹⁷, Δ²⁰. u. Δ¹⁶(?)-pregnen (XV—XVII; insgesamt ca. 70%) u. ca. 20% 3α-Acetoxy-11-keto-20-oxypregnan (XVIII) erhalten. Da das Gemisch der Pregnene nicht zu trennen war, wurden sie direkt mit Ozon u. anschließend mit KMnO₄ behandelt. Dabei wurde aus der sauren Fraktion 3α-Acetoxy-11-keto-11-choleolansäure (XIX) isoliert. Die Ketone in der neutralen Fraktion wurden mit GIRARDS Reagens T abgetrennt u. ergaben nach alkal. Verseifung 3α-Oxy-11,17-diketo-11-choleolan (XXII), an das sich in guter Ausbeute Acetylen unter Bldg. von 3α,17α-Dioxy-11-keto-Δ²⁰-pregnin (XXIII) an-

agern ließ. Partielle Red. ergab 3α - 17α -Dioxy-11-keto- Δ^{20} -pregnen (XXIV). Das 3-Monoacetat (XXV) wurde über 3α -Acetoxy-11-keto-21-brom- Δ^{17} -pregnen (XXVI) u. 3α -21-Diacetoxy-11-keto- Δ^{17} -pregnen (XXVII) in 3α -21-Dioxy-11-keto- Δ^{17} -pregnen (XXVIII) übergeführt. Der C_{21} -Bernsteinsäureester (XXIX) ließ sich leicht mit CrO_3 oxydieren u. dann zum 21-Oxy-3.11-diketo- Δ^{17} -pregnen (XXX) verseifen, dessen Acetylverb. bei der CRIGEE-Oxydation u. anschließender Acetylierung 17 β -Oxy-20 β ,21-diacetoxy-3.11-diketopregnan (XXXI) ergab. Durch Bromierung an C₄ u. Abspaltung von HBr wurde 20 β ,21-Diacetoxy-17 β -oxy-3.11-diketo- Δ^{17} -pregnen (XXXII) u. das freie Pregnentrioldion (I) erhalten. I wurde an C₂₁ acetyliert (XXXIV) u. dann mit CrO_3 oxydiert, dabei wurde ein Gemisch von Adrenosteron (XXXV) u. 17 β -Oxy-21-acetoxy-3.11.20-triketo- Δ^{17} -pregnen (XXXVI) (Acetat von II) erhalten.

Versuche: (Alle $[\alpha]_D$ wurden in Aceton mit $c = 1,0$ bestimmt.) 3α - 12β -Dibenzoylbisnorcholansäuremethylester (IV), F. 173,5° (A.), aus Bisnordesoxycholsäurehydrat mit Methanol u. wenig konz. H_2SO_4 , der Methylester wurde mit Benzoylchlorid/Pyridin benzoyliert. 90% (Ausbeute). — 3α -Oxy-12 β -benzoylbisnorcholansäuremethylester (V), eine Lsg. von IV in Bzl. wurde mit 1,1n methanol. KOH gerührt, bis die Lsg. homogen war, noch 90 Min. stehen gelassen, gegen Phenolphthalein mit Eisessig neutralisiert u. eingedampft. — 3α -Acetoxybisnor- Δ^{11} -cholensäuremethylester (VI), F. 101—102° (CH_3OH), der rohe Ester V wurde bei 15—20 mm Hg erhitzt; bei 190—210° dest. Benzoessäuremethylester, bei 315° ein Gemisch von Benzoessäure u. ungesätt. Methylester ab, das Prod. wurde abgekühlt u. bei 125° in Bzl. gegossen. Das erhaltene Prod. bestand zu 45% aus Ausgangsmaterial, zu 40% aus der gesuchten Verb., der Rest aus Nebenprodukten. Das gesamte Prod. wurde mit Essigsäureanhydrid/Pyridin acetyliert, bei der Aufarbeitung krist. aus CH_3OH 3α -Acetoxy-12 β -benzoylbisnorcholansäuremethylester (Acetat von V; F. 166—168°). Die Mutterlaugen wurden im Vakuum eingedampft, in Bzl. aufgenommen, mit 1,1n methanol. KOH 10 Min. stehen gelassen u. mit Eisessig neutralisiert u. ergaben rohen, öligen 3α -Oxybisnor- Δ^{11} -cholensäuremethylester, der in Pyridin mit Bernsteinsäureanhydrid 3α -Succinyloxybisnor- Δ^{11} -cholensäuremethylester (F. 187—189° aus Methanol oder Bzl.) lieferte. Abspaltung der Succinylgruppe erfolgte: a) durch $1\frac{1}{2}$ std. Kochen mit 0,5n methanol. NaOH; b) durch 2std. Erhitzen mit 2%ig. methanol. H_2SO_4 . Beide Verff. ergaben 3α -Oxybisnor- Δ^{11} -cholensäuremethylester, F. 108°. Acetylierung mit Essigsäureanhydrid/Pyridin (30 Min. 90°) ergab VI; 85—90% (bezogen auf das Succinylderiv.). — 3α -Acetoxy-11-oxy-12-brombisnorcholansäuremethylester (VII), $C_{25}H_{39}O_5Br$, F. 209—211°, in eine Lsg. von VI in einem Gemisch von tert.-Butanol u. W. (4:1) wurde unter Rühren N-Bromacetamid u. 0,8n H_2SO_4 gegossen; nach Extraktion mit Bzl. u. Eindampfen wurde mit Pae. gefällt; 45%. — 3α -Acetoxy-11-keto-12-brombisnorcholansäuremethylester (VIII), F. 154,5—155,0°, aus VII mit CrO_3 in Eisessig; 92%. — 3α -Acetoxy-11-ketobisnorcholansäuremethylester (IX), $C_{23}H_{39}O_5$, eine Lsg. von VIII in Essigsäure (10 Teile Eisessig, 1 Teil W.) wurde auf dem Wasserbad auf 60—90° erwärmt u. Zn-Staub zugegeben, dann mit Bzl. extrahiert; aus Methanol F. 151—151,5°; $[\alpha]_D + 57^\circ$; aus verd. Essigsäure F. 117,5 bis 118°; aus verd. Methanol F. 142,5—143,5°, dann wird die Substanz wieder fest u. schm. bei 150,5—151,5°. — 3α -Oxy-11-ketobisnorcholansäuremethylester, $C_{23}H_{39}O_4$, F. 193° (Aceton-Pentan), durch 1std. Kochen von IX in 1,5%ig. methanol. NaOH. — 3α -Oxy-11-ketobisnorcholansäure (X), F. 195° u. 223—225°, durch 12std. Kochen (von IX) in 2n methanol. KOH. — 3α -Acetoxy-11-ketobisnorcholansäure (XI), F. 249—254° (verd. Aceton), aus X mit Eisessig; 90%. — 3α -Acetoxy-11-keto-20-aminopregnan (XIV), $C_{23}H_{37}O_2N$, F. 163,5—165,5° (absol. Ae.), XI wurde in $SOCl_2$ gelöst, 90 Min. bei Zimmer-temp. stehen gelassen u. 30 Min. auf 45° erwärmt; nach Abdampfen des $SOCl_2$ wurde in warmem Toluol gelöst, eingedampft u. das zurückbleibende Säurechlorid (XII; F. 140 bis 144°) in Aceton bei 0° in das Azid (XIII) übergeführt. Zers. des Azids durch Erwärmen in Essigsäure, nach Zugabe von Bzl. u. wss. KOH erfolgt beim Verdünnen mit Ae. an der Trennschicht Kristallisation von XI (K-Salz) u. 3α -Oxy-11-keto-20-aminopregnan. Die Ae.-Bzl.-Schicht ergab XIV; 80%. — 3α -Oxy-11-keto-20-aminopregnan, F. 185—186° (verd. A.), durch alkal. Verseifung von XIV. Acetylierung mit Essigsäureanhydrid/Pyridin ergab 3α -Acetoxy-11-keto-20-acetylaminopregnan, F. 235°. Alkal. Verseifung vorst. Diacetats ergab 3α -Oxy-11-keto-20-acetylaminopregnan, F. 219,5°. 3α -Acetoxy-11-keto- Δ^{17} , Δ^{20} u. Δ^{16} -pregnen (XV—XVII), XIV wurde in Pyridin mit Pyridinhydrochlorid u. $NaNO_2$ erwärmt (75°); um die nicht diazotierte 20-Amino- u. die durch Hydrolyse entstandene 3α -Oxyverb. abzutrennen, wurde das Rohprod. in Pyridin mit Bernsteinsäureanhydrid succinoyliert (20- α - β -Oxyverb. bleiben unangegriffen). Die sauren Succinate wurden mit K_2CO_3 -Lsg. abgetrennt, mit konz. KOH verseift u. ergaben ein Gemisch von XIV u. öligen Oxyketopregnenen. Der neutrale Ae.-Extrakt enthielt hauptsächlich die Pregnene XV—XVII u. wenig 3α -Acetoxy-11-keto-20-oxypregnan (XVIII). Die 20-Oxyverb. aus dem gereinigten Diazotierungsprod. wurden in Pyridin mit p-Toluolsulfon-

säurechlorid umgesetzt. Es entsand ein Gemisch von Pregnenen u. Tosylestern, das 25 Min. in Kollidin gekocht wurde, wobei in 88%ig. Ausbeute ein Gemisch von Acetoxyketopregnen (F. 75—85°, CH₃OH) entstand. — *3-α-Acetoxy-11-ketoötiolcholsäure* (XIX), C₂₂H₃₂O₅, F. 219—222° (Aceton-Pentan), das Gemisch von XV, XVI u. XVII wurde in Essigester u. Methanol (1:1) unter Kühlung mit Aceton-CO₂ 2—3 Std. ozonisiert, in Essigsäure mit Zn-Staub auf Zimmertemp. erwärmt, ausgeäthert u. die äther. Fraktion mit 5%ig. wss. KMnO₄-Lsg. stehen gelassen; nach Aufarbeitung XIX. Die Mutterlaugen wurden eingengt, in Methanol gelöst, mit wenig konz. H₂SO₄ 1/2 Std. gekocht u. eingedampft. Der Rückstand wurde in eine neutrale u. eine saure Fraktion getrennt. Die neutrale Fraktion ließ sich in eine ketonhaltige u. eine ketonfreie Fraktion mit GIRARD-Reagenz T aufteilen. Aus der ketonfreien Fraktion wurde *3-α-Oxy-11-ketoötiolcholsäure* erhalten, die mit Eisessig XIX lieferte. Die saure Fraktion wurde in Eisessig u. wenig HClO₄ gelöst u. nach Acetylierung eine Verb. C₂₃H₃₂O₅, F. 230—231°, die vermutlich Struktur XX besitzt. — *3-α-Acetoxy-11-17-diketoötiolcholan* (XXI), C₂₁H₃₀O₄, F. 162,5—163°, die Ae.-Schicht mit den neutralen Reaktionsprodd. der Ozonisierung u. KMnO₄-Oxydation wurde eingedampft, mit GIRARD-Reagens T behandelt u. die Ketonfraktion wurde nochmals mit Pyridin/Essigsäureanhydrid acetyliert, aus Essigester-Pentan lange Nadeln; [α]_D²⁰ + 176°. — *3-α-Oxy-11-17-diketoötiolcholan* (XXII), C₁₉H₂₈O₃, F. 187—188°, durch Verseifung von XXI mit 2n 75% wss. methanol. KOH; aus Aceton-Pentan. — *3-α-17-α-Dioxy-11-keto-Δ²⁰-pregnin* (XXIII), C₂₁H₃₀O₃, F. 218,5—219° (Essigester), aus Kaliumacetylid in fl. NH₃ u. XXII in Dioxan u. Ae.; nach Abdampfen des NH₃ bei Zimmertemp. wurde weiterer Ae. zugegeben u. 12 Std. stehen gelassen, dann in W. gegossen, angesäuert u. mit Ae. extrahiert; [α]_D — 9,4°. — *3-α-17-α-Dioxy-11-keto-Δ²⁰-pregnen* (XXIV), C₂₁H₃₂O₃, F. 182—184° (verd. CH₃OH), durch Hydrierung von XXIII mit H₂/Pd-BaCO₃ in absol. A., aus verd. Methanol Kristalle; [α]_D + 43°. — *3-α-Acetoxy-17-α-oxy-11-keto-Δ²⁰-pregnen* (XXV), C₂₅H₃₄O₄, F. 189,5—191° (Essigester-Pentan), durch 12std. Stehenlassen von XXIV in Essigsäureanhydrid/Pyridin; 87%. — *3-α-Acetoxy-11-keto-21-brom-Δ¹⁷-pregnen* (XXVI), C₂₅H₃₃O₃Br, F. 116—117° (PAe.); in eine Lsg. von PBr₃ in Chlf. wurden bei —60° eine Lsg. von XXV in Chlf. u. einige Tropfen Pyridin zugegeben. — *3-α-21-Diacetoxy-11-keto-Δ¹⁷-pregnen* (XXVII), C₂₅H₃₆O₅, F. 115 bis 115,5° (Aceton-PAe. u. verd. Aceton), durch 5std. Kochen von XXVI in Aceton mit wasserfreiem K-Acetat. — *3-α-21-Dioxy-11-keto-Δ¹⁷-pregnen* (XXVIII), C₂₁H₃₀O₃, F. 200,5° (Bzl. oder Essigester) durch Kochen von XXVII mit 2n 75% wss. Methanol; [α]_D + 45,5°. — *3-α-21-Dioxy-11-keto-Δ¹⁷-pregnen-21-succinat* (XXIX), C₂₅H₃₆O₆, F. 178,5—181° (Ae. u. verd. Aceton), eine Lsg. von XXVIII in mit Bernsteinsäureanhydrid gesätt. Pyridin wurde 2 Std. bei 28,5° gehalten. — *3-11-Diketo-21-oxy-Δ¹⁷-pregnen* (XXX), F. 149—150° (Ae.-Pentan), aus XXIX mit CrO₃/Eisessig; Rückstand wird mit 2n wss. NaOH u. 10%ig. wss. K₂CO₃ verseift u. die neutralen Ketone mit GIRARD-Reagens T abgetrennt; [α]_D + 56°, 81%. — *20-β-21-Diacetoxy-17-β-oxy-3-11-diketopregnan* (XXXI), C₂₆H₃₆O₇, F. 212—213°, Acetylierung von XXX u. Oxydation mit OsO₄ in Pyridin, Nadeln aus Essigester; [α]_D + 93°, 86%. — *20-β-21-Diacetoxy-17-β-oxy-3-11-diketo-4-brompregnan* (XXXII), F. 188 bis 189° (absol. Ae.; Zers.), aus XXXI mit Br₂ in Eisessig; 93%. — *20-β-21-Diacetoxy-17-β-oxy-3-11-diketo-Δ⁴-pregnen* (XXXIII), C₂₆H₃₄O₇, F. 252,0—253,5° (CH₃OH), HBr-Abspaltung durch Kochen mit Pyridin; [α]_D + 179°; λ_{max} 238,5 mμ; ε = 2,83 · 10⁴. — *17-β-20-β-21-Trioxo-3-11-diketo-Δ⁴-pregnen* (I), F. 208,5—209,5° (Ae.-Aceton). Verseifung des vorst. Diacetats mit wss. K₂CO₃ u. KHCO₃; 93%; [α]_D + 140°. — *21-Acetoxy-17-β-20-β-dioxy-3-keto-Δ⁴-pregnen* (XXXVIII), C₂₁H₃₁O₄ · CH₃CO, F. 189—192° (Ae. u. verd. A.), durch Acetylierung von 17-β-20-β-21-Trioxo-3-keto-Δ⁴-pregnen mit Essigsäureanhydrid/Pyridin; 87%. — *21-Acetoxy-17-β-oxy-3-20-diketo-Δ⁴-pregnen* (XXXIX), C₂₃H₃₂O₅ u. *3-17-Diketo-Δ⁴-androsen* (XL), durch Oxydation von XXXVIII mit CrO₃/Eisessig u. chromatograph. Trennung: XL, F. 171,5—172° (Aceton-PAe.). XXXIX, F. 235—238° (CH₃OH u. Aceton-PAe.); [α]_D + 118 ± 4° (c = 0,7); λ_{max} 242 mμ; ε = 1,47 · 10⁴. — *21-Acetoxy-17-β-20-β-dioxy-3-11-diketo-Δ⁴-pregnen* (XXXIV), C₂₃H₃₂O₈, F. 169—174° (Aceton-Ae.) durch Acetylierung von I in Dioxan mit Essigsäureanhydrid/Pyridin; 87%. — *21-Acetoxy-17-β-oxy-3-11-20-triketo-Δ⁴-pregnen* (XXXVI); 21-Acetat von II, C₂₃H₃₀O₆, u. *Adrenosteron* (XXXV), C₁₉ · H₂₄O₃, durch Oxydation von XXXIV mit CrO₃/Eisessig u. chromatograph. Trennung. XXXV, F. 222—224° (Aceton-PAe. u. CH₃OH); [α]_D²⁵ + 281° (Aceton); λ_{max} 239 mμ; ε = 1,38 · 10⁴. XXXVI, F. 235—238° (Aceton-Ae., CH₃OH u. Aceton); [α]_D + 164 ± 4° (c = 0,5); λ_{max} 238 mμ; ε = 1,58 · 10⁴. (J. biol. Chemistry 162. 601—31. März 1946. Rahway, N. J., Merck and Co.)

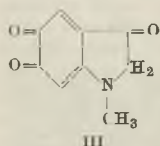


Martin Rubin, A. Kozlowski und M. R. Salmon, Diäthylstilböstrol und verwandte Verbindungen. Es wird eine Synth. von Diäthylstilböstrol u. dessen Monomethyläther auf folgendem Wege beschrieben:

Versuche: α -Butoxy- α -[*p*-methoxyphenyl]-essigsäurebutylester, C₁₇H₂₆O₄, Kp._{0,8} 160—180°, aus Anisaldehydcyanhydrin durch Alkoholyse mit *n*-Butanol in Ggw. von trockenem HCl. — α -Butoxy-*p*-methoxybenzylcyanid, C₁₃H₁₇O₂N, Kp._{0,2} 120—125°, entsteht bei Verwendung von H₂SO₄ statt HCl bei der Alkoholyse, farbloses Öl. — 4-Anisylhexanon-3, Kp._{1,0} 115—135°, aus vorst. Ester u. Äthyl-MgCl u. anschließender Pinakolinumlagerung in Ggw. von 30%ig. H₂SO₄; 70% (Ausbeute). Semicarbazon, F. 132°. — Diäthylstilböstrol dimethyläther (trans-Isomeres), F. 123—124°, aus vorst. Keton mit *p*-Chloranisol u. Na in sd. Pae. u. anschließender Wasserabsaltung 1 Std. mit KHSO₄ bei 180—215°. — Diäthylstilböstrol (I), F. 169—171°, u. Diäthylstilböstrol monomethyläther (II), C₁₈H₂₂O₂, F. 116—117°, aus vorst. Diäther durch Entmethylierung mit NaOH in sd. „Carbitol“, Trennung von I u. II auf Grund der verschied. Löslichkeit in Alkali. Derivv. von II: Acetat, C₂₁H₂₄O₃, F. 115,5—116,5°. Propionat, C₂₂H₂₆O₃, F. 76—77°. Butyrat, C₂₃H₂₈O₃, F. 64—65°. *p*-Brombenzoat, C₂₅H₂₆O₃Br, F. 131—131,5°. (J. Amer. chem. Soc. 67. 192—93. Febr. 1945. Belleville, N. J., Labor. of Wallace and Tiernan Co.)

F. FISCHER. 3750

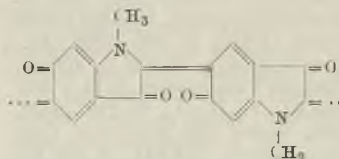
Georges N. Cohen, Untersuchungen über die Melanisierung. 1. Mitt. Über das erste Umwandlungsprodukt des Adrenochroms im Laufe der Melanisierung von Adrenalin. Das bei der Oxydation von Adrenalin (I) gebildete Adrenochrom (II) läßt sich mit Hydrosulfit zum farblosen *o*-Diphenol Leukoadrenochrom (IIa) red.; aus älteren oxydierten I-Lsgg. bildet sich aber bei dieser Red. eine gelbe Leukoverb.; Vf. zeigt, daß es sich dabei um die Leukoverb. (IV) des 5,6-Chinons des *N*-Methylindoxyls handelt; letzteres bezeichnet Vf. als Oxoadrenochrom (III). IV gibt nach Alkalisierung mit Diäthylamin mit Nitroprussidnatrium die von v. BITTO (1892) aufgefundenene typ. Färbung für Aldehyde u. Ketone, während IIa das nicht tut. Für die Umwandlung von II in III ist die Anwesenheit von O₂ erforderlich, dagegen kann sich III auch in N₂-Atmosphäre melanisieren. (Bull. Soc. Chim. biol. 28. 104—06. Jan./



März 1946. Inst. Pasteur, Labor. de Chim. biol.)

SPAETH. 3750

Georges N. Cohen, Untersuchungen über die Melanisierung. 2. Mitt. Über das Schicksal des Oxoadrenochroms im Laufe der Melanisierung von Adrenalin. Struktur der vom Adrenalin herrührenden Melanine. (1. vgl. vorst. Ref.) Oxoadrenochrom (I) (l. c.) besitzt eine reakt. CH₂-Gruppe in α -Stellung, die sich bei der Melaninbildg. entweder mit der CO-Gruppe in 6- (Indigostruktur) oder in 5-Stellung (Indirubinstruktur) kondensieren kann. Vf. hält letzteres für wahrscheinlicher, da die blutrote Farbe der Zwischenprodd. der Melaninbildg. aus Adrenochrom u. die Fluoreszenzspektren ihrer Reduktionsprodd. weit mehr Ähnlichkeit mit den entsprechenden Eigg. von Indirubin bzw. Leukoindirubin als von Indigo bzw. Leukoindigo aufweisen.



Für Melanin erscheint daher nebenst. Struktur wahrscheinlich, die in Übereinstimmung mit den bekannten Eigg. der Melanine steht. Ein künstliches Melanin bildet sich aus I u. Diacetyl, während das mit Adrenochrom nicht der Fall ist. (Bull. Soc. Chim. biol. 28. 107—10. Jan./März 1946.) SPAETH. 3750

George Bosworth Brown und Vincent du Vigneaud, Das Thioharnstoffanaloge von Desthiobiotin. Das Thioharnstoffanaloge des Desthiobiotins (I), 5-Methyl-2-thioimidazolidon-4-capronsäure (II) wurde aus ζ , η -Diaminopelargonsäureester (V) durch Erhitzen mit CS₂ dargestellt. Das synthet. Prod. stellt ein Gemisch der Diastereoisomeren dar; durch Fraktionierung der Morpholinsalze oder durch wiederholtes Umkristallisieren der freien Säuren konnte eines der opt.-inakt. Diastereoisomeren in reinem Zustand gewonnen werden. Das Isomergemisch zeigte eine Förderung des Wachstums von *S. cerevisiae*, die 0,1—0,2% der Wrkg. von I oder von Biotin (III) entsprach; das gereinigte Isomere hatte 0,06% der Wrkg. von I. Diese Wrkg. wird durch Avidin aufgehoben. I hemmt das Wachstum von *L. casei*; diese Hemmung wird durch III aufgehoben. Die antibiot. Wrkg. von II gegenüber *L. casei* beträgt 1,5—2% der Wrkg. von I. Synthet. I, das ein Gemisch von *dl*-Desthiobiotin u. *dl*-Desthioallobiotin darstellt, hat gegen *S. cerevisiae* 25% der wachstumsfördernden Wrkg. von I.

Versuche (FF. im MikroF.-App.): η -Oxopelargonsäureäthylester (IV), durch Alkylierung von Acetessigester mit ϵ -Bromcapronsäureäthylester, Verseifung mit kalter 5%ig.

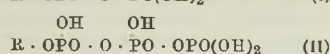
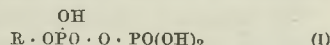
wss. NaOH, Ansäuern mit H₂SO₄, Erwärmen u. Ae.-Extraktion; Veresterung des Rohprod. mit A. (+ H₂SO₄), Dest. bei 113–115⁰/2 mm; 68% (Ausbeute). — 2,4-Dinitrophenylhydrazon, C₁₇H₂₄O₆N₄, aus 90%ig. A., F. 94–95⁰. — ζ-η-Diaminopelargon säureäthylester (V), durch Red. des Oximinoesters aus IV (F. 107–108⁰) nach DU VIGNEAUD u. a. (J. biol. Chemistry, 146. [1942.] 475). — 5-Methyl-2-thioimidazolidon-4-capronsäure (II), C₁₀H₁₈ · O₂N₂S, durch 8std. Erhitzen von 7 g V (über P₂O₅ getrocknet) in 25 cm³ CH₃OH mit 25 cm³ CS₂ auf 45–50⁰ unter Zugabe von 50 cm³ 50%ig. CH₃OH u. weiteres Erhitzen bis zur Beendigung der H₂S-Entw., Verseifung mit 5n NaOH bei Raumtemp. u. Ansäuern; aus 15%ig. CH₃OH, nach 8–10 maligem Umkrst. aus W. F. 147–148⁰. Morpholin-salz-(gemisch), C₁₄H₂₇O₃N₃S, aus Rohprod. (F. 115–128⁰) in CH₃OH + Morpholin u. Ae.-Zugabe, 3 maliges Umkrstallisieren aus A.-Essigester u. aus A., F. 126–128⁰. Freie Säure aus vorst. Salz + HCl, aus W., F. 147–148⁰. Desthiobiotin (I), C₁₀H₁₈O₃N₂, aus mit Na₂CO₃ verseiftem V u. COCl₂ bei 25⁰; aus W. bei 5⁰, F. 132–134⁰; 50% (J. biol. Chemistry 163. 761–66. Juni 1946.) K. F. MÜLLER. 3800

Kimiyo Miti und Saburo Hunabasi, *Pantothensäure*. 2. Mitt. *Eine Methode zur Synthese von dl-Äthylpantothenat*. (I. vgl. C. 1946. II. 61.) Ein Gemisch von 1,3 g dl-α-Oxy-β,β-dimethyl-γ-butyrolacton, 1 g Acrylsäureäthylester u. 2 cm³ 0,4 g NH₃ enthaltendem A. wurde 6 Std. bei 110⁰ im Einschlußrohr erhitzt. Das entstandene dl-Äthylpantothenat (I) wurde durch Molekulardest. (bei 10⁻³–10⁻⁴ mm, 115–120⁰) abdestilliert; Sirup, n_D¹⁷ 1,4770. I war in einer Dosis von 150–200 γ an Albinoratten voll wirksam. (Sci. Pap. Inst. phys. chem. Res. [Tokyo] 40. 1136–1139. 35. Juli 1943. Bull. Inst. phys. chem. Res. [Abstr.] 22. Nr. 7. Juli 1943. [Orig.: engl.]) K. F. MÜLLER. 3800

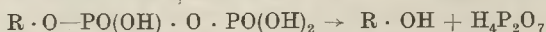
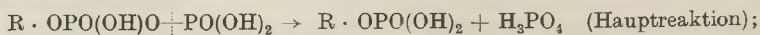
Roger Adams, Stanley J. Cristol, Arthur A. Anderson und Alfred A. Albert, *Die Struktur des Leucaenols*. 1. Mitt. *Leucaenol* (I), (C₄H₅O₂N)_x, F. 291⁰ (Zers.), aus den Samen von *Leucaena glauca*, besitzt eine nach VAN SLYKE reagierende NH₂-Gruppe, ist nach der positiven Ninhydrin-Rk. eine α-Aminosäure u. enthält nach der Farbreaktion mit FeCl₃ u. mit FOLINS-Reagens eine phenol. Hydroxylgruppe. Es bildet ein Monohydrochlorid, der Methylester ein Dihydrochlorid. Das UV-Absorptionsspektr. ähnelt dem von Oxy-pyridinderivaten. Durch Pyrolyse bei 220–250⁰ entsteht ein (vermutlich 2,5)-Dioxy-pyridin, das mit Mineralsäuren Salze bildet u. ein Diacetat gibt. Durch Kochen mit HBr oder HJ wird I nicht verändert. Als Struktur für I wird β-N-[3-Oxy-6-pyridon]-α-amino-propionsäure als die wahrscheinlichste angesehen.

Versuche (FF. korr.): *Leucaenol* (I), C₈H₁₀O₄N₂, F. 291⁰ (Zers.); aus den gemahlene Samen von *Leucaena glauca* durch Soxhlet-Extraktion mit 90% A. oder CH₃OH während 12 Std.; die alkoh. Lsg. wird von den Kristallen gleich nach Beendigung der Extraktion dekantiert, die Kristalle mit Aceton gewaschen u. aus W. kristallisiert. *Monohydrochlorid*, C₈H₁₁O₄N₂Cl, F. 174,5–175⁰ (Zers.). *Hydrobromid*, C₈H₁₁O₄N₂Br, F. 179,5⁰ (Zers.). *Hydrojodid*, C₈H₁₁O₄N₂J, F. 183–183,5⁰. *Methylesterdihydrochlorid*, C₉H₁₄O₄N₂Cl₂, F. 180–181⁰ (Zers.). Pyrolyse von I mit oder ohne Zn-Staub bei 220–250⁰/2 mm gab *Dioxy-pyridin*, C₅H₅O₂N, F. 242–244⁰; aus absol. A. (Kohle) hellgelbe Nadeln; *Hydrochlorid*, C₅H₆O₂NCl, aus A. u. Ae. gelbe Substanz, F. 177–179,5⁰ (Zers.); *Hydrobromid*, C₅H₆O₂NBr, F. 174,5–176,5⁰ (Zers.); *Hydrojodid*, F. 155,5⁰ (Zers.); *Diacetat*, C₉H₉O₄N, F. 139–140,5⁰; zers. sich an feuchter Luft rasch. Mit äther. CH₂N₂ gab I ein ätherl. Öl u. in wss. Suspension mit äther. CH₂N₂ eine wasserlösl., ätherunlösl. Verb., die ein hygroskop. Hydrochlorid bildet. (J. Amer. chem. Soc. 67. 89–92. Jan. 1945. Urbana, Ill., Univ., Noyes Chem. Labor.) NEZEL. 3950

J. Masson Gulland und E. O'Farrell Walsh, *Die Struktur von Adenosindi- und -triphosphat*. Die bisherigen experimentellen Beweise für die Konst. von Adenosindi- (I) u. -triphosphat (II) lassen noch einige Zweifel über die genaue Stellung der säurelabilen Phosphorylgruppen. Es wurde deshalb die Einw. von kaltem wss. Alkali u. der Phosphatasen aus RUSSEL'S Viperngiftstoff (III) auf I u. II untersucht. Die Diskussion der Ergebnisse führte zur Bestätigung der LOHMANN'schen Formeln für I u. II (R = Adenosinrest). 24std. Einw. von übersättigter nNaOH bei 20⁰ auf II macht anorgan. Pyrophosphat, aber kein anorgan. Orthophosphat, frei; unter gleichen Bedingungen erhält man aus I die Hälfte des Gesamt-P als anorgan. Orthophosphat. III ent-phosphoryliert II sehr schnell, aber die Reaktionsgeschwindigkeit nimmt ab u. die Rk. kommt zum Stillstand, wenn 20% des Gesamt-P als anorgan. Phosphat abgespalten sind. Die Best. des durch 7minütiges Erhitzen mit nHCl auf 100⁰ „leicht hydrolysierbaren P“ von II zeigt, daß der größte Teil des abgespaltenen Phosphats aus dem „schwer hydrolysierbaren Teil“ stammt. Läßt man jedoch III auf II, das vorher der kalten Alkalihydrolyse unterworfen wurde, einwirken, so wird weniger Phosphat frei gemacht, obwohl die



Versuchsbedingungen vergleichbar sind; daraus folgt, daß das durch die III-Wrkg. oder die Alkalibehandlung freigewordene anorgan. Pyrophosphat die 5-Nucleotidase aus dem Viperngiftstoff hemmt. Ist die III-Konz. im Vgl. zur anwesenden Pyrophosphatmenge genügend groß, so wird II schnell angegriffen u. der gesamte „schwer hydrolysierbare P“ wird als anorgan. Phosphat abgespalten. — III entphosphoryliert I schnell, aber nicht vollständig; der „schwer hydrolysierbare P“ u. der „leicht hydrolysierbare P“ werden mit etwa gleicher Geschwindigkeit in anorgan. Phosphat übergeführt. Während des Vers. entsteht auch etwas anorgan. Pyrophosphat. Durch kalte Alkalihydrolyse wird die Hälfte des I-P als Phosphat in Freiheit gesetzt; anorgan. Pyrophosphat wird unter gleichen Bedingungen wenig angegriffen. Läßt man III auf I, das vorher der kalten Alkalihydrolyse unterworfen wurde, einwirken, so wird das übrigbleibende organ. Phosphat rasch u. vollständig durch die 5-Nucleotidase in anorgan. P übergeführt. Unter Zugrundelegung der LOHMANNschen Formel für I erfolgt dessen Hydrolyse durch III auf 2 Wegen:



(J. chem. Soc. [London] 1945. 169—72. Jan./April. Nottingham, Univ. Coll.)

K. F. MÜLLER. 3950

D₃. Makromolekulare Chemie.

Turner Alfrey, Frank R. Mayo und Frederick T. Wall, *Symbole für die Mischpolymerisation*. Vf. schlagen vor, für die relativen Reaktionsfähigkeiten für die Mischpolymerisation von 2 Monomeren die Bezeichnungen $r_1 = k_{11}/k_{12}$ u. $r_2 = k_{22}/k_{21}$ zu verwenden. Bei Anwesenheit von mehr als 2 Komponenten beziehen sich r_{12} u. r_{21} auf die Mischpolymerisation zwischen Komponente 1 u. 2, entsprechend r_{13} u. r_{31} zwischen Komponente 1 u. 3 usw. (J. Polymer Sci. 1. 581. Dez. 1946.)

FUCHS. 4000

R. F. Boyer, *Molekulargewichtsverteilung hochpolymerer Substanzen in graphischer Darstellung*. Die maximalen Molekulargewichtsverteilungen für hochpolymere Substanzen lassen sich bei Verwendung von speziellem Koordinatenpapier, dessen Herst. beschrieben wird, graph. als gerade Linien darstellen. Dieses Hilfsmittel basiert auf einer theoret. Gleichung mit 2 Parametern, die SCHULZ aus statist. Überlegungen zum Mechanismus der Vinyl-Polymerisation für die Molekulargewichtsverteilung abgeleitet hat. Eine exakte Gerade wird allerdings in keinem Falle erreicht. Bei den Vinylpolymeren wird die Abweichung von der Geraden der gleichzeitigen Wrkg. mehrerer kinet. Mechanismen bei der Polymerisation u./oder mangelhafter Fraktionierungstechnik zugeschrieben. Verschied. mathemat. Kriterien, die auf die Molekulargewichtsverteilung schließen lassen, finden Anwendung, auch wird im allg. die Anwendung solcher graph. Methoden auf eine unsymm. Häufigkeitsverteilung berührt. — 51 Literaturstellen. (Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. 13. 342—48. Juni 1946. Midland, Mich., The Dow Chem. Comp., Phys. Res. Labor.)

H. LORENZ. 4000

Seymour Singer, *Molekulargewichtsmittelwerte, erhalten aus Messung der Sedimentationsgeschwindigkeit und der Diffusion*. An Hand einfacher theoret. Betrachtungen wird gezeigt, daß bei der Best. des mittleren Mol.-Gew. M einer hochpolymeren Substanz auf Grund von Messungen mit der Geschwindigkeitszentrifuge in Verb. mit Diffusionsmessungen Mittelwerte erhalten werden, die von dem hydrodynam. Charakter der gelösten Moll. abhängen. Vf. unterscheidet 9 verschied. Mittelwerte für M. Die Werte liegen im allg. zwischen dem Zahlen- u. Gewichtsmittel. Je kompakter das Mol., um so höher M. Auch die aus Viscositätsmessungen erhaltenen M-Werte hängen von der Moll.-Gestalt in der Lsg. ab; sie liegen in der Nähe der Gewichtsmittel. (J. Polymer Sci. 1. 445—54. Dez. 1946. Brooklyn, N. Y., Polytechn. Inst., Dep. of Chem.)

FUCHS. 4000

B. Jirgensons, *Abhängigkeit der Solvation von der Teilchengestalt*. Vf. gibt einen allg. Überblick über den Zusammenhang zwischen der Solvation einerseits u. der Größe u. Gestalt des solvatisierten Makromol. andererseits. Substanzen mit schwacher Solvationsneigung werden als lyophob u. solche mit starker Solvationsneigung als lyophil bezeichnet. Vf. unterscheidet zwischen der chem. u. der physikal. Solvation. Bei der ersteren liegt eine sehr feste Solvathülle vor, ohne daß, wie bei der physikal. Solvation, ein Austausch zwischen den solvatisierenden Moll. u. den Moll. des Dispersionsmediums stattfindet. Die chem. Solvation ist im allg. gering. Kompakte Sphärokolloide (z. B. Quarzpulver, Metallsole u. a.) werden um so stärker solvatisiert, je kleiner die Teilchen. Ferner ist die Solvation bei lockeren Sphärokolloiden (z. B. Glykogen, Albumin) größer als bei kompakten. Stark geknäuelte Makromoll. zeigen eine geringere Solvation als gestreckte; gleichzeitig steigt die Viscosität an. Aber trotz der größeren Solvation der

gestreckten Makromoll. gehen diese schwerer in Lsg. als geknäuelte, da bei ersteren die Wechselwrg. der Mol.-Ketten unter sich stärker ist (vgl. z. B. den Unterschied der Löslichkeit von Glykogen u. Cellulose). Schließlich wird noch auf die Stabilität von lyophilen Solen, speziell von Proteinen, eingegangen; sie hängt weniger von der Solvatation, als vielmehr von der Anwesenheit bestimmter charakterist. Gruppen an der Oberfläche der Teilchen ab (Anwesenheit von $-\text{COO}^-$ u. $-\text{NH}_3^+$ -Ionen). Die Stabilität ist am geringsten, wenn die Zahl der positiven u. negativen Ionen gleich groß ist; daher Ausfällen von Proteinen am isoelekt. Punkt. (J. Polymer Sci. 1. 475—83. Dez. 1946.) FUCHS. 4000

Paul Doty und Helen S. Zable, *Bestimmung der wechselseitigen Einwirkung Polymeres-Flüssigkeit durch Quellungsmessungen*. Inhaltlich ident. mit der C. 1946. I. 1874 referierten Arbeit. (J. Polymer Sci. 1. 90—101. März 1946. Brooklyn, N. Y., Polytechnic Inst., Dep. of Chem.) GOTTFRIED. 4000

D. D. Eley, *Theorie des Walzens von plastischem Material*. 1. Mitt. *Berechnung des Walzdruckes*. Theoret. Betrachtungen über die beim Walzen von hochpolymeren Substanzen auftretenden Vorgänge. Die mit dem Walzen verbundenen Deformationen werden als ein irreversibles viscoses Fließen angesehen. Die Berechnung des Walzdruckes p ergibt, daß p in Abhängigkeit von dem Berührungswinkel zwischen den Walzen u. dem Material durch ein Maximum geht. Bei Zugrundelegung einer Viscosität von $3 \cdot 10^7$ Poisen berechnet sich der mittlere Druck p zu etwa 350 at ($p_{\text{max}} = 1000$ at); p ist etwa doppelt so groß wie der experimentell gefundene (Material nicht genannt). (J. Polymer Sci. 1. 529—34. Dez. 1946. Cambridge, Univ., Coll. Sci. Dep.) FUCHS. 4000

D. D. Eley, *Theorie des Walzens von plastischem Material*. 2. Mitt. *Thermische Effekte*. (1. vgl. vorst. Ref.) Beim Walzen von plast. Material wird Wärme frei. Die Kenntnis der maximal auftretenden Temp. ist sowohl wichtig zur Berechnung des Walzdruckes als auch zur Beurteilung, ob beim Walzen gegebenenfalls therm. Zerss. stattfinden können. Vf. stellt daher für ein vereinfachtes Modell entsprechende Berechnungen an u. findet, daß t_{max} berechnet werden kann, wenn die mittlere Temp. t der entstehenden Folie bekannt ist. Die Rechnung wird für 2 Fälle numer. durchgeführt u. die Temperaturverteilung quer zur Foliendicke bestimmt. Die Temp. geht in der Mitte der Folie durch ein flaches Maximum. Z. B. berechnet sich für $t = 161^\circ$ t_{max} zu 185° , während die Temp. auf den Oberflächen der Folie zu 27° angenommen wurde. Vf. nimmt an, daß die l. c. ausgeführten Berechnungen des Walzdruckes von diesen therm. Effekten nicht beeinflusst werden. (J. Polymer Sci. 1. 535—39. Dez. 1946.) FUCHS. 4000

W. P. Hohenstein und H. Mark, *Suspensions- und Emulsionspolymerisation von Olefinen und Diölefinen*. 1. Mitt. Nach einer Literaturübersicht geben Vf. eigene Unterr. an über die Abhängigkeit der Anfangsgeschwindigkeit der Suspensions- u. Emulsionspolymerisation (Styrol, Methacrylsäuremethylester, Vinylacetat, Acrylnitril) von der Katalysatorkonz., Temp. bzw. Seifenkonz., über den Effekt von wasserlös. Aktivatoren (NaHSO_3), über den Einfl. der Größe der Monomerentropfen auf die Anfangsgeschwindigkeit des Monomerenverbrauchs u. über Nebenrkk. bei hohen Polymerisationsumsätzen. — 59 Literaturangaben. (J. Polymer Sci. 1. 127—45. März 1946. Brooklyn, N. Y., Polytechn. Inst., Polymer Res. Inst.) SCHÄFF. 4010

J. H. Baxendale, M. G. Evans und J. K. Kilham, *Polymerisation von Methacrylsäuremethylester in wäßrigen Emulsionen*. Kinetik u. Mechanismus der Emulsionspolymerisation von Methacrylsäuremethylester werden untersucht. Die Anfangsgeschwindigkeit der Polymerisation in Emulsion ist unabhängig von der Konz. des ungelösten Monomeren, die Startreaktion erfolgt in der wss. Phase. Das Monomere verschwindet schneller aus der Emulsion als es polymerisiert, da es sich in dem gebildeten Polymeren löst. Es entstehen stark geschwollene Micellen an akt. polymeren Ketten, toten Polymeren u. Monomeren. Durch diese Micellbildg. ist das Wachstum der Ketten beschleunigt. Der Kettenabbruch ist stark vermindert wegen der hohen Viscosität dieser Mischungen. Bei den Verss. wurden Cetyltrimethylammoniumbromid als Emulgator u. H_2O_2 - FeSO_4 als Initiator verwendet. Sie wurden mit wechselnden Mengen Methacrylsäuremethylester u. bei einer Emulgatorkonz. von 1% u. 3% ausgeführt. — Kinet. Auswertung der Versuchsergebnisse in mehreren graph. Darstellungen. (J. Polymer Sci. 1. 466—74. Dez. 1946. Leeds, Univ., Abt. für anorgan. u. physikal. Chemie.) NIESWANDT. 4010

J. H. Baxendale, S. Bywater und M. G. Evans, *Beziehung zwischen Molekulargewicht und Intrinsicviscosität von Polymethylmethacrylat*. In Fortführung der C. 1948. I. 25 beschriebenen Verss. wurde Polymethylmethacrylat (I) durch Fällen in ca. 20 Fraktionen zerlegt; von den Fraktionen wurden in Bzl.-Lsg. der osmot. Polymerisationsgrad P u. die Intrinsicviscosität $[\eta]_1$, je bei 25° , bestimmt. Die Fraktionierung erfolgte entweder durch Fällen der Lsg. von I in Aceton (0,5%ig. Lsg.) mit einem W.-Aceton-Gemisch

(1 : 1) bei konstanter Temp. oder durch stufenweises Abkühlen einer Lsg. von I in einem W.-Aceton-Gemisch (Temp.-Bereich 35—0°); beide Methoden lieferten übereinstimmende Werte. Die Ergebnisse lassen sich darstellen durch $P = 2,81 \cdot 10^3 [\eta]_1^{1,32}$ (P-Bereich 560 bis 9800). Messungen von $[\eta]$ in Chlf. bei 20° ($= [\eta]_2$) ergeben die Beziehung $\log [\eta]_1 = -0,142 + 0,952 \log [\eta]_2$, woraus folgt $P = 1,81 \cdot 10^3 [\eta]_2^{1,22}$. Darst. von I: Wss. Lsg. von 10^{-3} Mol/Liter $H_2SO_4 + 10^{-4}$ Mol/Liter $FeSO_4 + 1\%$ Cetyltrimethylammoniumbromid + 0,175 Mol Methacrylsäuremethylester, Zugabe von H_2O_2 bei 25°, bis die Lsg. 10^{-4} Mol H_2O_2 /Liter enthielt, nach 90%ig. Umsatz Abstoppen der Rk. durch Einleiten von O_2 , Waschen des Prod. mit heißem Wasser. (J. Polymer Sci. 1. 237—44. Aug. 1946. Leeds, Univ.) FUCHS. 4010

J. W. Breitenbach und H. P. Frank, *Über Quellungs-gleichgewichte von Polystyrol in binären Flüssigkeitsgemischen*. An Polystyrol (I) u. mit 0,9—1,5% p-Divinylbenzol vernetztem I wurde die Quellung in verschied. Lösungsm.-Fällungsmittel-Gemischen untersucht. Dabei wurde die im Gleichgewichtszustand von den Polymeren aufgenommene Flüssigkeitsmenge u. deren Zus. bestimmt. Die Ergebnisse werden graph. aufgetragen u. kurz erörtert. Eine spezif. bevorzugte Aufnahme des Lösungsm. durch I scheint eine viel geringere Rolle zu spielen als bisher angenommen wurde. (S.-B. Akad. Wiss. Wien, math.-naturwiss. kl., Abt. IIB 155. 282—86. 1946. Wien, Univ., I. Chem. Labor.)

SCHÄFF. 4010

Köhe Hosino, *Untersuchungen an synthetischen Polyamiden*. 3. Mitt. *Synthese von Polyamiden*. (2. vgl. Bull. chem. Soc. Japan 18. [1943.] 105.) Beschrieben werden Darst. u. Eig. von trans-1.4-Diaminocyclohexan u. 5.5-Dimethyl-1.3-diaminocyclohexan sowie der aus diesen Verb. mit Adipinsäure erhaltenen Polyamide, ferner die Mischpolymerisation von ω -Caprolactam mit Hexamethyldiamin u. Adipinsäure. (Bull. chem. Soc. Japan 19. 153—58. Sept. 1944. [Orig. engl.]

SCHEIFELE. 4010

Köhe Hosino, *Untersuchungen an synthetischen Polyamiden*. 4. Mitt. *Lösungsviscosität*. (3. vgl. vorst. Ref.) Untersucht werden die Beziehungen zwischen mittlerem Mol.-Gew. u. Lösungsviscosität von Polyhexamethylenadipamid (I) sowie die Depolymerisations-Rk. von Polycapramid (II). Resultate: Die Viscositäten von I u. II in m-Kresol werden nach der Gleichung von FIKENTSCHER u. der STAUDINGER-Gleichung behandelt. Intrinsicviscosität u. mittleres Mol.-Gew. werden nach der Theorie von FLORY u. der Gefrierpunktsdepression in Phenol in Beziehung gesetzt. Die Depolymerisationsgeschwindigkeit wird unter der Annahme diskutiert, daß die Geschwindigkeit der Bindungsaufspaltung proportional der Zahl der ungespaltenen Bindungen ist. (Bull. chem. Soc. Japan 19. 158—70. Sept. 1944. [Orig. engl.] Res. Dept., Tōyō Rayon Kaisya, Otu, Japan.)

SCHEIFELE. 4010

C. S. Marvel, W. J. Bailey und G. E. Inskoop, *Die mit Natrium aktivierte Mischpolymerisation von 1.3-Butadien und Styrol*. (Vgl. C. 1948. I. 1360.) Vff. untersuchten die Polymerisation von Butadien-(1.3) (I) u. die Mischpolymerisation von I u. Styrol (II) (75/25 Gew.-Teile) bei 30 bzw. 50° in Ggw. von feinverteiltem Na als Katalysator. Dieses Mischpolymerisat zeigt gegenüber dem I/II-Emulsionsmischpolymerisat Typ GR-S folgende Unterschiede: die I/II-Zus. bleibt während der Polymerisation prakt. konstant; die Mol.-Gew.-Verteilung ist relativ schmal (30°-Na-Polymerisat ähnlich Naturkautschuk); die Viscositätszahl liegt höher (2,5—7,5); das Na-Mischpolymerisat ist sogar bei einem Umsatz bis 100% in Bzl. vollkommen lösl. (kein Gelgehalt); es zeigt in Ggw. von üblichen Kautschukalterungsschutzmitteln bessere Alterungseigg.; der Geh. an Vinylseitenketten ist höher, d. h. der Anteil der 1.2-Addition von I ist größer (GR-S ca. 19,2%, 30°-Na-Mischpolymerisat ca. 29,2% (bei 50°: 40%)). Der Einfl. der Polymerisationstemp., der Art der Zugabe der Monomerenmischung zum Katalysator, der Größe der Na-Teilchen u. der möglichen Verunreinigungen des I auf die Polymerisation wurde untersucht. Diese Meth. wurde auf die Mischpolymerisation von I u. m-Methylstyrol bei 30° zur Herst. benzollösl. Prod. mit niedrigem Mol.-Gew. (Viscositätszahl 1,5) übertragen. Andere II-Deriv. (1-Cyanbutadien, 2-Vinyl-5-äthylpyridin, 2.5-Dichlorstyrol, p-Dimethylaminostyrol, p-Methoxystyrol) ergaben keine charakterist. Mischpolymerisate. p-Acetoxystyrol u. m-Nitrostyrol inhibierten die Mischpolymerisation mit I. (J. Polymer Sci. 1. 275—88. Aug. 1946. Urbana, Ill., Univ., Noyes Chem. Labor.)

SCHÄFF. 4030

Werner Kuhn, *Abhängigkeit der mittleren Querdimensionen zu den Längsdimensionen von statistisch geknäuelten Kettenmolekülen*. Ausgehend von den von KUHN u. GRÜN (vgl. C. 1943. I. 1758 u. 1946. I. 2401) abgeleiteten Beziehung für die Orientierungsverteilung der statist. Kettenelemente eines geknäuelten Makromol., dessen Längsabmessung h_1 beträgt, wird gezeigt, daß die zu h_1 senkrechte mittlere Abmessung des Knäuels im gelösten oder festen Zustand des Polymerisates unabhängig von h_1 ist, falls h_1 klein gegen die Länge der gestreckten Mol.-Kette. Bei einer mit einer Orientierung von h_1

verbundenen Deformation des Polymerisates erfolgt eine Kontraktion des Knäuels, was thermodynam. in einem zusätzlichen Beitrag zur Entropieänderung zum Ausdruck kommt. Die erhaltenen Ergebnisse werden speziell auf die Deformation von *vulkanisiertem Gummi* angewandt. (J. Polymer Sci. 1. 380—88. Okt. 1946. Basel, Univ., Inst. of Physical Chem.) FUCHS. 4030

J. J. Hermans, *Sedimentation und Diffusion von Cellulosemolekülen*. Es wird gezeigt, daß die Sedimentations- u. Diffusionskonstanten der Cellulose bei unendlicher Verdünnung auf der Basis von verknäulten Moll. berechnet werden können. Die mathemat. Ableitungen sowie die Berechnungen werden beschrieben. (J. Polymer Sci. 1. 233—36. Aug. 1946. Arnhem, Netherlands, Algemeene Kunstzidje Unie and Affiliated Comp.) H. G. FRÖHLICH. 4050

Thomas S. Gardner, *β -Aminoäthoxy- und β -Cyanäthoxycelluloseacetat*. Es werden gemischte Celluloseacetatäther, die N-Gruppen enthalten, u. die Eigg. der daraus erhaltenen u. mit Xylenbrillantblau angefärbten Filme beschrieben. β -Aminoäthoxy-celluloseacetat wird aus Cellulosediacetat bzw. Cellulosepropionat mittels Äthylenimin $\text{Cell-OH-CH}_2\text{-CH}_2 \rightarrow \text{Cell-O-CH}_2\text{-CH}_2\text{NH}_2$, u. β -Cyanäthoxycelluloseacetat

aus Celluloseacetat mittels Acrylnitril in Ggw. von W. u. NaOH hergestellt. Die Löslichkeit der hergestellten Äthercellulosen ist geringer als die der bekannten Celluloseester bzw. -äther. (J. Polymer Sci. 1. 289—92. Aug. 1946. Kingsport, Tenn., Tennessee Eastman Corp.) H. G. FRÖHLICH. 4050

Arnold M. Sookne und Milton Harris, *Polymolekularität und mechanische Eigenschaften von Celluloseacetat*. Die Reißfestigkeit, Bruchdehnung u. Biegefestigkeit von Filmen aus Celluloseacetatfraktionen u. ihren Mischungen wurde ermittelt. Der Zusammenhang zwischen den mechan. Eigg. einer Mischung u. den Mol.-Gew. ihrer Komponenten läßt sich durch die KRAEMERSche Beziehung Eigg. der Mischung = $\sum w_i P_i / \sum w_i$ ausdrücken, wobei w_i = Mol.-Gew. der Komponente i mit den mechan. Eigg. P_i ist. (Ind. Engng. Chem., ind. Edit. 37. 478—82. Mai 1945. Washington, D. C., Nat. Bureau of Standards.) A. v. KÖNIG. 4050

Arnold M. Sookne und Milton Harris, *Celluloseacetatfraktionen. Intrinsivviscosität und osmotisches Molekulargewicht*. Von Fraktionen aus Celluloseacetat mit Mol.-Gew. bis zu 130000 wurden die Viscosität in Acetonlsg. u. das osmot. bestimmte Mol.-Gew. miteinander verglichen. Es wurde Übereinstimmung mit der Formel von STAUDINGER u. den Ergebnissen von KRAEMER festgestellt, wonach das Durchschnittsmol.-Gew. proportional der Viscosität der Acetonlsg. ist. Eine gute Übereinstimmung wurde zwischen dem aus den einzelnen Fraktionen u. ihren Mol.-Gew. berechneten Durchschnittsmol.-Gew. des Ausgangsmaterials u. dem beobachteten Durchschnittsmol.-Gew. gefunden. (Ind. Engng. Chem., ind. Edit. 37. 475—77. Mai 1945. Washington, D. C., Nat. Bureau of Standards.) A. v. KÖNIG. 4050

Koichi Sato, *Chromatische Suspensionen von löslicher Stärke in Benzol*. Die chromat. Dispersion an Suspensionen von Glaspulver in Bzl.-A.-Gemischen wurde untersucht. Hierbei wurde eine einfache Abhängigkeit des Brechungsindex von der Wellenlänge beobachtet. Bei Suspensionen von Stärke in Bzl.-CS₂-Gemischen wurde diese Abhängigkeit nicht beobachtet, was nach Ansicht des Vf. auf die Quellung der Stärke im Lösungsm. zurückzuführen ist. Stärke, die W. aufgesaugt hatte, zeigte auch in reinem Bzl. eine chromat. Dispersion. (Bull. chem. Soc. Japan 17. 31—38. Jan. 1942. [Orig.: dtsh.] Itabashiku, Tokyo, Musashi Hochschule, Nedzu Chem. Labor.) KLAFFKE. 4050

Werner G. Jaffe, *Eine einfache Methode zur ungefähren Bestimmung des isoelektrischen Punktes von löslichen Proteinen*. Da Kationenseifen (Invertseifen) (I) anion. geladene Eiweißkörper fällen, kann der isoelekt. Punkt von Proteinen (II) auf folgende Weise bestimmt werden: Zu 2 cm³ einer Reihe von Pufferlsg., deren p_H um jeweils 0,2 verschieden ist, werden 5 Tropfen einer 0,1%ig. Lsg. einer I, z. B. Alkyldimethylbenzylammoniumchlorid-Lsg., u. die zu bestimmende II-Lsg. zugegeben (Endkonz. an II ca. 10 mg/cm³). Das Röhrchen mit dem niedrigsten p_H, in dem noch eine Fällung eintritt, zeigt den isoelekt. Punkt an. (J. biol. Chemistry 148. 185—86. April 1943. Caracas-Los Rosales, Venezuela, Biochemic. Inst., Dep. of Chem.) V. PECHMANN. 4070

R. L. Wormell und M. A. G. Kaye, *Die Reaktionen zwischen Proteinen und Formaldehyd*. Es wird allg. angenommen, daß bei der „Härtung“ von Proteinen mit CH₂O (I) eine Rk. mit den ϵ -Aminogruppen der Lysinreste eintritt. Aber auch Arginin u. Histidin reagieren unter bestimmten Bedingungen mit I. Ferner kommen für die Bindung von I die endständigen α -Aminogruppen sowie Säureamidgruppen in Frage. Die Rk. von Säurecasein (II; 1,6% Säureamid-N) u. Desamidocasein (III; aus II durch Einw. von 1%ig. NaOH-Lsg. in 16 Std. bei 40° u. Wiederholung bei 45° in 40 Std. dargestellt; Säure-

amid-N: 0,17%) mit I (4% in wss. gesätt. Na₂SO₄-Lsg.) wurde in Abhängigkeit von p_H u. Zeit (bis 168 Std.) bei 35° untersucht. Ferner wurde der zeitliche Verlauf der I-Bindung durch II u. III aus einer Lsg. von 70 g HCl u. 40 g I in 1 Liter mit CaCl₂ gesätt. W. geprüft. Weitere Verss. wurden an teilweise desaminiertem Casein, Edestin, Sojabohnenprotein, Zein (beide unbehandelt wie desamidiert) durchgeführt. In allen Präpp. wurde der gebundene I bei neutraler sowie saurer Härtung bestimmt u. die Differenz beider Werte bes. diskutiert. Die I-Bindung der Proteine im neutralen p_H-Gebiet wird auf die Rk. mit Lysinresten u. endständigen Aminogruppen, die Bindung aus saurer Salzlsg. auf eine Rk. mit den Säureamidgruppen zurückgeführt. — Eingehende theoret. Betrachtungen s. Original. (J. Soc. chem. Ind., Trans. and Commun. 64. 75—80. März 1945. Coventry, Courtaulds Ltd.) ZAHN. 4070

J. Masson Gulland und E. O'Farrell Walsh, *Die Konstitution der Heferibonucleinsäure*. 9. Mitt. *Die alkalilabilen Glieder*. (8. vgl. FLETCHER u. Mitarbeiter, C. 1945. I. 555.) Es werden Beweise dafür erbracht, daß *Heferibonucleinsäure* (I) keine Phosphodiestergruppen enthält, welche an das Hydroxyl am C₍₅₎-Atom des Zuckers gebunden sind. Die Annahme, daß die beobachtete Freimachung von anorgan. Phosphat durch Russels Viperngiftstoff (II) (vgl. C. 1946. II. 233) als Resultat der gemeinsamen Wrkg. von deren Phosphodiesterase u. deren hochspezif. 5-Nucleotidase auf solche Gruppen aufzufassen ist, kann nicht aufrechterhalten werden. Die Erklärung für die Entphosphorylierung wurde durch eine Kombination der Ergebnisse gegeben, die bei der Spaltung von Phosphomonoestern durch eine langsame Enzymwrkg. u. durch die Alkalihydrolyse erhalten wurden. Die Enzymverss. zeigen das Vorhandensein von alkalilabilen Estergruppen in der I, auf deren Existenz bisher auf Grund der alkal. Spaltung von I zu Nucleotiden geschlossen wurde. Der Sitz der labilen Gruppen in der I wird diskutiert; es wird angenommen, daß diese am C₍₂₎-Atom des Zuckers sitzen. Während des ersten, schnell verlaufenden Stadiums der enzymat. Entphosphorylierung stammt das freiwerdende Phosphat aus den Purinnucleotiden. Anschließend werden sowohl Purin- als auch Pyrimidinnucleotidphosphat in Freiheit gesetzt, u. zwar letzteres schneller als das erstere. II macht 25% des Gesamtphosphats aus I mit relativ großer Geschwindigkeit frei; dann nimmt die Geschwindigkeit ab u. die Entphosphorylierung kommt zum Stillstand, wenn 50—55% des Gesamtphosphats in anorgan. Phosphat übergeführt sind. Gibt man so viel NaOH zu den Einwirkungsprodd. von II auf gereinigte I, daß eine 1%ig. NaOH-Lsg. entsteht, so wird zusätzlich in dem durch die Enzymwrkg. freigewordenen Phosphat weiteres anorgan. Phosphat abgespalten. Dieses entsteht nicht durch weitere II-Einw., da diese Abspaltung auch in Ggw. von die II-Wrkg. hemmenden CN-Ionen stattfindet. Da durch 1%ig. kalte NaOH aus I in Kontrollverss. kein anorgan. Phosphat abgespalten wird, folgt, daß die alkalilabilen Phosphoester während der II-Einw. auf I entstehen, sich im ersten Stadium der II-Wrkg. anhäufen u. im alkal. Medium weiter hydrolysiert werden. (J. chem. Soc. [London] 1945. 172—75. Jan./April. Nottingham, University Coll.) K. F. MÜLLER. 4090

E. Biologische Chemie. Physiologie. Medizin.

E₁. Allgemeine Biologie und Biochemie.

Pol Gérard, *Beitrag der Histochemie zur Kenntnis der cellulären Nucleoproteide*. Beschreibung der FEULGEN-Rk. zur spezif. Darst. der *Thymonucleinsäure* (I), deren ausschließlicher Sitz der Kern ist (mit Ausnahme der Nucleolen) u. die während der Zellteilung in den Chromosomen lokalisiert ist. Mit Hilfe der Meth. nach CASPERSON lassen sich die Nucleinsäuren, Globuline u. Histone unterscheiden, die im UV-Licht einen charakterist. Absorptionsstreifen haben. Zur Unterscheidung von I u. Ribonucleinsäure eignet sich besser die Meth. nach BRACHET. Mit *Methylgrün* wird eine selektive Färbung des Chromatins im Kern erzielt, in Übereinstimmung mit der FEULGEN-Reaktion. (Bull. Cl. Sci., Acad. roy. Belgique [5] 30. 882—94. 1943. Brüssel.) HOHENADEL. 4150

Sidney F. Velick, *Die Chemie von Cysticercus fasciolaris*. 3. Mitt. *Die Zusammensetzung des acetonlöslichen Fettes von transplantierten Rattentumoren, ausgelöst durch Cysticercus fasciolaris*. Die in der Leber von Ratten durch *Taenia taeniaformis* hervorgerufenen Tumoren werden auf andere Ratten transplantiert u. nach entsprechender Entw. (etwa 50 g) auf Art u. Zus. des Tumorgewebefettes untersucht. Es wird nach Verseifung über die Blei- bzw. Lithiumsalze u. anschließender fraktionierter Dest. der Methyl ester im Vakuum in Fraktionen zerlegt, deren analyt. Kennzeichnung in üblicher Weise erfolgt. Das acetonlös. Fett enthält die üblichen Glyceride, relativ viel *freie Fettsäuren* u. 28,8% Unverseifbares, hauptsächlich *Cholesterin*. Neben den üblichen Fettsäuren treten in größeren Beträgen *Linol-* u. mehrfach ungesätt. Vertreter aus den Reihen C₂₀ u. C₂₂ auf. Ähnliche Verhältnisse werden bei den Leberfetten von Rind, Schwein u. Schaf sowie bei

Ratten mit Lebertrandiät gefunden. Es wird festgestellt, daß die Cysticercus-Rattentumoren keine bösartige Umblgd. der funktionellen Leberzellen hinsichtlich der Fettblgd. hervorrufen, u. daß deshalb aus der Beschaffenheit der Leberglyceride symptomat. Folgerungen nicht gezogen werden können. (J. biol. Chemistry 159. 711—23. Aug. 1945. New Haven, Yale Univ., Dep. of Chemistry.)

TÄUFEL. 4160

Howard H. Beard, *Die Wirkung parenteraler Injektionen synthetischer Aminosäuren auf Entstehung Wachstum und Verschwinden des Emge-Sarkoms bei Ratten*. Jungen Ratten mit EMGE-Sarkomen wurden täglich 3 ccm einer Lsg. von Aminosäuren (I) parenteral injiziert. Die Lsg. enthielt in 6 Litern: 15 g *d*-Arginin-HCl, 3,6 g *d*-Histidin-HCl, 15 g *d*-Glutaminsäure, 6 g *dl*-Phenylalanin, 18 g *dl*-Alanin, 6 g *l*-Leucin, 14 g *dl*-Valin, 15 g *l*-Cystin, 3 g *l*-Prolin, 3 g *l*-Oxyprolin, u. war mit NaOH u. HCl auf pH 7 gebracht. Bei 139 Kontrollratten verschwand der Tumor nur in einem Falle spontan. Wurde mit den Injektionen am Tage der Transplantation des Sarkoms begonnen, so verschwanden die gebildeten Tumoren in 60—80% der Fälle vollständig. Bei peroraler Aufnahme der I, beginnend 2 Wochen nach Transplantation, zeigten 69% der Tiere ein Verschwinden des Tumors. Bei manchen Sarkomen blieb das Wachstum noch 3—4 Wochen nach dem Aufhören der I-Behandlung unterbunden u. begann darauf wieder. Bei erneuter Transplantation der einmal genesenen Tiere erfolgte nur in 21% der Fälle ein Anwachsen, u. 75% dieser Tumoren verschwanden allmählich ohne I-Behandlung. Die I-Therapie scheint also eine langdauernde Wrkg. haben zu können. Auch bei älteren, mit Tumoren behafteten Ratten werden Heilungsergebnisse nach parenteraler oder peroraler Zufuhr von I erzielt, wenn auch in geringerem Prozentsatz. (Arch. Biochemistry 1. 177—86. 1943. New Orleans, La., Univ., Dep. of Biochem.)

ERKLEBEN. 4160

Alexander Lipshütz, Rigoberto Iglesias und Luis Vargas jun., *Im Uterus und außerhalb des Uterus lokalisierte Fibroide, hervorgerufen beim Meerschweinchen durch längere Verabreichung von Östrogenen*. Alle Östrogene, frei oder verestert, natürlich oder synthet., sind als tumorigen erwiesen. In der Lokalisation der Fibroide treten innerhalb u. außerhalb des Uterus sehr viele Varianten auf. Allerdings lassen sich bei einer großen Zahl beobachteter Fälle gewisse typ. Lokalisationen erkennen. Vf. geben eine Übersicht über die Stellen, an denen Fibroide auftreten, die durch Verabreichung folgender 10 Östrogene hervorgerufen wurden: Östron, Östriol, Östradiol, vom letzten das Monobenzoat, Monocaprylat, Dipropionat, 17-Benzoat-3-*n*-butyrat, Stilböstrol, davon das Dipropionat u. Hexööstrol. (Proc. Soc. exp. Biol. Med. 45. 788—92. Dez. 1940. Santiago, National Health Service of Chile, Dep. of exp. Med.)

F. FISCHER. 4160

Leonell C. Strong, *Chemische Untersuchungen über die Anfälligkeit der Mammadrüsen von Mäusen für spontane Carcinome*. 2. Mitt. Über Anzeichen für die Analyse eines genetischen Faktors für die Empfänglichkeit in Beziehung zu nichtgenetischen Einflüssen. (Vgl. C. 1940. I. 2655.) Von 6 verschied. Inzucht-Mäusestämmen mit verschied. hoher Mammacarcinom-Anfälligkeit, erhielten die ♂ Tiere (Alter 101—200 Tage) Injektionen von 8 mg Salicylaldehyd (I) (in 9 Teilen Olivenöl gelöst), die 6mal wiederholt wurden, wenn die Tiere nicht innerhalb von 24 Std. starben. Die Verträglichkeit der letalen I-Dosis verhielt sich in gleicher Weise und Reihenfolge wie die Anfälligkeit für Mammatumoren bei den Tierstämmen C3H, A, CHJ, CBA, I. u. JK. Vf. nimmt an, daß die Ursache der Mammacarcinombldg. wenigstens 4 Faktoren zugeschrieben werden muß; 1) einem genet. Anfälligkeitsfaktor, dessen Verträglichkeit für die letale Wrkg. von I als Maßstab gelten kann; 2) dem physiol. Stadium der Mammadrüsen, beeinflusst durch Hormone; 3) dem BUTNERSchen Milchfaktor u. 4) einem Diätfaktor, der vielleicht während der ganzen individuellen Lebensspanne einwirkt. (Arch. Pathology 32. 420—24. Sept. 1941. New Haven, Conn.)

HOHENADEL. 4160

C. D. Haagensen, H. T. Randall und R. Auchincloss, *Keine Verhinderung der spontanen Mammacarcinombildung bei der Maus durch thyreotropes Hypophysenhormon*. 15 Monate lang fortgesetzte subcutane Injektionen eines Hypophysenpräp., welches 150 E./ccm thyreotropes u. wenig (50 E./ccm) gonadotropes Hormon enthält, hatten keinen Einfl. auf die Mammacarcinomentw. bei ♀ Mäusen des R III-Stammes. Die behandelten Mäuse hatten jedoch im Gegensatz zu den Kontrolltieren während der Behandlungsdauer nur sehr wenige Nachkommen. (Proc. Soc. exp. Biol. Med. 45. 820—23. Dez. 1940. New York, Columbia Univ., Surgical Pathol. Labor., Coll. of Physicians and Surgeons.)

HOHENADEL. 4160

H. B. Andervont, *Lungentumoren bei Mäusen*. 6. Mitt. Über die Zeit des Auftretens von Tumoren bei dem Mäusestamm A nach Injektion von 1.2.5.6-Dibenzanthracen oder 20-Methylcholanthren. (Vgl. C. 1939. I. 1575.) Nach subcutaner Injektion von 0,8 ccm Dibenzanthracen (I) begann das Wachstum von Lungentumoren bei Mäusen 4 Wochen nach der Impfung; 8 Wochen nach der Injektion hatten prakt. alle Tiere Lungentumoren. I wurde in folgenden Lösungsm. verabfolgt, ohne daß Unterschiede im zeitlichen Auf-

treten der Tumoren beobachtet wurden: Schmalz, Pferdeserum, Schmalzemulsion in W., Olivenölemulsion in W., Mäusefettemulsion in W. u. Schmalzemulsion in Serum. Bei intravenöser Injektion von I (0,2; 0,5 oder 1 mg) traten die Lungentumoren bei fast allen Mäusen innerhalb von 6 Wochen auf, so daß also 0,2 oder 0,5 mg I intravenös appliziert, schneller wirken als 0,8 mg nach subcutaner Injektion. 0,8 mg *Methylcholanthren* (II) u. 0,375—1,0 mg II, intravenös injiziert, verursachten ungefähr zur gleichen Zeit Lungentumoren wie gleiche Mengen von I. (Publ. Health Rep. 54, 1512—19. 18/8. 1939. Cambridge, Mass., Harvard Univ., Gibbs Memorial Labor., Public Health Service U. S.)

HOHENADEL. 4160

Eberhard Gross und Franz Kölsch, *Über den Lungenkrebs in der Chromfarbenindustrie*. Vff. weisen an Hand von in der Chromatfarbenindustrie gemachten Beobachtungen nach, daß die Einatmung des Staubes schwer lösl. Cr-Verbb. zu Lungenkrebs (Beschreibung von 8 Fällen) führen kann. Vff. vermuten, daß es sehr wahrscheinlich das Zinkgelb ($3\text{ZnCrO}_4 \cdot \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) ist, das als Urheber des Lungenkrebses zu betrachten ist. (Arch. Gewerbepathol. Gewerbehyg. 12. 164—70. 1943. Wuppertal-Elberfeld u. München.)

BRAUKMANN. 4160

Achilles Müller, *Die Prophylaxe der Blasenschädigungen in der Farbstoffindustrie*. Die den in der Farbstoffindustrie tätigen Arbeitern drohenden Gefahren (*Anilincarzinom*) durch Aminoverbb. (z. B. Anilin, Benzidin, Naphthylamin) u. die vorbeugenden Maßnahmen zur Verhütung schwerer Schädigungen werden eingehend behandelt. (Schweiz. med. Wschr. 75. 742—44. 25/8. 1945. Riehen/Basel, Krankenhaus.) BRAUKMANN. 4160

M. Kartagener, *Urethan bei Leukämie*. Vf. bestätigt mit einem eigenen Fall die Ergebnisse von PATERSON u. Mitarbeitern (Lancet 250, [1946.] 677) über die günstige Wrkg. von Urethan (I) bei Leukämie. Verabreicht wurden 84 g in 21 Tagen, genaue Beschreibung des Krankheitsverlaufs als Funktion von I. Die I-Wrkg. auf das weiße Blutbild ist jederzeit reproduzierbar. Nach Vf. ist Behandlung mit I bei laufender Blutkontrolle der Röntgentherapie bei chron. Leukämie überlegen. (Schweiz. med. Wschr. 76. 821—22. 7/9. 1946. Zürich.)

DOSSMANN. 4160

E₂. Enzymologie. Gärung.

H. Jensen und L. E. Tenenbaum, *Einfluß von Hormonen auf enzymatische Reaktionen*. Übersichtsbericht (75 Literaturzitate) über Verss. in vitro betreffend Beeinflussung verschied. Enzym-Rkk. durch *Hormone* der Hypophyse, der Thyreoidea, der Nebennierenrinde, ferner von *Insulin*, *Epinephrin* u. *Sexualhormonen*. Gewarnt wird vor kritikloser Übertragung der Ergebnisse auf die Verhältnisse in vivo. (Advances in Enzymol. 4. 257 bis 267. 1944. Kalamazoo, Mich., Upjohn Co.)

HE SSE. 4210

A. Bissegger und E. A. Zeller, *Über zwei Typen von Cholinesterasen*. Die Messung der Cholinesterase (I) geschah mit Hilfe der manometr. Meth. von AMMON. *Percain*, *Irgamid* u. *Isopropylantipyryn* hemmen Serum-I viel stärker als Hirn- u. Erythrocyten-I; durch *Morphin* werden alle 3 gleich stark gehemmt; *Coffein* hemmt nur Serum- aber nicht die beiden anderen I. Serum-I einerseits, Hirn- u. Erythrocyten-I andererseits stellen somit 2 verschied. Typen dar: s-Typ u. e-Typ. e-I wird entgegen s-I durch große Acetylcholin-Konz. abgeschwächt. Diese Erscheinung der Eigenhemmung durch überoptimale Substratkonz. wird durch doppelte Bindung zwischen Ferment u. Substrat interpretiert, wonach beim e-Typ die Ester- u. die Ammoniumgruppe des Acetylcholins mit dem Ferment reagieren müßte, beim s-Typ nur die Estergruppe. Menschen-s-I zerlegt tatsächlich auch nichtbas. Ester, wie es danach zu fordern ist, die e-I dagegen nicht. Die e-I wäre nach BERGMANN demnach als homospezif., die s-I als heterospezif. zu bezeichnen. (Helv. physiol. pharmacol. Acta 1. C 86—87. 1943. Basel, Med. Klinik u. Pharmazeut. Anstalt.)

HELLMANN. 4210

A. Zeller, *Zur Typenanalyse der Cholinesterase*. (Vgl. vorst. Ref.) Die Cholinesterase (I) (s-Typ) des Meerschweinchens unterscheidet sich von der s-I des Pferdes u. des Menschen dadurch, daß sie nichtbas. Ester wesentlich schwerer spaltet. Sie besitzt eine höhere Affinität zum Acetylcholin als die beiden anderen, wie aus Hemmungsverss. mit *Percain* hervorgeht. Andererseits wird aber die Menschen-s-I durch *Papaverin* viel stärker gehemmt als die des Pferdes. Alle 3 Fermente stimmen also nicht miteinander überein, obwohl sie alle vom s-Typ sind. Zu ähnlichen Ergebnissen führt die Analyse des s-Typs der I verschied. Organe ein u. derselben Spezies. Der s-Typ stellt danach eine Gruppeneig. dar u. muß weiter differenziert werden. (Helv. physiol. pharmacol. Acta 2. C 23—24. 1944. Basel, Univ.)

HELLMANN. 4210

H. Langemann, *Über das Vorkommen verschiedener Cholinesterase-Typen in menschlichen Organen*. Für die Differenzierung der Typen wurde das Verh. gegenüber den Inhibitoren Organin usw. herangezogen (vgl. BISSEGGER u. ZELLER, vorvorst. Ref.). Die Cholinesterase des Skelettmuskels u. des Hypophysenhinterlappens ist vom e-Typ, die des

Vorderlappens ist eher dem s-Typ zuzurechnen. Reinen s-Typ enthält das Ovar (allerdings kamen nur Ovarien älterer Frauen zur Untersuchung). Typenumkehr wurde beim Thymus beobachtet: bei Kindern, die in den ersten Lebenstagen starben, fand sich der e-Typ, bei solchen im Alter von 2—10 Jahren starke Verschiebung zum s-Typ. (Helv. physiol. pharmacol. Acta 2. C 17—18. 1944. Basel, Univ., Path.-Anatom. Anstalt.)

HELLMANN. 4210

David Nachmansohn, C. W. Coates und Mortimer A. Rothenberg, *Untersuchungen über Cholinesterase. 2. Mitt. Enzymaktivität und Spannung des Aktionspotentials im elektrischen Gewebe*. Vff. messen die Aktivität von Cholinesterase (I) u. die Spannung des Aktionspotentials im elektr. Organ von *Electrophorus electricus* sowie in verschied. Regionen dieses Organs. Die Spannung pro cm variiert an verschied. Punkten derselben Art u. hängt auch vom Zustand des Organs ab. Dementsprechend wurde eine beträchtliche Streubreite von 0,5—22,0 V gefunden. Die Ergebnisse erhärten u. erweitern frühere Befunde (NACHMANSOHN u. Mitarbeiter, 1941, 1942), wonach Aktivität des Enzyms u. Spannung des Aktionspotentials parallel laufen. In 55 Verss. wurde der Quotient I/Spannung zu 20,7 gefunden mit einer Standardabweichung von $\pm 0,7$. Die entsprechende Abweichung einer Einzelmessung für den Quotienten beträgt $\pm 5,1$. Wird die Spannung als Funktion der I-Aktivität aufgetragen, so geht die Linie, welche die beiden Variablen verknüpft, durch den Nullpunkt. Daraus läßt sich auf eine direkte Proportionalität zwischen den physikal. u. chem. gemessenen Vorgängen schließen. Weitere Diskussionen, aus denen eine direkte Verb. des I mit dem Nervenaktionspotential u. der Nervenleitfähigkeit als sehr wahrscheinlich angenommen wird, vgl. das Original. (J. biol. Chemistry 163. 39—48. 1/4. 1946. New York, Columbia Univ., Dep. of Neurology and Biochem., Coll. of Physicians and Surgeons; New York Aquarium, Zool. Soc.)

SCHORMÜLLER. 4210

Abraham Mazur und Oscar Bodansky, *Mechanismus der Hemmung der Cholinesteraseaktivität in vitro und in vivo durch Diisopropylfluorophosphat*. Vff. untersuchen die Hemmung von Serum-, roten Blutzellen-, Gehirn- u. Muskel-Cholinesteraseaktivität auf Ratte, Affe u. Mensch durch Diisopropylfluorophosphat (I) in einem weiten Konzentrationsbereich. Gleichzeitig wurde zu Vergleichszwecken die Hemmung von Ratten-, menschlicher Serum- u. Muskel-Cholinesteraseaktivität durch *Physostigmin* geprüft. Der Hemmungsgrad wurde quantitativ festgelegt als der negative log der Mol.-Konz. an I, die notwendig war, um eine 50%ig. Abnahme der ursprünglichen Cholinesterase(II)-Aktivität zu erreichen. II, sowohl von Menschen- wie von Affenserum, die in vitro sehr empfindlich sind, zeigten in vivo deutliche Aktivitätsverluste, ohne daß damit feststellbare cholinerg. Symptome verbunden waren. Die Rückbildg. der II-Aktivität bei Affe u. Mensch verlief sehr langsam. Bei der Ratte sind 5, 10 u. etwa 60 Tage nötig zur Rückbildg. der II-Aktivität von u. Serum-, roter Zellen- bzw. Gehirn-II. Dialyse einer Lsg. von II-Gemischen oder von II-Geweben von Tieren, die mit I vergiftet waren, wirkt sich nicht in einer Zunahme der II-Aktivität aus, ein Beweis dafür, daß die Hemmung von II durch I nicht leicht reversibel ist. Im Anschluß Diskussion der II-Hemmung durch I in Hinsicht auf das irreversible Verb. der II u. das Auftreten von cholinerg. Symptomen. (J. biol. Chemistry 163. 261—76. 1/4. 1946. Maryland, Edgewood Arsenal, Biochem. Sect., Med. Div. Chem. Warfare Service.)

SCHORMÜLLER. 4210

Ed. Frommel und J. Piquet, *Der Anteil der cholinergischen Dystonie am Syndrom des Operationschocks und traumatischen Schocks*. 1. Mitt. Fast alle Theorien über die Pathogenese des Schocks stellen das neurovegetative Syst. in den Vordergrund und sehen in ihm den Ausdruck einer intensiven neurovegetativen Dystonie. Diese an ihrem cholinerg. Anteil meßbar zu erfassen, wurde experimentell mit Hilfe des Cholinesterase-Nachw. (nach HALL u. LUCAS) versucht. Nach Zerreißung der Gesäßmuskulatur bei Meerschweinchen kam es während des „traumat.“ Schocks zu einer erheblichen Verminderung der Fermentaktivität, die bei Abschnürung des traumatisierten Gliedes ausblieb. Es wurden Substanzen angenommen, welche die *Cholinesterase* hemmen u. durch die Gewebszertrümmerung freigemacht werden. Aber auch die bloße Laparotomie hat, wenn sie lediglich durch Vorlagerung der Darmschlingen zum „peritonealen“ Schock führt, die gleiche Wirkung, ohne daß eine Gewebszerreißung erfolgt war. Wurden schließlich die cerebralen Zentren durch Morphium und Äther gelähmt, ergab sich, daß der Grad der Cholinesterase-Hemmung während des muskulären Schocks vermindert, dagegen während des peritonealen Schocks verstärkt wurde. Daraus wurde geschlossen, daß sich die cholinerg. Rk. am Peritoneum, das reich mit vegetativen Nervenfasern versorgt ist, selbst u. ohne Mithilfe des cerebrospinalen Syst. manifestiert, während sie bei der an vegetativen Nervenplexus armen Muskulatur erst nach Resorption von stoffwechselwirksamen Substanzen u. Vermittlung des zentralen Nervensyst. vor sich geht. (Schweiz. med. Wschr. 76. 432 bis 434. 18/5. 1946. Genève, Univ., Inst. de Thérap.)

GUMMEL. 4210

Ed. Frommel und J. Piquet, *Der Einfluß des neurovegetativen Terrains auf den Operationsschock vom Blickwinkel der Prädisposition aus gesehen*. 2. Mitt. Die Prädisposition zum Operationsschock ist in der Chirurgie seit langem bekannt u. man weiß, daß Myxödemkranke weniger prädisponieren als Basedowiker u. Personen mit verstärkter Keimdrüsentätigkeit empfindlicher sind als Kastrierte. Mit Hilfe der *Cholinesterase*-Best. (nach HALL u. LUCAS) wurde experimentell versucht, den Anteil der cholinerg. Rk. beim traumatischen Schock (Zerreißung der Gesäßmuskulatur beim Meerschweinchen) bei strumektomierten, ovariektomierten u. kastrierten ♂ Tieren einerseits u. bei Tieren, die mit Thyroxin, Ovocyelin u. Perandren andererseits behandelt wurden, gegenüber gesunden Kontrollen zu ermitteln. Es zeigte sich, daß die während des Schocks zu beobachtende Verminderung der Cholinesterase-Aktivität bei Tieren mit myxödematösem Stoffwechsel geringer ist als bei den gesunden Kontrollen, während sich bei den thyreotox. Tieren das Gegenteil nachweisen ließ. Die mit männlichen bzw. weiblichen Sexualhormonen behandelten Tiere wiesen ebenfalls eine herabgesetzte Cholinesterase-Wirksamkeit gegenüber den Kontrollen auf, ein Zeichen, daß auch den Sexualhormonen eine gewisse Beeinflussung der cholinerg. Rk. zugeschrieben werden kann, wobei jedoch eine Befundübertragung auf den Menschen wegen des grundsätzlich abweichenden Sexualcyclus nur mit starker Einschränkung möglich ist. (Schweiz. med. Wschr. 76. 434—35. 18/5. 1946. Genève, Univ., Inst. de Thérap.) GUMMEL 4210

A. M. Serby und Frederick Reich, *Die enzymatische Aktivität von Dudenalsaft und Blutserum bei Patienten mit Atrophie der Magenschleimhaut. Lipase u. Trypsin im Duodenalinhalt von gesunden Personen u. Patienten mit atrophischer Gastritis zeigten keine signifikanten Unterschiede. Ebenso wenig waren Differenzen der Serumlipase nachweisbar.* (Amer. J. Digest. Diseases 9. 98—99. März 1942. Chicago, Michael Reese Hosp.) JUNG 4210

Harry Greengard, M. I. Grossman, R. A. Roback und A. C. Ivy, *Der Enzymgehalt der Pankreassekretion nach verschiedenen Stimulantien*. Es wurde der Pankreassaft von Hunden nach Injektionen von *Secretin* (I), *Prostigmin* (II), *NaNO₂* u. *Epimin* (III) untersucht. Der Geh. des Pankreassaftes an *Amylase*, *Lipase* u. *Trypsin* wurde durch II u. *NaNO₂* erhöht, durch I u. III erniedrigt. Die Wrkg. kommt durch Vasodilatation, die durch den Vagus hervorgerufen wird, zustande. (Amer. J. Physiol. 141. 509—12. 1/6. 1944. Chicago, Northwestern Univ., Med. School, Dep. of Physiol.) LOCH 4210

B. David Polis und Otto Meyerhof, *Partielle Abtrennung der Adenosintriphosphatase von Myosin*. Auf Grund der Annahme von ENGELHARDT u. LJUBIMOWA (C. 1940. I. 228), wonach *Myosin* (I) ident. mit *Adenosintriphosphatase* (II) ist, werden Verss. an gereinigtem I aus Rattenmuskel mitgeteilt, denen zufolge I durch Lanthansalzfraktionen in Fraktionen höherer u. niedrigerer Aktivität zerlegt werden kann. Daraus wird geschlossen, daß II nur in einer I-Fraktion enthalten ist. (J. biol. Chemistry 163. 339—40. April 1946. Philadelphia, Univ. of Pa., Div. of Biochem., Philadelphia Gen. Hosp., Dep. of Physiol. Chem.) SCHORMÜLLER 4210

John W. Mehl, *Oxydation und Reduktion von Muskel-Adenosintriphosphatase*. Die Aktivität der *Adenosintriphosphatase* im Muskelmyosin hängt vom p_H -Wert bei der Messung ab; sie sinkt von einem Optimum bei p_H 9,5 mit sinkendem p_H u. steigt wieder im Bereich von p_H 7,5—6,5, der im intakten Muskel anzunehmen ist. Die Ursache liegt in der Empfindlichkeit gegen Oxydations- u. Reduktionsrkk.; die Aktivität sinkt nach H_2O_2 -Zusatz bei p_H 9,2 wesentlich stärker als bei p_H 6,3, erholt sich aber durch anschließenden Zusatz von *Cystein* bei p_H 9,2 relativ erheblich mehr als bei p_H 6,3. Zur Erklärung wird das Vorliegen verschied. funktioneller Gruppen im gleichen Mol. angenommen. Die Existenz von 2 Enzymtypen im Myosin wird abgelehnt. (Science [New York] 99. 518 bis 519. 23/6. 1944. Los Angeles, Univ. of Southern Calif., School of Med., Labor. of the Allan Hancock Foundation.) SCHULENBURG 4210

Hans Weinmann, *Verhalten von Dextrinen gegen Takadiastase*. Verschiedene Dextrine des Handels wurden unter Bedingungen, unter denen Reis- u. Maisstärke sowie Maltose fast vollständig (95—98%) gespalten wurden (p_H 4,45; 37—38°; 44 Std.), durch *Takadiastase* (I; PARKE, DAVIS u. Co., Michigan) nur unvollständig hydrolysiert. Die Widerstandsfähigkeit der Dextrine (3 Proben von durch Säurebehandlung hergestellter „African Maid“, je 1 Probe von weißem Dextrin der BRITISH DRUG HOUSES u. gelbem Dextrin-MERCK) wächst mit zunehmender Farbtiefe der Dextrine. Dextrine gleicher Farbtiefe, aber verschied. Herkunft, zeigten etwa die gleiche Spaltbarkeit. Maltose sowie Dextrin, die aus Reisstärke durch Einw. von Speichelamylase hergestellt waren, wurden durch I fast vollständig gespalten. (J. biol. Chemistry 164. 7—10. Juli 1946. Johannesburg, Univ. of the Witwatersrand.) HESSE 4210

J. D. MacLennan, *Hyaluronidasen in infizierten Wunden*. 12 Fälle von Gasgangrän u. Wundexsudate (meist Muskelextrakte) von 29 anderen Fällen werden nach der Meth. der Verhinderung der Mucingerinnung auf die Ggw. von *Hyaluronidase* (I) untersucht.

Nur bei einer Einbakterieninfektion mit *Clostridium welchii* wird ein deutlich positives Ergebnis erzielt. Es wird die Möglichkeit erörtert, daß die Ggw. anderer Bakterien die Aktivität oder überhaupt das Vork. der I beeinträchtigt. (Lancet 247, 433—34. 30/9. 1944.) R. K. MÜLLER. 4210

D. McClean und H. J. Rogers, *Nachweis von bakteriellen Enzymen in infizierten Geweben*. Im Anschluß an die Unters. von MACLENNAN (vgl. vorst. Ref.), deren negativer Ausfall auf die prophylakt. gegebenen Antitoxine zurückgeführt wird, stellen Vff. fest, daß nach der Infektion verarbeitetes Antitoxin das Auftreten von *Hyaluronidase* u. *Lecithinase* in Ödemfl. u. Muskelextrakten (aus Verss. mit Meerschweinchen) hemmt oder gänzlich unterdrückt. Dagegen wirkt Infektion mit kleinen Dosen von Organismen oder Ggw. von proteolyt. Organismen nicht auf die Enzymbdg. durch *Clostridium welchii* oder *septicum*. Mischinfektion mit anderen Organismen kann die Letalität von *Clostridium histolyticum* beeinflussen, auch ohne daß die Zusatzorganismen an sich pathogen sind. (Lancet 247, 434—36. 30/9. 1944. Elstree, Herrs., Lister Inst. of prev. Med.)

R. K. MÜLLER. 4210

Frances M. V. Hackney, *Enzymatische Oxydation von Ascorbinsäure durch Äpfel*. Im Gegensatz zu den Beobachtungen von JOHNSON u. ZILVA (vgl. C. 1937. I. 3653), welche annehmen, daß die Phenolase des Apfelsaftes Ascorbinsäure (I) indirekt oxydiert, wird nachgewiesen, daß in Schnitten von Granny Smith-Äpfeln eine direkte Oxydation von I stattfindet. Der Saft solcher Schnitte, der keine Phenolase enthält, oxydierte ebenfalls I. Die Wirksamkeit wurde durch Kochen zerstört. Nach dem Vorgehen von SZENT-GYÖRGYI konnten angereicherte Präpp. (1 mg aus 1 g Frischgewebe) erhalten werden (vgl. J. biol. Chemistry 90. [1931.] 385), während die Meth. von TAUBER u. Mitarbeitern (vgl. J. biol. Chemistry 110. [1935.] 211) versagte. Auch das isolierte Prod. hatte keine Phenolaseaktivität. Aus Jonathan- u. Cox's Orange Pippin-Äpfeln wurden analoge Präpp. erhalten. (Nature [London] 158. 133. 27/7. 1946. Sydney, Univ., Botany Dep.) JUNKMANN. 4210

Sigfrid Rönnerstrand, *Über die Natur der Peroxydasereaktion der Algen*. 29 Grün-, Braun- u. Rotalgen werden auf Peroxydase-Aktivität untersucht. Es wird zwischen echter (I) u. Pseudoperoxydasen (II) unterschieden. I wirkt bereits bei niedriger H₂O₂-Konz. (ca. 0,0003%) optimal, II erst bei hohen Konzentrationen. II wird durch 0,01 mol. KCN nicht völlig gehemmt; I ist wesentlich empfindlicher. I konnte nur in 9, II in 25 Arten nachgewiesen werden. In 2 Rotalgen werden 2 II gefunden; die eine wird beim Kochen schnell inakt., die andere ist resistenter. Bei II scheint es sich um häminartige Verb. zu handeln. (Kungl. fysiogr. Sällsk. Lund Förh. 16. 117—30. 1946.) MOEWUS. 4210

N. H. Horowitz, *Die d-Aminosäure-Oxydase in Neurospora*. In *Neurospora crassa* wird eine *d-Aminosäure-Oxydase* (I) festgestellt, die der ähnelt, die von KREBS in der Säugetierleber aufgefunden wurde. Anscheinend überführt I die *d-Aminosäuren* in die *l-Form* durch oxydative Desaminierung u. nachfolgenden Wiederaufbau. Das pH-Optimum des Syst. liegt bei 8 bis 8,5. Das Ferment wird geschädigt durch Trocknen u. Zusatz von *Isovalin*. (Möglichkeit einer Komplexbdg. wird in diesem Zusammenhang erwogen.) Keine Schädigung verursachen Cyanide, Jodacetat u. Benzoat. Die Aktivität ist abhängig von der Kettenlänge des Substrates, u. zwar ist sie am größten bei 5 C-Atomen (Norvalin), um dann abzusinken. — Sofort oxydiert werden: Methionin, Phenylalanin, Norvalin, Citrullin, Arginin, α -Amino-n-buttersäure, Leucin, Norleucin, Isoleucin, Glutaminsäure. Langsam oxydiert werden: Asparaginsäure, Valin, Alanin, α -Amino-n-caprylsäure, Lysin, α -Aminophenyllessigsäure, Tryptophan, Ornithin, n-Methylleucin. Nicht oxydiert werden Glykokoll, Serin, Threonin, Prolin, β -Alanin, β -Amino-n-buttersäure, α -Amino- α -äthylbuttersäure, β , β -Dimethyl- α -amino-n-buttersäure, N,N-Dimethylleucin, Leucylglykokoll u. Isovalin. (J. biol. Chemistry 154. 141—49. Juni 1944. California, Stanford Univ., School of Biol. Sciences.) BAUMANN. 4210

Leslie Hellerman, Ann Lindsay und Marianna R. Bovarnick, *Flavoenzymkatalyse. Hemmung von d-Aminosäureoxydase in Gegenwart von Flavinadenindinucleotid durch Atebrin (Chinacrin), Chinin und gewisse andere Verbindungen*. Es werden Verss. mitgeteilt, wonach Chinin (I), Atebrin (II) u. andere verwandte Substanzen *d-Aminosäureoxydase* (III) streng bei niedrigen Konz. u. nur wenig bei hohen Konz. von Flavinadenindinucleotid (IV) hemmen. Daraus wird geschlossen, daß die Hemmung kompetitiv mit IV für das Protein eintritt. Qualitative Vgl. der Veränderung des Hemmungsgrades als Funktion der Konz. von IV u. Inhibitor ermöglichen eine Best. der relativen Affinität einer Reihe von Verb. für den Proteinteil der III. II u. zwei *Auramine* sind die wirksamsten Hemmungskörper, ihnen schließen sich I, *Plasmochin* u. andere *Chinolinderiv.* an. Weniger wirksam sind die *Sulfonamide*, *Anilin* u. *Pyridin*. Genauere Unters. über das Gleichgewicht Protein-Inhibitor-IV werden mit I u. II angestellt. Das Konzentrationsverhältnis mit I als Hemmungskörper läßt sich leicht darstellen, wenn man eine reversibel kompetitive Hemmung

annimmt. Für II trifft dies nicht streng zu. Eine Reihe von Enzympräpp. aus Lammnieren lieferten folgende Werte für die entsprechenden Dissoziationskonstanten von IV, I u. Substrat: $K_F 4,6 \cdot 10^{-7}$, $K_S 0,0061$, $K_Q 4,6 \cdot 10^{-4}$ Mol/Liter. Präpp. einer zweiten Reihe ergaben für $K_F 6,9 \cdot 10^{-7}$, $K_S 0,0066$, $K_Q 8,9 \cdot 10^{-4}$ Mol/Liter. (J. biol. Chemistry 163. 553—70. 2/5. 1946. Baltimore, Johns Hopkins Univ., Dep. of physiol. Chem., School of Med.) SCHORMÜLLER. 4210

Ernest Bueding und Norman Jolliffe, *Umsatz von Trinitrotoluol (TNT) in vitro*. Trinitrotoluol (I) wird von Muskeln u. Leber in dünnen Schnitten so umgewandelt, daß es die Gewebsatmung hemmt. Unter anaeroben Bedingungen wird I schneller aus den Geweben entfernt als unter aeroben. I wird durch *Xanthinoxidase* zu *Hydroxylaminodinitrotoluol* reduziert. Als Endprod. des I-Umsatzes durch Leberextrakte erscheint *4-Amino-2,6-dinitrotoluol*. (J. Pharmacol. exp. Therapeut. 88. 300—12. Nov. 1946. New York, Univ. Coll. of Med., Dep. of Med., u. Bellevue Hosp.) LÜPNITZ. 4210

H. L. Mitchell und S. M. Hauge, *Enzymnatur des Carotin zerstörenden Systems in Alfalfa*. Die schon früher (HAUGE u. AITENHEAD, J. biol. Chemistry 93. [1931.] 657) vertretene Ansicht, daß Alfalfa ein carotinzerstörendes Enzymsyst. enthält, wurde durch Verss. gestützt. Es dürfte sich um eine *Lipoxydase* handeln, die ganz oder teilweise zerstört wird durch Erhitzen, A., CuSO_4 , $\text{Pb}(\text{OAc})_2$, Formaldehyd, Pankreatin, NaCN, Thioharnstoff, NaF. Halbsättigung einer Lsg. mit $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ fällt das Enzym aus. Die Inaktivierung durch Hitze hing von Temp. u. Zeitdauer ab, maximale Zerstörung erfolgte im intakten Gewebe oberhalb 80°, in Extrakten von 70° an. Bei 90—100° wurde in weniger als 10 Sek. völlige Inaktivierung erzielt. (J. biol. Chemistry 163. 7—14. April 1946. Lafayette, Purdue Univ., Agric. Exp. Stat., Dep. of Agricult. Chem.) ERXLBEN. 4210

Hugo Theorell, Sune Bergström und Åke Åkeson, *Aktivitätsbestimmung und verbesserte Reinigung von Lipoxydase*. 100 g *Linolsäure* (I) u. 0,35 ml nNaOH werden mit W. auf 25 ml aufgefüllt u. ergeben mit 25 ml 0,1-mol. Boratpufferlsg. vom p_H 9,0 die Substratlösung. Zu 1 ml dieser Lsg. von 20° wird unter Sauerstoff 0,2 ml der Enzymlsg. von gleicher Temp. hinzugefügt. Nach ca. 1 Min. wird mit 2 ml A. abgestoppt. Die Best. des Peroxydgeh. erfolgt auf zweierlei Art: a) colorimetr. nach BALLS, AXELROD u. KIES (J. biol. Chemistry 149. [1943.] 491), u. b) durch UV-Absorption bei 234 μ im BECKMAN-Spektrophotometer (Nature 156. [1945.] 717). Beide Methoden liefern dieselben Ergebnisse. Bei Verwendung reiner I, die bei —15° unter CO_2 aufbewahrt wird, werden stets übereinstimmende Werte erhalten, so daß ein „Aktivatoreffekt“ ausgeschlossen wird. Die neue *LO.-Einheit* ist definiert als die Enzymmenge, die in 1 Min. ein Mikroäquivalent Peroxyd im gesamten Reaktionsgemisch erzeugt. Sie ist etwas größer als die bisherige Einheit. Durch alternierende fraktionierte Fällungen mit Ammonsulfat u. Na-Pikrat-Essigsäure u. durch Elektrophoresen wird eine kleine Menge Reinenzym mit 221 E. pro mg Trockensubstanz erhalten. — 4 Kurvenbilder. (Pharmac. Acta Helvetica 21. 318—24. 28/12. 1946. Stockholm, Nobel Med. Inst., Dep. of Biochem.) BECKE. 4210

Ralph T. Holman und George O. Burr, *Spektrophotometrische Untersuchungen der Oxydation von Fetten*. 4. Mitt. *Ultraviolett-Absorptionsspektren von durch Lipoxydase oxydierten Fetten*. In Fortsetzung früherer Arbeiten (3. vgl. C. 1947. 15) werden mit dem BECKMAN-Spektrophotometer an ausgewählten olefin. Fettsäuren u. ihren Estern UV-spektrophotometr. Messungen ausgeführt mit dem Ziele, zu ermitteln, welche Fettsäuren durch die *Lipoxydase* (I) (aus entfettetem Sojamehl hergestellt) oxydierend angegriffen werden. (Herstellung der Fettsäuren, Versuchsmeth. s. Original.) Die auf die beobachteten Änderungen gegründete Auswertung der Kurven führt zu folgenden Ergebnissen: Spektrophotometr. gesehen, werden von I nicht angegriffen: Ölsäure, Äthyloleat, konjugierte Linolsäure, elaidinierte Linol- u. Linolensäure u. α -Eläostearinsäure. Lichtabsorptiometr. wird sichtbar der Angriff von Linol- u. Linolensäure, von Äthyllinolat u. Linolenat von *Methylarachinat*; auch bei *Pseudoeläostearinsäure* treten Änderungen auf; dieselben liegen bei allen Präpp. bei 2300 u. 2700 Å. Aus der Lage der Absorptionsmaxima wird gefolgert, daß bei den natürlich vorkommenden Fettsäuren die Oxydation durch I zur Bldg. konjugiert ungesätt. Carbonylverb. führt. Es ist anzunehmen, daß bei der Autoxydation olefin. Fette, nach dem lichtabsorptiometr. Befund zu urteilen, die gleichen Umsetzungsprod. gebildet werden wie bei der Oxydation durch I. (Arch. Biochemistry 7. 47—54. Juni/Aug. 1945. Minneapolis, Univ. of Minnesota, Div. of Physiol. Chem.) TAUFEL. 4210

Elizabeth P. Steyn-Parvé und H. G. K. Westenbrink, *Untersuchung über Dissoziation und Resynthese von Carboxylase in verschiedenen Hefen*. Die Stabilität von *Carboxylase* (I) ist bei p_H 6,8 optimal. Bei p_H 8 u. höher dissoziiert I auch bei 0° sehr schnell. Auch die Resynth. verläuft sehr schnell, optimal bei p_H 6,8. Bei p_H -Werten von 5,5 u. 8,0 wurde prakt. keine Resynth. beobachtet. Die Resynth. verläuft auf zugesetztes Mn-Salz

(0,00012 M/g Hefe) in der gleichen Weise wie nach Zusatz von Mg⁺⁺. Sie übersteigt nur in seltenen Fällen eine Ausbeute von 40%. Da die p_H-Aktivitätskurven der nativen u. resynthetisierten I gleich sind, handelt es sich um ident. Enzyme. Die Aktivitäten von I aus verschied. Hefen sind nicht ihrem Geh. an *Aneurinpyrophosphat* (II) proportional, was auf Aktivitätsunterschiede der *Apocarboxylase* hinweist. Langsam getrocknete Hefe enthält mehr lebende Zellen, die für Brenztraubensäure undurchlässig sind, als schnell getrocknete oder plasmolysierte Hefe. Die in ihnen enthaltene I entzieht sich der Best. im Gegensatz zu II. (Z. Vitaminforsch. 15. 1—52. 1944. Amsterdam, Univ., Labor. of Physiol. Chem.)

LOCH. 4210

Lester Orville Krampitz und Chester Hamlin Werkman, *Die enzymatische Decarboxylierung von Oxalacetat*. Aus *Micrococcus lysodeikticus* wurde ein Enzympräp. (I) gewonnen, das Oxallessigsäure zu Brenztraubensäure decarboxyliert. Als Coenzym wirken Mg-Ionen, während Cocarboxylase u. Aneurin wirkungslos sind. I ist unbeständig gegen Hitze. (Biochem. J. 35. 595—602. Juni 1941. Ames, Iowa State Coll., Ind. Sci. Res. Inst., Bacteriol. Sect.)

CARLS. 4210

Karl Myrbäck und Inga Vallin, *Vitamin B in der Preßhefe: Über Atmung und Gärung der Hefe*. Es wird auf Fehler der üblichen Aneurinbestimmungen hingewiesen, die den verschied. Bindungszustand nicht berücksichtigen. Infolge Nichtberücksichtigung des *Aneurindisulfids* sind alle bisherigen Angaben in der Literatur hinsichtlich des B₁-*Vitamin*geh. von *Lufthefer* falsch. Bei Brauereihefen, die wenig Disulfid enthalten, dürften die Angaben zutreffender sein. Gärende Hefe nimmt aus der Umgebung *Aneurin* unter Umwandlung in *Cocarboxylase* auf. Ohne Substrat unter Belüftung nimmt Preßhefe Aneurin auf, bildet in diesem Falle jedoch keine Aneurinester, sondern enthält vorwiegend Aneurindisulfid u. freies Aneurin. Die Aneurinaufnahme ist beträchtlich (bis 30fache Ausgangskonz.). Die Hefe enthält demnach ein Enzym, das unter aeroben Bedingungen Aneurin zum Disulfid oxydieren kann. Diese Oxydation ist die Ursache der Speicherung, denn sie ermöglicht weitere Aufnahme von freiem Aneurin. Aus diesen u. früheren Verss. geht hervor, daß in der Hefe aerob der Übergang Aneurin → Aneurinester → Disulfid leicht verläuft, während dieselbe Rk.-Kette anaerob leicht in umgekehrter Reihenfolge abläuft. Die Unterdrückung der Gärung bzw. Alkoholbldg. erklärt sich danach durch Aneurindisulfidbldg. bei starker Belüftung u. damit Minderung des Cocarboxylasegeh., während umgekehrt die Förderung der alkoh. Gärung unter anaeroben Bedingungen durch Red. des Disulfids u. Bldg. von Aneurinpyrophosphat gefördert wird (Erklärung der PASTEURSchen Reaktion). In der tier. Zelle ist meist keine Cocarboxylase vorhanden. Hier scheint Aneurin als Bestandteil eines Dehydroasesyst. eine Rolle zu spielen. Die Möglichkeiten dafür (Hydrierung u. Dehydrierung einer Doppelbindung am quaternären N oder Aneurin ⇌ Aneurindisulfid) werden diskutiert. (Svensk kem. Tidskr. 56. 400—08. Dez. 1944.)

JUNKMANN. 4270

C. Lindegren, S. Spiegelman und Gertrude Lindegren, *Überblick über Wachstum und Gasbildung genetischer Varianten von Saccharomyces cerevisiae auf verschiedenen Zuckern*. Wachstum u. Gasbldg. wurden mit 1450 genet. verschied. Stämmen von *Saccharomyces cerevisiae*, die von 12 Originalstämmen aus Bäckerhefe des Handels stammten, auf *Saccharose*, *Glucose*, *Fructose*, *Galaktose* u. *Maltose* verglichen. (Arch. Biochemistry 6. 185 bis 198. 1945. Washington, Henry Shaw School of Botany and School of Med., Dep. of Bacteriol. and Immunol.)

CARLS. 4270

Richard J. Hickey, *Die Inaktivierung von Eisen durch 2,2'-Dipyridin und ihre Wirkung auf die Riboflavinsynthese durch Clostridium acetobutylicum*. 2,2'-Dipyridin (I) hebt die Wrkg. des Fe auf die Maischevergärung durch *Cl. acetobutylicum* (II) auf u. bewirkt dadurch eine deutliche Vermehrung der Riboflavin (III)-Bildung. Obgleich I die Fe-Wrkg. auf die Melassevergärung durch industrielle, melassevergärende II-Stämme aufhebt, tritt keine Erhöhung der III-Bldg. ein. (Arch. Biochemistry 8. 439—46. Okt./Dez. 1945. Terre Haute, Ind., Commercial Solvents Corp.)

CARLS. 4270

Artturi I. Virtanen und O. A. Koistinen, *Vergärung von nativer Cellulose und Pentosanen in Holz*. Unvollständig mit Sulfit behandeltes Tannenholz wird trotz eines hohen Ligningeh. (15—28%) von einer thermophilen Anreicherungskultur aus Schweinekot vergoren, allerdings nicht ganz in dem Maße wie reine Cellulose. Techn. Sulfitcellulosen mit 1,3—5,8% Lignin werden jedoch ebenso rasch u. vollständig wie reine Cellulose vergoren. Nachbehandlung des unvollständig sulfitverkochten Holzes mit 2—3%ig. HNO₃, Waschen u. schließlich Kochen mit 2%ig. NaOH verbesserte die Vergärfähigkeit nicht. Auch Pulver von Birken- u. Espenholz wurde durch die gleichen thermophilen Bakterien vergoren, wobei die Intensität wesentlich von der Feinheit des Pulvers abhängig gefunden wurde. Verschied. Holzsorten zeigten verschied. starke Vergärbarkeit. Das Ausmaß der Vergärung der Cellulose war abhängig von der eingesetzten Holzmehl-

menge (bei 2% Espenholz 51,8%, bei 5% 40,4% u. bei 10% 28,9% in 34 Tagen). Mit der in diesen Verss. verwendeten Anreicherungskultur u. mit einer weiteren, die sich durch fehlende Bldg. von Buttersäure von der 1. unterschied, wurden vergleichende Gärungsverss. mit Espenholzmehl unter Best. der Gärungsprodd. angestellt. Beide vergoren Cellulose u. Pentosane in erheblichem Maße. Die Verss. sprechen gegen die Annahme einer Bindung zwischen Lignin u. Cellulose im Holz, die seine Vergärbbarkeit hindern soll. (Svensk kem. Tidskr. 56. 391—400. Dez. 1944. Helsinki, Biochem. Inst.)

JUNKMANN. 4270

E₃. Mikrobiologie. Bakteriologie. Immunologie.

Beverly M. Guirard, Esmond E. Snell und Roger J. Williams, *Acetat als Nährstoff für Milchsäurebakterien. Die Wirkung von dem Acetat verwandten Substanzen.* Die wachstumsanregende Wrkg. von Acetat (I) u. a. Verb. auf *Lactobacillus casei* (II), *L. arabinosus* (III), *L. acidophilus* (IV), *Streptococcus lactis* u. *L. pentosus* wurde geprüft. Zur Wachstumsanregung ist erheblich weniger I erforderlich, als gewöhnlich als Puffer angewandt wird (0,6—2,0%). Vff. nehmen an, daß diese Wrkg. des I nicht nur auf seiner Puffereigenschaft beruht. Die Beobachtung, daß I durch Fettsäuren, Ketsäuren, Sterine, Gallensäuren, Sexualhormone, Saponine, Herzgifte (Glucoside), Harzsäuren, fettlösliche Vitamine, Terpene u. Carotinoide in verschied. Ausmaße in seiner wachstumsanregenden Wrkg. ersetzt werden kann, veranlaßt die Vff. zu der Schlußfolgerung, daß I durch Milchsäurebakterien zur Lipidsynth. ausgenutzt werden könnte. (Arch. Biochemistry 9. 361—79. Jan./März 1946. Austin, Texas, Univ., Dep. of Chemistry.)

CARLS. 4310

Esmond E. Snell und Herschel K. Mitchell, *Einige Sulfanilamid-Antagonisten als Wachstumsfaktoren für Milchsäurebakterien.* Vff. bestimmten die Bedingungen, unter denen Stoffe wie *p*-Aminobenzoesäure (I), *dl*-Methionin, Adenin, Guanin, Xanthin u. Hypoxanthin auf *Lactobacillus arabinosus* (II) u. *L. pentosus* (III) wachstumsfördernd wirken. Während für die beiden genannten Stämme jeder einzelne der obigen Stoffe wirksam war, erwiesen sich *L. mesenteroides* u. *Streptococcus lactis* in ihrem Bedarf spezif. auf eine oder mehrere der Purinbasen eingestellt. Bei Ggw. von suboptimalen Mengen I verhinderten die Purine die schädigende Wrkg. von Sulfanilamid auf die Bakterien (II u. III). Bei III u. *L. casei* wird der Sulfonamidantagonismus von den Purinbasen auch ohne Zusatz von I ausgeübt. Dabei scheint ein im Medium anwesender unbekannter Stoff, der nicht mit I ident. sein dürfte, eine Rolle zu spielen, wie für III wahrscheinlich gemacht wurde. (Arch. Biochemistry 1. 93—101. 1943. Austin, Texas, Univ., Biochem. Inst. u. Clayton Foundation for Res.)

ERXLBEN. 4310

Esmond E. Snell, *Wachstumswirkung von o-Aminobenzoesäure auf Tryptophan benütigende Medien und Versuche zur Aufhebung des Effektes durch Orthanilamid.* (Vgl. vorst. Ref.) SASAKO (J. Biochem. Japan 2. [1923.] 251) hatte gezeigt, daß *o*-Aminobenzoesäure (I) ein Abbauprod. aus Tryptophan für manche Bakterien darstellt. FIELDS (Brit. J. exp. Pathol. 22. [1941.] 293) nahm an, daß Indol bei *B. typhosum* ein Zwischenprod. der Tryptophansynth. darstellt, da Indol das Tryptophan ersetzen kann. Vf. versuchte entsprechendes für I zu prüfen. Bei *Lactobacillus arabinosus* u. *L. casei* kann I das Tryptophan ersetzen, jedoch nicht bei einigen anderen Milchsäurebakterien. Kulturen, die I verwerten, können auch Indol gebrauchen anstelle von I. Die Wachstumswrkg. von I wurde nicht beeinflußt durch gleichzeitige Zufuhr von größeren Dosen Orthanilsäure, Orthanilamid oder 2-Orthanilamidopyridin. Es ließ sich also keine Parallele ziehen zu dem Antagonismus zwischen I u. Sulfanilamid. (Arch. Biochemistry 2. 389—94. 1943.)

ERXLBEN. 4310

Vernon H. Cheldelin und Thomas R. Riggs, *Ein Wachstumsfaktor für Lactobacillus Gayoni 8289.* Im Gegensatz zu anderen Milchsäurebakterienstämmen erfordert *Lactobacillus Gayoni* 8289 (I) die Zugabe von Hefe oder Leberextrakt zum Nährboden, um reichliches Wachstum zu zeigen. Der *Gayoni*-Wachstumsfaktor (II) der Hefe u. Leber ist nicht mit den bekannten Wachstumsfaktoren identisch. Geprüft wurden: Inosit, Cholin, 21 Aminosäuren allein u. miteinander kombiniert, *dl*-Alanin mit u. ohne Pyridoxin, α -Aminobuttersäure, α -Aminoisobuttersäure, α -Aminocaprinsäure, α -Aminocaprylsäure, α -Amino- α -methylbuttersäure, α -Aminovaleriansäure, δ -Aminovaleriansäure, ϵ -Benzoylaminocaprinsäure, Glutamin, Ornithin, Phenylglycin, Glutathion, Hefenucleinsäure u. Hydrolyseprodd., Xanthin, Hypoxanthin, 2-Amino-4-diäthylaminopyrimidin, 2-Amino-4-oxy-5-methylpyrimidin, 4-Amino-5,6-dimethylpyrimidin, 2-Aminopyrimidin, 6-Aminopyrimidin, 2,4-Diaminopyrimidin, 2,5-Diäthyl-6-aminopyrimidin, 5-Äthyl-6-aminopyrimidin, 2-Methyl-6-aminopyrimidin, 4-Methyl-6-aminopyrimidin, 2-Methyl-5-methoxymethyl-6-aminopyrimidin, 4-Methyluracil, Isocytosin u. a., Nicotinamide, α - u. β -Pyrazine, Folsäure-Hydrolysate u. a., die sämtlich wirkungslos waren. (Arch. Biochemistry 10. 19—32. 1946. Oregon, Corvallis, Oregon State Coll., Dep. of Chemistry.)

CARLS. 4310

E. Gordon Young, Robert W. Begg und E. Irene Pentz, Der Bedarf von *Escherichia coli* an anorganischen Nährstoffen. Die zum Wachstum von *E. coli* erforderlichen anorgan. Nährstoffe wurden durch ihre Zugabe zu einem synthet. Nährboden, der NaCl, $(\text{NH}_4)_2 \cdot \text{SO}_4$, KH_2PO_4 , Na_2HPO_4 u. Glycerin enthält, ermittelt. Das Optimum der Wrkg. von Mg lag bei $5 \gamma/10$ ccm; bei $5^{-5} \gamma$ Mg wurde bereits eine Wrkg. beobachtet. Das Optimum für Fe waren $5-14 \gamma$, noch wirksam waren $5^{-3} \gamma$ Fe. Ca, Sr, Co, Ni, Mn, Zn, Al, Cu, Rb, Cs, Si u. Mo allein zeigten keine wachstumsfördernde Wrkg., Mn, Zn, Co u. Ni waren auch in Kombination mit Mg wirkungslos. Zur Erklärung wird angenommen, daß Fe im Cytochromsyst. für die Dehydrierung des Glycerins u. Mg für den enzymat. Mechanismus der Phosphorylierung u. des Abbaus der Glycerinsäure erforderlich sind. Mg wurde als $\text{MgSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ von MERCK, Ca, Rb, Cs als Chloride, Sr als $\text{SrCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$, Fe als $\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ (MERCK), Co, Ni, Cu, Mn als Sulfate, Mo als Molybdänsäure $\text{H}_2\text{MoO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (MERCK) angewandt. (Arch. Biochemistry 5. 121—36. Sept./Dez. 1944. Halifax, Dalhousis Univ., Dep. of Biochemistry.) CARLS. 4310

J. R. Porter und Fred P. Myers, Bedeutung der Aminosäuren für die Ernährung des *Proteus Morganii*. Bestimmte Konzz. (Mol/1500, Mol/3000) von *Allothreonin* (I), *Norleucin* (II) u. *Norvalin* (III) hemmen das Wachstum von *Proteus Morganii* (in chem. definiertem Nährboden). Einige Aminosäuren (bes. *dl*-Glutaminsäure, *dl*-Serin, *l*-Tryptophan, *dl*-Valin) heben die Wrkg. von I u. III auf, aber nur *Methionin* u. einige seiner Derivv. können die Hemmung durch kleine Mengen II dauernd beseitigen. (Arch. Biochemistry 8. 169—76. Okt./Dez. 1945. Iowa City, Iowa, Univ., Coll. of Med., Dep. of Bacteriol.) CARLS. 4310

C. R. Brewer, W. G. McCullough, R. C. Mills, W. G. Roessler, E. J. Herbst und A. F. Howe, Untersuchungen über die Ernährungsbedingungen des *Bacillus anthracis*. Auf einem synthet. Nährboden, aus 18 Aminosäuren, Glucose, Glutamin, Bicarbonat, anorgan. Salzen, Thiamin, Uracil, Adenin u. Guanin bestehend, wurden Ausbeuten von 10^8 /ccm lebensfähigen Sporen erhalten. Als einziges Vitamin wurde Thiamin benötigt. Uracil, Adenin, Guanin, Phosphat, Eisen, Mg, Ca u. Mn wirkten wachstumsfördernd. (Arch. Biochemistry 10. 65—75. 1946. Frederick, Camp Detrick.) CARLS. 4310

C. R. Brewer, W. G. McCullough, R. C. Mills, W. G. Roessler und E. J. Herbst, Anwendung der Ernährungsuntersuchungen auf die Entwicklung praktischer Nährbodenkulturen für *Bacillus anthracis*. *Pepticase*, ein trypt. Caseinhydrolysat (SHEFFIELD FARMS Co., INC., NEW YORK), erwies sich unter den geprüften Proteinhydrolysaten des Handels als der geeignetste Nährboden für *Bacillus anthracis* unter Berücksichtigung der Ergebnisse der vorst. referierten Arbeit. (Arch. Biochemistry 10. 77—80. 1946.) CARLS. 4310

J. O. Lampen und W. H. Peterson, Bedarf von Clostridien an Wachstumsfaktoren. Es wurden 20 Stämme von *Clostridium* in bezug auf ihren Bedarf an Wachstumsfaktoren untersucht. *Biotin* war für alle unentbehrlich, während 7 Stämme außerdem noch *p*-Aminobenzoesäure (I) benötigten, um maximales Wachstum zu erreichen. An *Clostridium acetobutylicum* S 9 wurde festgestellt, daß zahlreiche Verbb., die der I ähneln, diese im Nährmedium mit guter Wrkg. ersetzen können. Der Stamm S 9 synthetisierte mittels der Stoffe des Nährmediums die Vitamine, die ihm nicht vererbt werden mußten. (Arch. Biochemistry 2. 443—49. 1943. Madison, Wis., Univ., Agric., Dep. of Biochem.) ERKLEBEN. 4310

Francis M. Clark und Winifred R. Mitchell, Untersuchungen über die Nahrungsanforderungen von *Clostridium thermosaccharolyticum*. Für eine maximale Säurebildung, durch *Cl. thermosaccharolyticum* (I) auf hydrolysiertem Casein-Nährboden sind *Thiamin* (II), *Biotin* u. *p*-Aminobenzoesäure erforderlich. *Nicotinsäure* u. *pantothen-saures Ca* wirken etwas anregend. *Coccarboxylase* kann II unter den Versuchsbedingungen ersetzen. Die Thiazolkomponente kann II nur zum Teil ersetzen, die Pyrimidinkomponente überhaupt nicht. Das *Casein* war nach Vorbehandlung mit 0,1n Essigsäure u. mit 95%ig. A. mit 25%ig. H_2SO_4 vollständig hydrolysiert, mit $\text{Ba}(\text{OH})_2$ neutralisiert u. mit Noritkohle bei pH 3,0 behandelt worden. (Arch. Biochemistry 3. 459—66. Okt./Dez. 1943. Urbana, Ill., Univ., Dep. of Bacteriol.) CARLS. 4310

S. H. Hutner, Wachstumserfordernisse des photosynthetischen Bacteriums *Rhodospirillum rubrum*. Das fakultativ photosynthet. schwefelfreie Bacterium *Rhodospirillum rubrum* (I) wächst im Licht u. im Dunkeln auf einem Nährboden, der *Glucose*, *Glutamin* u. *Biotin* (II) als einzige organ. Bestandteile enthält. Durch opt. Trübungsmessungen mit einem Photocolorimeter wurde das Wachstum von I als Funktion der II-Konz. bis zu einer Konz. von 20 γ % II beobachtet. I ist wegen seiner Fähigkeit, von autotropher zu heterotropher Ernährung überzugehen, interessant. Hierbei scheint II eine spezif. Rolle zu spielen. I wächst im Licht z. T. durch Photosynth., im Dunkeln wächst es ohne Photosynth. ebenfalls gut. I kann aerob u. unter geeigneten Bedingungen auch anaerob u.

sowohl unter Ausnutzung von Glucose als auch organ. Säuren wachsen. (Arch. Biochemistry 3. 439—44. Okt./Dez. 1943. New York, Haskins Labor.) CARLS. 4310

Elizabeth Badger. *Die Strukturspezifität des Cholins für das Wachstum des Pneumococcus Typ III.* 35 Verbb., die mit dem Cholin verwandt sind (Amine, Aminosäuren u. Cholinderivv.), wurden auf ihre wachstumfördernde Wrkg. gegenüber *Pneumococcus Typ III*, der in einem halbsynthet. Nährboden gewachsen war, geprüft. Hierbei waren die Verbb., die eine N—C—C—OH- oder eine N—C—C—C—OH-Gruppierung enthielten, wirksam, während Ersatz der OH-Gruppe oder Einführung einer CH-Gruppe zu vollständiger Unwirksamkeit des Mol. führte. Von den natürlich vorkommenden Verbb. konnte nur *Äthylamin* (in 10facher Konz.) das Cholin als Wachstumsfaktor vollständig ersetzen. (J. biol. Chemistry 153. 183—91. April 1944. Cincinnati, Univ., Coll. of Med., Dep. of Biol. Chemistry.) CARLS. 4310

Nestor Bohonos und Yellapragada Subbarow. *Die Notwendigkeit von Biotin für das Wachstum von Pneumokokken.* Biotin erwies sich bei 33 Kulturen (26 Typen) von Pneumokokken als notwendiger Wachstumsfaktor. (Arch. Biochemistry 3. 257—59. Okt./Dez. 1943. Pearl River, N. Y., Lederle Labor. Inc.) CARLS. 4310

R. Gordon Gould. *Glutathion als wichtiger Wachstumsfaktor für einige Neisseria-Gonorrhoea-Stämme.* Der für das Wachstum einiger Gonokokkenstämme erforderliche Faktor in Fleisch-, Hefe- u. roten Blutkörperchen-Extrakten wurde als *Glutathion* (I) erkannt. Frisch isolierte Stämme benötigen noch kein I, aber nach mehrwöchigem Abimpfen von Fleischextrakt neigen sie zu einer I-Abhängigkeit. (J. biol. Chemistry 153. 143—50. April 1944. Boston. Harvard Med. School and School of Public Health, Dep. of Bacteriol. and Immunol.) CARLS. 4310

John O. Harris. *Untersuchung der Wirkung von Wachstumssubstraten auf die Atmung von Azotobacter.* Vf. untersucht das Verh. von *Azotobacter* Zellen, die auf definiertem Wachstumssubstrat (I) gezüchtet sind gegenüber einem Atmungssubstrat (II), das ident. mit I oder verschied. von I ist, mit Hilfe der Mikro-WARBERG-Technik nach BURK u. LINEWEAVER (J. Bacteriol. 19. [1930.] 389) u. des Methyleneblau-Entfärbungstestes nach THUNBERG. Die Züchtung der Zellen erfolgt nach HARRIS u. GAINES (J. Bacteriol. 48. [1944.] 689). Es werden nur Stämme von *Azotobacter chroococcum* Biey. verwandt, die auf Reinheit u. Koloniebeständigkeit geprüft sind. Besteht I oder II aus organ. Salzen, wird mit der entsprechenden Säure gegen Bromthymolblau neutralisiert. Bei 3 verschied. Stämmen mit Mannit oder Glucose als I sinkt der O₂-Verbrauch auf 3—25%, wenn die organ. Verbb. als II verwendet werden. Die Dehydrogenase-Aktivität von gewachsenen Zellen, die als I Mannit, Glucose (III), Gluconat (IV), Succinat, Lactat, Acetat, A. verbrauchten, ist am größten, wenn II u. I ident. sind. Eine Ausnahme bilden auf III gewachsene Zellen, die bei Veratmung von IV Methyleneblau noch schneller entfärben als bei III. Nach ca. 30 Min. beginnt eine Gewöhnung der Zellen an das neue Substrat, wenn I von II verschied. ist. Die Gewöhnung geht dann sehr schnell vor sich, wenn II niedriger mol. ist als I u. ein physiol. Abbauprod. von I darstellt. Kurze Belüftung der Zellen in Ggw. eines neuen von I verschied. Substrates bewirkt ein starkes Herabsinken der Adaptationszeit, wobei die Fähigkeit zur Veratmung des ursprünglichen Substrates nicht verlorenght. (J. biol. Chemistry 162. 11—20. Jan. 1946. Manhattan, Kansas Agric. Exp. Station.) K. BAUER. 4320

R. W. Brown, H. G. Wood und C. H. Werkman. *Fixierung von Kohlendioxyd in Milchsäure durch Clostridium butylicum.* Die Fixierung von CO₂ in der Carboxylgruppe der Milchsäure spielt bei der Glucosevergärung durch *C. butylicum* (I) in Ggw. von NaHCO₃ eine bes. Rolle, wie durch Anwendung von NaHCO₃ mit ¹⁴C gezeigt wurde. Da die Wrkg. der Butylalkohol-Bakterien auf Dicarbonsäuren zu gering ist, gelang es nicht, den Mechanismus dieser CO₂-Fixierung aufzuklären. Es erscheint möglich, daß eine CO₂-Addition am 1. u. 2. C-Atom stattfindet, doch fehlt ein direkter Beweis hierfür. Als Dicarbonsäuren wurden Malein-, Fumar- u. Bernsteinsäure benutzt. NHCO₃ wurde portionsweise jeweils nach Erreichen des p_H 6,6 zugegeben (Indicator Bromthymolblau). Es wurde auch ein zellfreies Präp. von I durch Extraktion des Enzyms mit Phosphatpuffer (p_H 6,6) hergestellt u. benutzt. Der Nährboden enthielt 2,0 g Glucose, 0,7 g Bactopepton, 0,2 g Bactohefeextrakt u. 0,1 g K₂HPO₄. (Arch. Biochemistry 5. 423—33. Sept./Dez. 1944. Tuskegee Inst., Dep. of Bacteriol.; Iowa State Coll., Iowa Agric. Exp. Station, Bacteriol. Sect.) CARLS. 4320

M. F. Utter, L. O. Krampitz und C. H. Werkman. *Oxydation von Acetylphosphat und anderen Substraten durch Micrococcus lysodeikticus.* Gelöste Zellen von *Micrococcus lysodeikticus* übertragen bei Zugabe von NaCl das Phosphat vom *Acetylphosphat* auf einen Acceptor wie Adenylsäure unter Bldg. von Adenosindi- oder -triphosphat. Hierbei ist der Mechanismus der NaCl-Wrkg. noch ungeklärt. Die günstigsten Konz. liegen bei 0,2—0,6 Mol NaCl. (Arch. Biochemistry 9. 285—300. Jan./März 1946. Ames, Iowa, Iowa State Coll., Industrial Sci. Res. Inst.) CARLS. 4320

Donald Earl Bernstein, *Untersuchungen über die Assimilation von Dicarbonsäuren durch Pseudomonas aerobrophila*. Junge Kulturen von *P. aerobrophila* (I) verwerten Bernsteinsäure, Fumarsäure u. *l*-Malonsäure in gleicher Weise, die Hälfte des Mol. wird assimiliert u. die andere Hälfte vollkommen oxydiert. Alte Kulturen nennt Vf. Kulturen, die soweit entwickelt sind, daß sie durch Oxydation von fumerarsäure Na Na-frei machen u. dadurch den p_{H_2} -Wert des Nährbodens auf 8 oder höher bringen. Alte Kulturen kumulieren Brenztraubensäure als extracelluläres Zwischenprod. in erster Phase u. bauen sie in zweiter Phase durch Oxydation ab. Oxaloesäure wird anaerob durch unverwehrt Zellen von I nicht decarboxyliert. Vergiftung mit 2,4-Dinitrophenol hemmt die Assimilation der Dicarbonsäuren nicht so stark wie die anderer Verbindungen. Zur Hemmung der Bernsteinsäure-Oxydation sind außergewöhnlich hohe Konz. (höher als 0,01 mol.) Malonat erforderlich. (Arch. Biochemistry 3, 445—58. Okt./Dex. 1943. Berkeley, Calif., Univ., Dep. of Bacteriol.)

CARLS. 4320

Herman C. Lichstein und Philip P. Cohen, *Transaminierung bei Bakterien*. Verschied. Bakterien besitzen einen hohen Geh. an Transaminase, die die Rk. β -(+)-Glutaminsäure + Oxaloesäure \rightarrow α -Ketoglutaräure + β -(-)-Asparaginsäure katalysiert. Die Aktivität ist größer als die der meisten tier. u. pflanzlichen Gewebe. Das Ferment von *Bacillus coli* wirkt optimal bei p_{H_2} 8,5 u. einer Temp. von 32°. (J. biol. Chemistry 157, 85—91. Jan. 1945. Madison, Univ. of Wis., Labor. of Bacteriol. and Physiol. Chem.) v. PUCHMANN. 4320

M. J. Pickett, *Untersuchungen über den Stoffwechsel von Clostridium tetani, Histidin, Methionin, Serin, Threonin, Asparaginsäure u. Glutaminsäure* werden durch mit physiol. Salzw. gewaschenen Zellen von *C. tetani* (I) dehydriert. Alanin, Arginin, Glycin, Leucin, Isoleucin, Lysin, Phenylalanin, Prolin, Oxyprolin, Tryptophan, Tyrosin u. Valin werden unter gleichen Bedingungen nicht dehydriert. Die H₂-Abgabe wurde nach THURBERG bestimmt. Histidin wird durch gewaschene Suspensionen von I unter Aufspaltung des Imidazolrings u. Bldg. von CO₂, NH₃, Essigsäure u. Buttersäure fermentativ serlegt (Best. nach WASSERNG). Malonsäure wird langsam fermentativ in CO₂, A., Essig-, Butter- u. Bernsteinsäure umgewandelt. (J. biol. Chemistry 151, 203—09. Nov. 1943. Boston, Harvard Med. School and School of Public Health, Dep. of Bact. and Immunol.) CARLS. 4320

Roland Hodgson, A. J. Riker und W. H. Peterson, *Polymerisidbildung durch virulente und geschwächte „Kroonen-pull“-Bakterien (Kroonen-Gallopfel-Bakterien)*. Nach Fermentieren von Fructose, Glucose u. Saccharose mit virulenten (I) u. geschwächten (II) Stämmen von *Phytomonas tomatis* konnten Glucosane isoliert u. gereinigt werden. Die mit I u. II erhaltenen Polysaccharide waren ident. (ca. 2% Asche, 0,15% N, $[\alpha]_{D}^{20} - 10^{\circ}$ ($c = 2$, H₂O), nach der Hydrolyse $[\alpha]_{D}^{20} + 53,3^{\circ}$ ($c = 2,08$, n. HCl) (Glucose $[\alpha]_{D}^{20} + 52,6^{\circ}$). Reduktionsvermögen entspricht 97—98% Glucose). Auch in ammoniakal. CuSO₄-Lsg. zeigten die Prod. annähernde Übereinstimmung der spezif. Drehung. Die Ausbeuten waren mit I (2,4 g/Liter) etwas höher als mit II (0,94 g/Liter). Auch aus Xylose u. Arabinose wurden mit I geringe Mengen eines Glucosans gebildet. — I verursacht Gallapfelfäule bei Tomatenpflanzen, die als Test für die Pathogenität diente. Die Versuchsansätze (2% Zucker, 200 cem Nährbg., 2,5% Kulturfl.) wurden 5 Tage bei 26° geschüttelt. (J. biol. Chemistry 158, 89—100. 1945. Madison, Univ. of Wisconsin, Coll. of Agric., Dep. of Biochem. and Plant Pathol.)

CARLS. 4320

Marguerite Fling und Sidney W. Fox, *Antipodische Spezifität von Aminosäuren für die Wachstumschemmung von Lactobacillus arabinosus*. Die wachstumschemmende Wrkg. von verschied. Aminosäuren auf *L. arabinosus* 77-5 (I) wurde untersucht. *d*-Valin u. *d*-Leucin erwiesen sich als hemmend. Keine hemmende Wrkg. zeigten *d*-Alanin, *l*-Alanin, *l*-Valin u. *l*-Leucin. Der Hemmeffekt besitzt eine antipod. Spezifität. I wurde in dem üblichen vollständigen Medium angewendet, das Wachstum durch Titration der Milchsäure verfolgt. (J. biol. Chemistry 160, 329—36. April 1945.)

KORTE. 4330

Charles O. Siebenmann und Helen Plummer, *Über die Wirkung von Marfanin und anderen antichlostridialen Mitteln auf anaeroben Blut-Agar-Platten*. Da Marfanin (I) chem. nicht bestimmt werden kann, haben Vf. einen biol. Test angegeben, der auch auf eine Reihe anderer therapeut. wichtiger Mittel ausgedehnt wurde. Mittels des neuen Verf. werden Adsorption u. Ausscheidung bei der Maus untersucht. Als Grundlage dient die Wrkg. von I gegen *Clostridium histolyticum*. Weiter untersucht wurden Penicillin, Sulfathiazol, Sulfadiazin u. Peprifingens-Antitoxin. Weitere Einzelheiten (bes. Bereitung der Nährböden) vgl. Original. (J. Pharmacol. exp. Therapeut. 84, 291—300. Juli 1945. Toronto, Univ., Connaught Labor.)

GRAU. 4330

John V. Scudi und Viola C. Jelinek, *Eine Mikroschmelzmethode zur fluorimetrischen Bestimmung von Penicillin*. (Vgl. 1949. E. 1964.) Die Empfindlichkeit der vorst. beschriebenen Meth. zur Best. von Penicillin (I) kann auf 0,0025 γ /cm² I bei insgesamt mindestens 0,625 γ I gesteigert u. die Reaktionszeit auf 1 Std. abgekürzt werden durch Verwendung

von 2-Methoxy-6-chlor-9-[β -aminoäthyl]-aminoacridin (II) als bas. Komponente u. fluorometrische Messung in 4nHCl mit Filtern entsprechend der Atebrinbest. von AUERBACH u. ECKERT (C. 1945. I. 1040). Im Harn, nach Enteiweißung auch in Blut u. Plasma, ist die Meth. in gleicher Weise anwendbar, im letzteren Falle unter Einsetzung eines empir. Korrekturfaktors von 0,77 für bei der Proteinfällung verloren gehendes I. — II, C₁₆H₁₆ · N₃OCl, aus 6,9-Dichlor-2-methoxyacridin mit wasserfreiem Äthylendiamin, aus Benzin (Skellysolve C) gelbe Kristalle, F. 142—143°; Absorptionsspektr. bei verschiedenem p_H vgl. Original. (J. biol. Chemistry 164. 195—201. Juli 1946.) GIBIAN. 4340

A. H. Cook und M. S. Lacey, *Ein Antibioticum aus Aspergillus parasiticus*. Mitt. über die Hemmfähigkeit auf das Wachstum von Staphylokokken mit Auszügen von 4 Stämmen von *Aspergillus parasiticus*. Der Wirkstoff wurde mit Ae., Chlf. oder Amylacetat aus einer wss. Lsg. mit p_H 2—3 extrahiert u. durch Ausschütteln des Extraktes mit BaCO₃ gewonnen. Die chem. u. antibakteriellen Eigg. ähneln denen des Penicillins, als Name wird *Parasiticin* vorgeschlagen. (Nature [London] 153. 460. London, Imperial Coll. of Science and Technol.) DOSSMANN. 4340

M. Michaelis und F. S. Thatcher, *Die Wirkung des Citrinins auf einige Atmungsfermente von Staphylococcus aureus und Escherichia coli*. Das Antibioticum *Citrinin* (I) hemmt die Respirationenzyme des Lactat-Oxydase- u. des Glucose-Oxydase-Syst. von *Staphylococcus aureus* H, aber es hemmt nicht die entsprechenden Enzyme von *Bact. coli*. Als Substrate dienen Li-Lactat (0,5%), mol/10 bernsteinsäures Na u. mol/10 Glucose. Die Verss. sollen der Aufklärung des Mechanismus der bakteriostat. Wrkg. dienen. (Arch. Biochemistry 8. 177—82. Okt./Dez. 1945. Quebec, Canada, McGill-Univ., Macdonald Coll., Dep. of Agric. Chemistry and Bacteriol.) CARLS. 4340

Sidney F. Velick und R. J. Anderson, *Die Chemie von Phytomonas tumefaciens*. 2. Mitt. *Die Zusammensetzung des acetonlöslichen Fettes*. Züchtete man *Phytomonas tumefaciens* auf synthet. Medium mit Saccharose als Hauptquelle für C, dann enthielten die Zellen 6,4% Lipoid, von denen 41,7% auf acetonlösl. Fette entfielen. Die Fettfraktion bestand zu etwa 70% aus freien Säuren, wovon eine geringe Menge als Palmitinsäure (I) identifiziert wurde. Daneben waren wenige andere feste, gesätt. Säuren vorhanden, den Hauptanteil bildeten ungesätt. Säuren, die durch Hydrierung hauptsächlich in Stearinsäure, in geringem Maße in I übergingen. Außerdem wurde eine fl. gesätt. Fettsäure mit der vermutlichen Bruttoformel C₂₀H₄₀O₂ isoliert, F. ca. 15°. Ihre Eigg. glichen einer Säure mit verzweigter Kette, die in besserer Ausbeute aus dem Phosphatid von *Phytomonas* isoliert worden war (GEIGER u. ANDERSON, C. 1940. I. 729). (J. biol. Chemistry 152. 523 bis 531. März 1944. New Haven, Yale Univ., Dep. of Chemistry.) ERXLBEN. 4350

Sidney F. Velick, *Die Chemie von Phytomonas tumefaciens*. 3. Mitt. *Phytomonssäure, eine neue Fettsäure mit verzweigter Kette*. (2. vgl. vorst. Ref.; vgl. auch C. 1947. 600.) Vf. gewann die im vorst. Ref. erwähnte Fettsäure C₂₀H₄₀O₂ in reiner Form durch Fraktionierung der Bleisalze u. Fraktionierung der Methylester. Der Ester, C₂₁H₄₂O₂, ergab ein krist. Hydrazid, C₂₂H₄₂ON₂, F. 56,6°. Die freie Säure (F. 24°), war gesätt. u. wurde als Verb. mit verzweigter Kette, vielleicht als Homologes der 10-Methylstearinsäure aus Tuberkelbacillen (SPIELMANN, J. biol. Chemistry 106. [1934.] 87) charakterisiert. (J. biol. Chemistry 152. 533—38. März 1944.) ERXLBEN. 4350

Francis J. Ryan und Erwin Brand, *Bestimmung von Leucin in Proteinhydrolysaten und Nahrungsmitteln mit Hilfe einer Mutante von Neurospora crassa*. Die Meth. zur Best. von Leucin (I) mit *Neurospora crassa* (II) ist wesentlich einfacher als die bisher beschriebenen Methoden u. ergibt z. B. bei der Unters. von Gelatine, Casein u. Eialbumin Werte, die sehr gut mit denen übereinstimmen, die auf anderem Wege gefunden wurden. Die verwendete Mutante von II wurde von REGNERY (J. biol. Chemistry 154. [1944.] 151) beschrieben. Man stellt einer bestimmten Menge II eine bekannte Menge I zur Verfügung u. bestimmt nach einiger Zeit das Trockengewicht von II. Man erhält so eine empir. Gleichung, aus der man eine unbekannt I-Menge ermitteln kann. Es wird der I-Geh. von Insulin bestimmt, sowie der I-, Tryptophan- u. Tyrosingeh. von Casein, β -Lactoglobulin, Magermilchpulver, getrockneter Hefe, Gliadin u. Weizenmehl. (J. biol. Chemistry 154. 161—75. Juni 1944. New York, Columbia Univ., Dep. of Zool. and Dep. of Biochem. Coll. of Physicians and Surgeons.) BAUMANN. 4350

Carl M. Lyman, K. A. Kuiken, Lois Blotter und Fred Hale, *Die mikrobiologische Bestimmung von Aminosäuren*. 2. Mitt. *Glutaminsäure*. (Vgl. C. 1945. I. 460.) Die Best. von l(+)-Glutaminsäure (I) in Peptiden, Proteinen u. Nahrungsmitteln mittels *Lactobacillus arabinosus* als Testorganismus wird beschrieben u. die Genauigkeit der Meth. an Proteinen mit bekanntem I-Geh. geprüft. I u. Glutamin (II) werden in ihrem Einfl. auf das Wachstum von *Lactobacillus* verglichen. Es wird angenommen, daß II die wirksame Substanz ist u. aus I im Organismus gebildet wird, wenn es im Medium nicht vorhanden ist, jedoch

nur, wenn die I-Konz. hoch genug ist. α -Ketoglutar säure kann I als Wachstumsfaktor nur teilweise ersetzen u. ist nur in hoher Konz. wirksam. β -Oxyglutaminsäure u. Pyrrolidone-carbonsäure sind unwirksam, dl-I ist weniger wirksam als l-I. (J. biol. Chemistry 157. 395—405. Jan. 1945. Texas Agric. Exp. Station, Agric. and Mechanical Coll. of Texas.)

FERNHOLZ. 4360

J. C. Lewis und Harold S. Olcott, *Eine Methode zur Bestimmung von l(+)-Glutaminsäure mittels Lactobacillus*. Der l(+)-Glutaminsäure(I)-Geh. von Hydrolysaten von Proteinen, Polypeptiden, Hefe u. einem techn. Prod. zur Gewinnung von I wird mittels *Lactobacillus arabinosus* 17-5 als Testorganismus bestimmt. Als Nährmedium dient Casein-Hydrolysat, das durch wiederholtes Erhitzen im Autoklaven auf 125° bei p_H 3 u. Ausschütteln mit Essigester von I befreit wird. Die Wrkg. einer Anzahl von Faktoren, die bei der I-Best. eine Rolle spielen können, wird im einzelnen untersucht. Die Genauigkeit der Meth. wird bei den meisten Hydrolysaten durch Best. von zusätzlichem I geprüft; sie beträgt 1—2%. Von ca. 20 untersuchten Stoffen enthalten nur krist. Eialbumin u. Pepsin Substanzen, die einen Fehler von 5—10% hervorrufen. Der I-Geh. folgender Proteine wurde erstmalig bestimmt: Seidenfibroin 2,1%, Lysozym 3,5%, Purothionin 2,7%, Wachstumshormon 14,5%, lactogenes Hormon 13,4%. (J. biol. Chemistry 157. 265—85. Jan. 1945. Albany, Calif., Western Regional Res. Labor.)

FERNHOLZ. 4360

Orville Wyss, Bernard J. Ludwig und Robert R. Joiner, *Die fungistatische und fungicide Wirkung von Fettsäuren und verwandten Verbindungen*. Anknüpfend an die seitherigen Untersuch. wird eine Anzahl von gesätt. u. ungesätt. Fettsäuren (gerad- u. verzweigt-kettig, gerad- u. ungeradzahlig) sowie Derivv. davon (Amide, Alkohole, Aldehyde, oxy- u. phenylsubstituierte Verb. usw.) auf ihre fungistat. u. fungicide Wrkg. geprüft. Als Testobjekte werden 18 verschied. Mikroorganismen herangezogen. Über Arbeitsweise sowie über Darst. der Fettsäuren u. ihrer Derivv. s. Original. Die Ergebnisse sind generell dahingehend zusammenzufassen, daß die langkettigen gesätt. u. ungesätt. Fettsäuren sowohl in ihrer wachstumshemmenden wie in ihrer sporenabtötenden Wrkg. anderen Säuren sowie den Derivv. überlegen sind. Der Effekt, der von der speziellen Art des Kleinlebewesens abhängt, steigt mit wachsender Kettenlänge an; zwischen gerad- u. ungeradzahlig Fettsäuren besteht kein Unterschied; die ungesätt. Fettsäuren sind meist etwas stärker wirksam als die gesättigten. Stärkste Wrkg. wird allg. bei C₁₁- bis C₁₃-Fettsäuren erzielt, sie steigt an parallel dem Abfall des p_H; dies tritt aber nur solange in Erscheinung, wie die Fettsäuren dabei nicht so unlösl. werden, daß die für den Test erforderliche Konz. nicht mehr erreichbar ist. Die Lage der Doppelbindung im Fettsäure-Mol. ist ohne Einfluß. (Arch. Biochemistry 7. 415—25. Juni/Aug. 1945. Belleville, N. J., Wallace and Tiernan Products, Inc.)

TÄUFEL. 4380

E. L. Tatum und A. C. Giese, *Sulfanilamid und die Atmung der Neurospora*. Die Atmung der *Neurospora* wird, sogar bei Sättigung des Nährbodens, nicht von Sulfanilamid (I) beeinflusst. Dies gilt für gesunde u. für Mangelkulturen sowohl des wilden Typs als auch des p-aminobenzoensäure-freien Stammes. Auch bei Vitaminmangel ist dieser Stamm nicht I-empfindlich. Das Wachstum der *Neurospora*-Kulturen wird durch Zugabe von I nur bis zu 80% gehemmt. (Arch. Biochemistry 9. 15—23. Jan./März 1946. California, Stanford Univ., School of Biol. Sciences.)

CARLS. 4380

Arthur C. Giese und Edward L. Tatum, *Die Wirkungen von p-Aminobenzoensäure, Pantothen säure und Pyridoxin auf die Atmung der Neurospora*. Wilde Typen u. vitaminmutante Stämme von *N. crassa* u. *N. sitophila* haben einen Sauerstoffquotienten von 10—55 mm³ O₂/Std./mg Trockengewicht, der vom Alter der Kultur u. dem Ernährungszustand abhängt. Der Respirationsquotient (R. Q.) von an Saccharose (I)-Mangel leidenden wilden Typen fällt bis unter 5 mm³/mg Trockengewicht u. steigt bei I-Zugabe durchschnittlich auf 340%. Nur an Vitamin(II)-Mangel leidende Kulturen zeigen nur einen geringen Abfall der Respiration, die bei II-Zugabe auf 13—70% ansteigt. Der R. Q. liegt im allgemeinen höher als bei gesunden Kulturen u. nahe dem für II-Mangelkulturen u. niedriger als der von Kohlenhydratmangelkulturen. p-Aminobenzoensäure, Pantothen säure u. Pyridoxin erhöhen die Respiration von Mangelstämmen von *Neurospora*, wahrscheinlich durch Beziehungen zu den Respirationsenzymen u. durch Beeinflussung der Proteinsynthese. (Arch. Biochemistry 9. 1—13. Jan./März 1946. California, Stanford Univ., Dep. of Biol.)

CARLS. 4380

David C. Regnery, *Eine Mutante eines Stammes von Neurospora crassa, die Leucin benötigt*. Durch UV-Bestrahlung von *Neurospora crassa* wird eine Mutante erzeugt, die sich vom gewöhnlichen Stamm durch ein Gen unterscheidet u. die nur bei Zugabe von l(-)-Leucin (I) zum Nährmedium wächst. Die analoge Ketosäure kann I ersetzen, andere Aminosäuren rufen kein Wachstum hervor. Leucinsäure, Isovaleriansäure, Isovaleraldehyd, Isoamylalkohol u. d (+)-Leucin steigern in Ggw. von I das Wachstum, während sie ohne I

keinerlei Wrkg. haben. Der I-Bedarf kann, wenn die Entw. des Pilzes einmal in Gang ist, aus Peptiden oder Proteinen gedeckt werden. Die Verss. sind von p_H-Änderungen, Salzkonz. u. Temp. weitgehend unabhängig. (J. biol. Chemistry 154. 151—60. Juni 1944. California, Stanford Univ., School of Biol. Sciences.) BAUMANN. 4380

David Bonner, *Weitere Untersuchungen über mutierte Stämme von Neurospora, die Isoleucin und Valin benötigen.* Ein mutierter Neurospora-Stamm (I), der sich vom n. nur durch ein Gen unterscheidet, benötigt Isoleucin (II) u. Valin (III) zum Wachstum. Die entsprechenden Ketosäuren, α -Keto-p-methyl-n-valeriansäure (IV) u. α -Ketoisovaleriansäure (V), kann I nicht verwerten. IV hemmt die Umwandlung von V in III. (J. biol. Chemistry 166. 545—54. Dez. 1946. California, Stanford Univ., School of Biol. Sci.) CARLS. 4380

Adrian M. Srb und N. H. Horowitz, *Der Ornithin-Cyclus in Neurospora und seine genetische Verfolgung.* Es werden drei Stämme von Neurospora crassa beschrieben, die „argininfrei“ sind, d. h. denen man Arginin zur Verfügung stellen muß, weil sie es nicht synthetisieren können. Der eine Stamm verarbeitet Arginin (I), Ornithin (II), oder Citrullin (III), der andere I oder III, aber nicht II, u. der dritte nur I. Das läßt darauf schließen, daß I u. III Vorstufen bei der Bldg. von I sind, so daß man hier bei Pflanzen auf denselben Reaktionsmechanismus stößt, der von KREBS u. HENSELEIT in der Leber von Säugetieren aufgefunden wurde. Im Verlauf der Unters. konnten Arginase u. Urease in allen drei Stämmen nachgewiesen werden. (J. biol. Chemistry 154. 129—39. Juni 1944. California, Stanford Univ., School of Biol. Sciences.) BAUMANN. 4380

W. H. Johnson und E. L. Tatum, *Der hitzelabile Wachstumfaktor für Paramaecium in Hefepreß-Saft.* Hefepreß-Saft enthält zwei das Wachstum von Paramaecium multimicro-nucleata fördernde Faktoren: der erste (I) nicht hitzebeständig, nicht dialysierbar, wird von (NH₄)₂SO₄ (75% Sättigung) gefällt, der zweite (II) ist hitzebeständig u. dialysierbar. I kann durch bakteriellen Plasmaextrakt („plasmoptizat“) ersetzt werden. I scheint ein Protein zu sein. (Arch. Biochemistry 8. 163—68. 1945. Stanford, Calif., Univ., School of Biol. Sci.) CARLS. 4380

E₄. Pflanzenchemie. Pflanzenphysiologie. Pflanzenpathologie.

Jean Politis, *Cytologische Untersuchungen zur Bildung des Olivenöls.* Histochem. Unters. an Olivenfrüchten von ihrem frühesten Entwicklungsstadium an zeigen, daß jede Epidermiszelle einen sphär., stark lichtbrechenden Körper enthält, der alle Rkk. der fetten Öle zeigt. Nach dem Innern des Mesokarps zu nehmen diese plastidenartigen Gebilde („Elaioplasten“), die in den Zellen (auch in denen des Blattgewebes), neben den Chloroplasten vorkommen u. immer mit dem Kern in Berührung stehen, an Größe ab. Die gleichen Ölkörper wurden auch bei anderen Vertretern der Oleaceen gefunden (Liguster, Syringa, Jasmin). (C. R. hebd. Seances Acad. Sci. 222. 1308—09. 27/5. 1946.) J. KEIL. 4420

Michiyo Tsujimura, *Ellagsäure in grünem Tee.* (Vgl. Sci. Pap. Inst. physic. chem. Res. [Tokyo] 26. [1935.] 185.) In Fortführung seiner Arbeiten über grünen Tee extrahiert Vf. diesen mit W. bei Zimmertemp., bis Pb-Acetat keine weitere Fällung verursacht. Zers. des Nd. mit 10%ig. H₂SO₄, Filtrieren, Ausäthern des Filtrats, Aufnehmen des abgedampften Rückstandes in A. in der Hitze u. Stehen bei Zimmertemp. ergibt als neue Komponente des grünen Tees Ellagsäure, C₁₄H₆O₈ · 2 H₂O, hellgelbe fadenartige Kristalle; zeigt in verd. HNO₃ blutrote Färbung. Tetraacetylderiv., C₁₇H₂O₄(OCOCH₃)₄. (Sci. Pap. Inst. physic. chem. Res. [Tokyo] 38. Nr. 1044. 487—89. Sept. 1941. [Orig.: engl.]) LEHWALD. 4420

Michiyo Tsujimura, *Flavone in grünem Tee.* (Vgl. vorst. Ref.) Im Verlauf seiner weiteren Unters. über grünen Tee isoliert Vf. Quercetin u. Kämpferol. — Versuche: Quercetin, C₁₅H₁₀O₇, durch heiße Extraktion des Tees mit W., Fälln mit Pb-Acetat, Zers. des Nd. mit 10%ig. H₂SO₄, 3std. Erhitzen des Filtrats, u. Ausäthern. Pentaacetylderiv., C₁₅H₅O₂(OCOCH₃)₅, F. 191°. Pentamethylderiv., C₁₅H₅O₂(OCH₃)₅, F. 148°. — Kämpferol, C₁₅H₁₀O₆, F. 275°; aus dem Filtrat der vorst. Pb-Acetatfällung durch Alkalisieren mit Soda, Filtrieren, Zers. des Nd. mit H₂SO₄, Filtrieren, 3std. Erhitzen u. Ausäthern. — Tetraacetylderiv., C₁₅H₆O₂(OCOCH₃)₄, F. 186°. Tetramethylderiv., C₁₅H₆O₂ · (OCH₃)₄, F. 161°. (Sci. Pap. Inst. physic. chem. Res. [Tokyo] 38. Nr. 1045. 490—92. Sept. 1941. [Orig.: engl.]) LEHWALD. 4420

Fred Acree jr., Martin Jacobson und H. L. Haller, *Amorpha fruticosa enthält keine Rotenone.* Obwohl Wurzel, Rinde u. Samen von Amorpha fruticosa (Nebraska) die charakterist. Rkk. gaben, konnten dennoch keine Rotenone oder Rotenoide isoliert werden. Extraktion mit Chlf. gab eine „Amorphin“ (I) genannte Verb. von der Zus. C₃₃H₄₀O₁₆, F. 151—151,5°, die sich zum DURHAM-, GROSS-SMITH-GOODHUE- u. Orcin-Test positiv,

zur FEHLING'schen Lsg. negativ verhielt. Nach dem Erhitzen des I in konz. HCl oder durch Extrahieren der Samen mit Ae. erhielt man eine „Amorphigenin“ benannte Verb. von der Zus. $C_{22}H_{22}O_6$, F. 191—192°, die FEHLING'sche Lsg. reduzierte. Es scheint sich also um Glykoside zu handeln, die sich bei gewissen Farb-Rkk. wie Rotene verhalten. (Science [New York] 99. 99—100. 4/2. 1944. U. S. Dep. of Agric. Bureau of Entomol. u. Plant Quarantine, Agric. Res. Administration.) DEHN. 4420

Emmett Bennett, *Die Hemicellulosen von Futterpflanzen*. Vf. untersuchte die Hemicellulosen der Grasarten *Festuca ovina* (I) u. *Anthoxanthum odoratum* (II). I hat einen hohen Geh. an Rohfaser, 18,11% Polyuronid-Hemicellulosen u. ist wasserarm, II enthält nur 12,05% Hemicellulosen u. ist wasserreich. Die Hemicellulose von I lieferte folgende Analysenwerte: 6,15% Uronsäureanhydrid, ~1% *l*-Arabinose, 82,02% *d*-Xylose; *Glucose* war nachweisbar, Galaktose nicht; die Hemicellulose von II: 7,69% Uronsäureanhydrid, 18,87% *l*-Arabinose, 60,66% *d*-Xylose. *Glucose* war nachweisbar, Galaktose nicht. Die mol. Verhältnisse der 3 Hauptbestandteile Uronsäureanhydrid:l-Arabinose:d-Xylose sind mit hin für I 1:0,2:15,7, für II 1:2,9:9,3. Vf. wirft die Frage auf, ob der hohe Arabinosegeh. der Hemicellulosen von II in Beziehung zu dem hohen Feuchtigkeitsgeh. von II steht. (J. biol. Chemistry 146. 407—09. Dez. 1942. Amherst, Mass., Agric. Exp. Stat.)

OHLER. 4420

R. Jaretsky, *Über ein kristallines, dem Betulin ähnliches Steroid aus der Rinde von *Platanus orientalis* L.* Zur Isolierung einer bei Temp. über 200° als Efflorescenz auftretenden Substanz, für die der Name *Platanin* (I; $C_{30}H_{50}O_4$ oder $C_{30}H_{51}O_4$) vorgeschlagen wird, aus der Rinde von *Platanus orientalis* L. wird folgende Meth. vorgeschlagen: die gepulverte Rinde wird nach der SOXHLET-Extraktion mit Chlf. mit Tierkohle geklärt, bei der Verdrängung des Chlf. durch mehrmaliges Eindampfen mit Methanol krist. I aus der methanol. Lsg., kräftige, stark glänzende Nadeln oder sternförmig oder fächerartig angeordnete Nadeln oder Nadelbüschel. I zeigt eine Braunfärbung bei 270—280°, F. 313 bis 315° (von Erhitzungsgeschwindigkeit abhängig), beim Einbringen in einen 310° heißen Block u. Temperatursteigerung von 1^o/3—5 Sek. F. 321—323°; bei längerer Aufbewahrung bei 130° Gelbfärbung u. F.-Erniedrigung auf 265° (Braunfärbung bei 222°) bzw. 270° (im vorgewärmten Block). I ist geruch- u. geschmacklos, unlösl. in W., gut in kaltem Chlf. u. Aceton, weniger in Eisessig, schwach lösl. in kaltem Bzl., Methanol, A. u. Ae., in letzterem gut in der Hitze, unlösl. u. unverändert in wss. 5%ig. KOH bzw. H_2SO_4 . I sublimiert bei ca. 250° u. gibt wie das Betulin positive Rkk. nach LIEBERMANN u. SALKOWSKY. (Arch. Pharmaz. Ber. dtsh. pharmaz. Ges. 282. 75—77. März/April 1944. Braunschweig, TH, Pharmakognost.-Botan. Inst.) H. J. KOCH. 4420

John V. Scudi, *Gebundenes Pyridoxin in Konzentraten aus Reiskleie*. Mit Hilfe der vom Vf. beschriebenen colorimetr. Meth. (C. 1942. II. 2048) wurde früher gezeigt, daß ein kleiner Teil des *Vitamins B₆* im Stoffwechsel in der 4-Oxymethyl-Gruppe verändert u. durch die Nieren ausgeschieden wird. Eine größere Fraktion des Vitamins wird bei Mensch u. Hund, aber nicht bei der Ratte, vermutlich in der 3-Methylgruppe gebunden. Nunmehr wird gezeigt, daß Reiskleie außer freiem Pyridoxin auch noch eine wasserlösl. Verb. dieses Vitamins mit Eiweiß von niedrigem Mol.-Gew. enthält. (J. biol. Chemistry 145. 637—39. Okt. 1942.) SCHEUNERT. 4425

Winston W. Jones, C. W. van Horn, Alton H. Finch, Margaret Cammack Smith und Emily Caldwell, *Eine Notiz über Ascorbinsäure-Stickstoff-Beziehungen in Grapefruit*. Grapefruits von Bäumen mit hoher N-Ernährung sind weniger süß, blasser, dickschaliger u. unansehnlicher als solche, deren Bäume weniger N aufnehmen konnten. Sie enthalten weniger Ascorbinsäure (I), z. B. während der Reifezeit (September—Januar) nur 35 bis 41 mg/ml Saft, d. h. 20—25% weniger als Früchte aus N-armem Boden. Trägt man den N-Geh. in mg/ml als Abzisse u. den zugehörigen I-Geh. als Ordinate in ein Koordinatensystem ein, so erhält man annähernd eine Gerade mit dem Richtungsfaktor $m = -0,91$. Die erhaltenen I-Werte liegen im allg. höher als bisher erhaltene. (Science [New York] 99. 103—04. 4/2. 1944. Univ. Arizona, Agric. Exp. Station.) DEHN. 4425

Arnold C. Ott und Charles D. Ball, *Einige Bestandteile der Samenschalen der gemeinen Bohne, *Phaseolus vulgaris*, und ihre Beziehung zur Wasserretention*. Die Samenschalen von *Phaseolus vulgaris* bestanden zu 19% aus Polyuroniden (I), zu 21% aus echten Pentosanen (II) (bezogen auf Trockengewicht), während der Proteingeh. 5% betrug. Der Geh. an I u. II wurde durch Behandlung mit 1%ig. Essigsäure oder 1%ig. $NaHCO_3$ nicht geändert; 0,8%ig. NaOH verminderte ihn deutlich. Auch die Proteinmenge nahm mit NaOH wesentlich, mit $NaHCO_3$ geringfügig ab. I u. II schienen eine Bedeutung für die W.-Retention im Samen zu besitzen, jedoch war eine klare Beziehung noch nicht erkennbar. (Arch. Biochemistry 3. 189—92. Okt./Dez. 1943. East Lansing, Mich., State Coll. of Agric. and Applied Science.) ERXLBEN. 4450

Fonseca Ribeiro, *Einfluß von Sulfanilamid auf die Keimung von Samen*. Reissamen wurden während der Keimung auf feuchtem Filtrierpapier mit wechselnden Mengen von *Sulfanilamid* (I) (0—10 mg/10 com) behandelt. In allen Verdünnungen zeigte sich eine starke Hemmung der Keimung, aber keine Abtötung der Samen. Diese hemmende Wrkg. von I konnte wie die bakterioostat. durch *p-Aminobenzoesäure* aufgehoben werden. (J. biol. Chemistry 152. 665—67. März 1944. São Paulo, Brasilien, Univ., Dep. of Biol. Chemistry.)

ERKLIEBEN. 4455

E. R. Ebersole, Claire Guttentag und P. W. Wilson, *Das Wesen der durch Kohlenmonoxyd bewirkten Hemmung der biologischen Stickstoffaufnahme*. Unter den verschied. Möglichkeiten, den Hemmungsmechanismus einer enzymat. Rk. zu studieren, fanden Vff. die graph. Meth. von LINEWEAVER u. BURK (J. Amer. chem. Soc. 56. [1934.] 658) bes. geeignet. Für den vorliegenden Fall der N₂-Fixierung u. ihrer Hemmung durch CO wurde außerdem eine statist. Wertung der Versuchsdaten vorgenommen. Die Geschwindigkeit der N₂-Aufnahme wurde im Mikrorespirometer nach WARBURG gemessen, entweder mit Kulturen von *Azotobacter vinelandii* oder mit beimpften Kleeplanzen (vgl. WILSON u. LIND, J. Bacteriol. 45. [1943.] 219). Die Resultate von über 40 Verss. mit verschied. N₂- u. CO-Drucken wurden mathemat. analysiert. Dies führte zu der Folgerung, daß die Hemmung der N₂-Fixierung durch CO primär keine Konkurrenz-Rk. ist. Daneben waren Anzeichen für eine konkurrierende Hemmung vorhanden, d. h. für größere Affinität des CO zur *Nitrogenase* als zum *Nitrogenase-N₂-Komplex*. Letztere Rk. spielt jedoch quantitativ eine untergeordnete Rolle. (Arch. Biochemistry 3. 399—418. Okt./Dez. 1943. Wisconsin, Univ., Dep. of Agric. Bacteriol.)

ERKLIEBEN. 4460

Niilo Rautanen, *Umaminierung in grünen Pflanzen*. Vf. untersuchte die Transaminierung in vielen verschied. Pflanzengeweben an mehreren Systemen. Bei den folgenden Kombinationen nahm die Stärke der Umaminierung in der gegebenen Reihenfolge ab: 1) α -Ketoglutar säure + l(-)-Asparaginsäure \rightleftharpoons l(+)-Glutaminsäure + Oxalessigsäure; 2) α -Ketoglutar säure + l(+)-Alanin \rightleftharpoons l(+)-Glutaminsäure + Brenztraubensäure; 3) Oxalessigsäure + l(+)-Alanin \rightleftharpoons l(-)-Asparaginsäure + Brenztraubensäure; 4) α -Ketoglutar säure + l(+)-Valin \rightleftharpoons l(+)-Glutaminsäure + α -Ketovaleriansäure (nur sehr schwache Reaktion). (J. biol. Chemistry 163. 687—88. Juni 1946. Helsinki, Finnland, Biochem. Inst.)

ERKLIEBEN. 4460

George O. Kohler, *Einfluß der Wachstumsstufe auf die Chemie der Gräser*. Etwa 3 Wochen nach der Aussaat beginnend, untersuchte Vf. die Sprosse von Haferpflanzen in Abständen von 3 Tagen. Er bestimmte den Geh. an *Proteinen*, *Fetten*, *Cellulose* (I), *Chlorophyll*, *Carotin*, *Riboflavin*, *Ascorbinsäure*, *Thiamin*, *Biotin* (II), *Pantothensäure* (III), *Lactobacillus casei*-Faktor, *Nicotinsäure* (IV) u. suchte einen Zusammenhang zwischen der jeweiligen Konz. der Stoffe u. dem physiol. Zustand der Pflanze. Die maximale Konz. traf bei den meisten Faktoren mit der Zeit der Internodienstreckung zusammen, nur bei II u. III lag sie später, bei IV früher. Die Konz. von I stieg während der ganzen Versuchszeit an. Der Wachstumsgrad der Hauptsprosse entsprach der Gleichung $W = A \cdot e^{kt}$. (J. biol. Chemistry 152. 215—23. Febr. 1944. Kansas City, Mo., Cereophyl Laborr., Inc.)

ERKLIEBEN. 4480

G. L. Funke, *Die Wirkung von Phenoxyverbindungen auf Wasserpflanzen*. Die Verss. wurden ausgeführt mit *Nymphaea odorata*, *N. terminalis*, *N. Devonensis* u. *Limnanthemum nymphaeoides*. 2,4-Dichlorphenoxyessigsäure (I) bewirkte bei diesen Pflanzen starkes Wachstum der Petiolen. In 1—5 Wochen erreichten die Petiolen das 2—5fache ihrer n. Länge, wenn sie in Lsgg. von I (0,25—2 mg/Liter) wuchsen. Die optimale Konz. war 0,5 mg/Liter. 4-Chlorphenoxyessigsäure war weniger wirksam, u. zwar erst nach längerer Versuchszeit. (Proc., Kon. nederl. Akad. Wetensch. 49. 967—71. Okt. 1946. Gent, Univ., Botan. Inst.)

ERKLIEBEN. 4485

Otto Fischnich, *Über Kallus-, Wurzel- und Sproßbildung bei Populus nigra var. pyramidalis*. An Steckhölzern von *Populus nigra var. pyramidalis* wurden Verss. mit Pasten u. Lsgg. verschied. Konz. von β -Indolylessigsäure sowie β -indolylessigsaurem K bzw. Na angestellt, um die Bedeutung des *Wuchsstoffes* (I) bei der Kallusbldg. sowie bei der Anlage u. dem Austreiben von Wurzeln u. Sprossen festzustellen. Horizontal orientierte Steckhölzer bilden an beiden Schnittflächen stärkeren Kallus als aufrecht oder invers orientierte Stcklinge. Da die stärkere Kallusbldg. von der I-Konz. in den kallusbildenden Geweben abhängig ist, muß in horizontal liegenden Stücken der Geh. an I gesteigert sein. Dieser Unterschied bleibt auch bei künstlicher Zufuhr von I bestehen, jedoch kann durch Zufuhr von I am Apikalkallus, aus dem normalerweise Sprosse entstehen, die Sproßbldg. völlig unterdrückt u. eine Wurzelbldg. ausgelöst werden. Umgekehrt ließ sich am Basalkallus Sproßbldg. hervorrufen, wenn dort die I-Konz. herabgesetzt wurde (durch Ringelung der Stengelstücke bzw. Entfernung kleiner Rindenstücke).

Wird I in hoher Konz. einem Zweigstück durch die apikale Schnittfläche zugeführt, so wird das Austreiben der vorhandenen Sproßanlagen gehemmt, das der vorhandenen Wurzulanlagen dagegen gefördert. — Der I-Transport erfolgt nicht nur in der Rinde u. im Cambium, sondern I kann auch im Holzteil basalwärts geleitet werden. (Beitr. Biol. Pflanzen 27. 339—71. 1944. Frankfurt, Univ., Botan. Inst.) KLESSE. 4485

E₅. Tierchemie. Tierphysiologie. Tierpathologie.

V. Suntzeff und Christopher Carruthers, *Die Mineralzusammensetzung der menschlichen Epidermis*. Die Mineralzus. der menschlichen Epidermis beträgt im Durchschnitt 0,322 mg K, 0,122 mg Na, 0,018 mg Mg u. 0,015 mg Ca pro 100 mg Epidermis. (J. biol. Chemistry 160. 567—69. Okt. 1945. Washington, Univ., School of Med. u. St. Louis.) W. KOCH. 4510

L. B. Winter, *Der Gehalt des Säugerherzens an Inosit*. 18 g frisches Ochsenherzgewebe wurde 2 $\frac{1}{2}$ Std. lang mit Pottaschelsg. am Rückfluß gekocht, u. dann wurde der Inosit (I)-Geh. bestimmt. Er schwankte von Herz zu Herz u. bewegte sich zwischen 68,9 u. 134,8 mg I/100 g frisches Herzgewebe bei 4 Herzen. Die Ventrikel enthielten immer mehr I als die Vorhöfe. Das Muskelgewebe mit dem HISSCHEN Bündel enthielt stets weniger I als das übrige Ventrikelgewebe. In den PURKINJESCHEN Fasern wurden 53 mg I/100 g gefunden. (J. Physiology 103. 27P—28P. 15/12. 1944. Sheffield, Univ., Dep. of Physiol.) W. BRANDT. 4520

H. J. Florestano, J. E. Faber und L. H. James, *Untersuchungen über die Zusammenhänge zwischen diastatischer Aktivität des Speichels und dem Auftreten von Zahnkaries*. Bei 166 Personen mit u. ohne Zahnkaries wurde die diastat. Wirksamkeit des Speichels mit Hilfe des Stärke-J-Testes bestimmt. Die durchschnittliche Zeit, die zur Hydrolyse der Stärke notwendig war, betrug bei den gesunden Fällen 9,3 Min., bei den übrigen 4,0 Minuten. Daraus ist ersichtlich, daß die diastat. Wirksamkeit des Speichels als Maß für die Cariesempfindlichkeit angesehen werden kann. (J. Amer. Dental Assoc. 28. 1799—1803. Nov. 1941. College Park, Md.) HILDEGARD BAGANZ. 4552

R. R. Greene und M. W. Burrill, *Vierundzwanzig-Stunden-Reaktion auf Androgene bei unreifen männlichen Ratten*. 24 Std. nach der Verabreichung von Testosteronpropionat beobachtet man bei unreifen männlichen Ratten ein Anwachsen der Prostata und der Samenbläschen. Diese Gewichtszunahme ist proportional der angewandten Dosis. (Proc. Soc. exp. Biol. Med. 45. 780—82. Dez. 1940. Chicago, Northwestern Univ. Med. School, Dep. of Physiol. and Pharmacol.) F. FISCHER. 4559

A. J. Cunningham, *Eine Zusammenfassung der modernen Kenntnisse über weibliche Sexualhormone und ihre Anwendung in der Therapie*. Zusammenfassende Mitt. über die Wechselwrgk. von gonadotropen u. Sexualhormonen, die Beeinflussung des weiblichen Cyclus u. über Indikationen der Hormontherapie. Abschließend wird auf Ähnlichkeiten zwischen emigen Vitaminen u. Hormonen hingewiesen. (Med. J. Australia 2. 58—62. 8/7. 1939. Sydney, Hospital.) HILDEGARD BAGANZ. 4559

Reinhold Elert, *Der Einfluß der weiblichen Keimdrüsenhormone auf die Thrombocyten*. Bericht über experimentelle Unters. über den Einfl. weiblichen Keimdrüsenhormons auf die Thrombocyten (I). Bei Verwendung von Östradiol kam es 7 Std. nach intravenöser Injektion zu einem Absinken der I. Gegensinniges Verh. wurde beim Gelbkörperhormon beobachtet. Das Maximum des I-Anstieges nach intravenöser Progesteroninjektion wurde nach 6 Std. erreicht. Die Unters. genitalgesunder Frauen ergab während des Cyclus einen I-Abfall während der Menstruation u. zur Zeit des Follikelsprunges. (Schweiz. med. Wschr. 76. 1090—92. 19/10. 1946. Graz, Univ., Frauenklin.) BALZER. 4559

W. U. Gardner, *Das Wachstum der Brustdrüsen bei hypophysektomierten Mäusen*. Durch die Injektion von Desoxycorticosteronacetat (I), Progesteron (II) u. Östradioldipropionat (III) wird innerhalb von 15 Tagen ein geringes Wachstum der Brustdrüsen einiger hypophysektomierter männlicher Mäuse bewirkt. Eine ausgedehntere und schnellere Proliferation der Brustkanäle wie oben behandelter Mäuse tritt auf, wenn I oder II mit III zusammen verabreicht wird. (Proc. Soc. exp. Biol. Med. 45. 835—37. Dez. 1940. Yale, Univ. School of Med., Dep. of Anatomy.) F. FISCHER. 4559

M. Turpault, *Testosteron bei uterinen Blutungen*. (Vgl. C. 1943. II. 1197.) Vf. untersuchte die Wrgk. des Testosterons (I) auf den weiblichen Organismus u. teilt mit, bei welchen Blutungen die Anwendung des I indiziert ist, u. in welcher Dosierung sie zu erfolgen hat. Bei der Auslösung funktioneller Hämorrhagien spielen Hypophyse u. Ovarien im inkretor. Syst. die größte Rolle. Bei Überproduktion von Hypophysenhormon u. dadurch hervorgerufenen Hämorrhagien wurde I erfolgreich mit 25 mg pro Woche für 6 Monate angewendet. Sowohl bei Hyper- als auch bei Hypofunktion der Ovarien kann I therapeut.

verwendet werden, am besten in Kombination mit *Follikulin* u. *Progesteron*. (Gynécol. et Obstétr. 42. 201—07. 1942.) BALZER. 4559

Robert C. Grauer, Chester F. Beall und G. Randolph Wilson, Reaktion des Endometriums auf Diäthylstilböstrol bei Menopausen, die durch Radiumbehandlung verursacht sind. (Vgl. C. 1943. II. 1722.) Es wurde der Einfl. von *Diäthylstilböstrol* (I) bei Amenorrhoeen durch Vaginalabstriche (Meth. von PAPANICOLAOU u. SHORN) untersucht, die durch Radiumbehandlung verursacht waren. Es zeigte sich, daß diese Fälle sich dem I gegenüber stärker refraktär verhielten als n. physiol. Prozesse oder Menopausen nach operativer Sterilisation. I stimuliert die Drüsen, das Stroma u. das Myometrium der Radiumbehandelten Fälle, während die endometriale u. vaginale Rk. verzögert ist, so daß die Therapie eine größere Dosis erforderlich macht im Vgl. zur Behandlung physiol. Menopausen. (Amer. J. Pathol. 17. 87—92. Jan. 1941. Pittsburgh, Pa., Dep. of Res. in Endocrin. and Metabolism, Will. H. Singer Mem. Res. Labor., Allegheny Gen. Hosp.) HOHENADEL. 4559

John W. Holmes, J. Albright Jones, Nathan H. Einhorn und Louis A. Wikler, Die Behandlung der Vulvovaginitis gonorrhoeica bei Kindern. Ein Bericht über 18 mit Implantation von Östradiolbenzoat behandelte Fälle. Bei 18 Kindern (Alter 4 Monate bis 10 Jahre) mit Vulvovaginitis gonorrhoeica wurden je 90000 I.E. *Östradiolbenzoat* in Form eines Kügelchens in das Gesäßfett implantiert. Durchschnittlich 8,3 Tage nach Implantation erschienen squamöse Epithelien im Vaginalabstrich, durchschnittlich 13,6 Tage nach Implantation waren die Abstriche gonokokkenfrei. Rückfälle wurden bislang nicht beobachtet. Bei 1 Kind (4 Monate alt) traten 2mal leichte Vaginalblutungen auf, 4 weitere Kinder zeigten leichte Vergrößerung der Brüste, die sich langsam zurückbildete. Die Behandlungsmeth. scheint wirksam u. sicher zu sein. (J. Pediatrics 19. 70—75. Juli 1941. Philadelphia, Pediatric Dep. General Hospital.) ALBERTY. 4559

J. P. Greenhill und S. C. Freed, Ammoniumchlorid bei prämenstrualen Beschwerden. Nach Verabreichung von täglich 2—4 g NH_4Cl , bei Entzug von NaCl , während der letzten 10—14 Tage des Menstrualcyclus wurden bei 50 Frauen mit prämenstrualen Spannungen zum Teil dram. Erfolge erzielt. Es wird angenommen, daß die auftretenden Beschwerden durch eine Zurückhaltung des Na durch die vermehrt gebildeten Ovarialhormone unter Ausbildung eines Gewebsödems hervorgerufen werden. Bei Ersatz des Na-Ions durch NH_4 -Ion werden diese Symptome verhindert. (Clinical Med. 48. 218. Sept. 1941. Chicago.) HILDEGARD BAGANZ. 4559

H. I. Schou und C. Trolle, Beobachtungen des Stickstoffstoffwechsels bei Patienten mit manisch-depressivem Irresein, mit besonderer Berücksichtigung der Aminosäuren und des nicht an Eiweiß gebundenen Stickstoffs im Plasma. Zunahme des *Hypophysenvorderlappenhormons* (I) verursacht höhere N-Ausscheidung im Harn u. Abnahme der Aminosäuren- u. N-Werte im Plasma. Die Beobachtungen ergaben, daß Wiederherstellung der Manisch-Depressiven (sei es spontan oder nach Schockbehandlung) mit großer Umstellung im endokrinen Syst. verbunden ist. Es wird daher zur Therapie die Anwendung hoher Dosen von I vorgeschlagen, um den bei Heilung beobachteten Anstieg der N-Werte u. damit die Heilung selbst zu bewirken. Eine andere Erklärung der beobachteten N-Stoffwechselvorgänge ist noch möglich: vom Hypothalamus werden sowohl die Stoffwechselveränderungen als auch die Gemütsstimmungen reguliert. (Acta psychiat. neurol. [Copenhagen] 19. 495—516. 1944. Klinik für Nerven- u. Geisteskrankheiten „Filadelfia“.) BALZER. 4560

J. H. Gaaernstroom und S. E. de Jongh, Für die Progesteronbildung notwendige Bedingungen. Jungen weiblichen Ratten wurden 10 Tage täglich 10 I.E. *Gestyl* (gonadotropes Seruhormonpräp., *Organon*) subcutan injiziert. Hierdurch wurde Follikelwachstum u. auch Luteinisierung gefördert. Den Tieren wurde am 4. Tage die Hypophyse entfernt. Darauf unterblieb die *Progesteron*-Bldg., während im Ovar weiter *Östron* (I) gebildet wurde. Zum Nachweis der „luteotropen“ Wrkg. wird also festgestellt, ob die Injektion des Präp. beim hypophysenlosen Tier die I-Bldg. unterdrückt u. ob die Vagina sich am Schluß des Vers. in Mucifikation befindet. Dies wurde mit 0,1 cem *Prolactin* (*Organon*), 2mal täglich subcutan injiziert, erreicht. *Östradiolbenzoat* hatte eine noch ungeklärte östrushemmende Wrkg. auf die Ovarien hypophysenloser Ratten. *Prolactin* scheint mit dem die *Progesteron*-Bldg. des Ovars auslösenden Hypophysenhormon ident. zu sein. Beim Fehlen der Hypophyse oder ihrer Hormone haben östrogene Substanzen keine luteotrope Wirkung. (Acta brevia neerl. Physiol., Pharmacol., Microbiol. E.A. 14. 46—49. 1946. Leyden, Univ., Pharmacol. Labor.) CARLS. 4560

Aubrey Gorbman, Die Brauchbarkeit des gemeinen Goldfisches für den Test auf thyreotropes Hormon. Auf der Basis der ungewöhnlichen Reaktionsfähigkeit des Thyreoidgewebes vom Goldfisch auf kleine Mengen von *Hypophysen-Thyreotropin* wird ein empfindlicher u. wenig umständlicher Test aufzubauen versucht. Man mißt dazu die Höhe der

Epithelzelle (normalerweise $1 \mu \pm 0,5 \mu$) u. gibt je nach deren prozentualem Anwachsen die Stärke der Rk. an: 50% (2 μ) ist die Minimalrk., 175% (3,5 μ) mäßig, 300% (5 μ) stark u. 500% (9—10 μ) sehr stark. (Proc. Soc. exp. Biol. Med. 45. 772—73. Dez. 1940. Berkeley, Univ. of Calif., Dep. of Zool. and Inst. of Exp. Biol.) F. FISCHER. 4560

R. A. Woodbury, W. F. Hamilton, Perry P. Volpitto, B. E. Abreu und H. T. Harper jr. Die Beeinflussung der Herzkontraktionen und des Blutdruckes durch Oxytocin beim Menschen. Hypophysenpräpp., welche die Oxytocin-Fraktion enthalten, vermindern vorübergehend den Arteriendruck, schwächen die Herzkontraktionen u. beeinflussen das EKG. Diese Änderungen werden weder durch Histamin noch durch Acetylcholin verursacht. Manchmal tritt eine Vasodilatation ein, aber sie ist weder abhängig von der Herzkontraktion u. plötzlichen Blutdruckänderungen noch für diese verantwortlich. (J. Pharmacol. exp. Therapeut. 81. 95—100. Mai 1944. Univ. of Georgia, Dep. of Pharmacol., Physiol., Anaesth. and Med.) BRAUKMANN. 4560

I. Abelin, Die Bedeutung der Nebennierenrindenhormone und der Steroide für den Kohlenhydratstoffwechsel. Übersicht. (Schweiz. med. Wschr. 76. 527—30. 15/6. 1946. Bern, Univ., Med.-Chem. Inst.) DANNENBAUM. 4561

Eleanor M. Humphreys und Lilian Donaldson, Degeneration der Nebennierenrinden durch Germanin. Germanin (I) verursacht in tox. Dosen bei kleinen Labortieren Degeneration der Nebennierenrinden. Kleinere, häufige Dosen, die den therapeut. Dosen vergleichbar sind, rufen ähnliche, aber weniger intensive Veränderungen hervor. Bei Patienten mit Pemphigus wurde wahrscheinlich gelegentlich cytotox. Atrophie der Nebennieren durch I hervorgerufen. Möglicherweise haben auch andere Therapeutica ähnliche tox. Wrkgg. auf die Nebennierenrinde. (Amer. J. Pathol. 17. 767—75. Sept. 1941. Chicago, Ill., Univ., Dep. of Pathol.) BALZER. 4561

A. P. de Groot und G. A. Overbeek, Die Wirkung von Desoxycorticosteronacetat auf den Glykogengehalt der Leber normaler und nebennierenloser Ratten. Desoxycorticosteronacetat (täglich 2 mal 2 mg $3\frac{1}{2}$ Tage) hat sowohl bei der n. Ratte als auch bei der nebennierenlosen Ratte nur einen sehr geringen Einfl. auf das Glykogen-Speicherungsvermögen der Leber. (Acta brev. neerl. Physiol., Pharmacol., Microbiol. E. A. 14. 42—45. 1946. Oss, Pharmacol. Labor. of Organon.) CARLS. 4561

F. Verzár, Toxizitätsuntersuchungen mit Desoxycorticosteron. Verss. an Ratten beweisen, daß Desoxycorticosteronacetat (I) nicht in Sexualhormone umgewandelt wird. Behandelte Tiere wuchsen genau so wie kastrierte Kontrollgruppen; die Wachstumskurven zeigen, daß die im Wachstum sich ändernden sek. Geschlechtseigg. durch die Behandlung nicht verändert werden. Ebenso zeigten die Tiere bzgl. der äußeren sek. Geschlechtscharaktere keinerlei Abweichungen von unbehandelten Kastraten. Die Behandlung von graviden Müttern mit großen Dosen von I beeinflusste weder den Verlauf der Gravidität noch die Lactation, ebensowenig das Geschlecht, das Wachstum u. Verh. der Jungen. Selbst eine 7 Monate anhaltende Behandlung mit I verursachte keinerlei tox. Erscheinungen. Dauerbehandlung, auch während der Gravidität, scheint demnach vollständig ungefährlich zu sein. (Helv. physiol. pharmacol. Acta 2. C 55—58. 1944. Basel, Univ., Physiol. Inst.) HELLMANN. 4561

Frank A. Hartmann, Nebennierenhormone in der Praxis. Verkürzte Wiedergabe der C. 1942. I. 1015 referierten Arbeit. (Clinical Med. 48. 218. Sept. 1941. Columbus, O.) HILDEGARD BAGANZ. 4561

Willy Stähli, Percorten bei postoperativen Zuständen. Vf. berichtet über die Verwendung des Percorten (CIBA; I), eines wasserlös. synthet. Nebennierenrindenhormons. I wurde postoperativ zur Verhinderung der Darm lähmung verwendet u. bewährte sich gut. Die peristaltikfördernde Wrkg. kam der Prostigmin gleich. Gute Wrkg. auch auf den peripheren Kreislauf, dabei keine Unverträglichkeit. (Schweiz. med. Wschr. 76. 609—10. 6/6. 1946. Winterthur, Kantonsspital.) BALZER. 4561

A. Kappert, Die Behandlung der Nebenniereninsuffizienz mit Percorten. Mitt. über die Behandlung des Nebennierenrindenausfalls mit Percorten (Desoxycorticosteronacetat) (I). I wurde als Lsg. in Sesamöl injiziert, als Linguetten verabreicht oder in Form von Implantationstables angewandt. Eine weitere Depotwrkg. wurde durch Kristallsuspensionen, die subcutan injiziert wurden, erzielt. In Form eines Glykosids konnte I als wasserlös. Präp. angewandt werden. Über die Kontrolle, Erfolge u. die Zwischenfälle der Therapie wird an Hand von Krankengeschichten berichtet. (Schweiz. med. Wschr. 76. 1304—08. 21/12. 1946. Bern, Univ., Med. Poliklin.) HILDEGARD BAGANZ. 4561

Charles P. Leblond, I. Darin Puppel, E. Riley, M. Radike und George N. Curtis, Untersuchungen über Radiojod und Jodverbindungen bei menschlichen Kropfschilddrüsen. Schilddrüsenadenome sind funktionell weniger akt. als das umgebende Schilddrüsenewebe.

Das ist nachweisbar durch geringeren Jodgeh., geringere Fixation des Radiojods u. lang sameren Jodumsatz. Diese Verhältnisse wurden an 1 letalen Fall von Adenom u. 4 Fällen von Knotenkröpfen gezeigt. Ein hoher Jodspiegel im Blut scheint hohe Konz. von Jod in der Thyreoidea zu erzeugen. Das in die Schilddrüse gelangte anorgan. J wird in Dijod tyrosin umgewandelt u. als solches im Koll. der Schilddrüsenfollikel gespeichert. (J. biol. Chemistry 162. 275—85. Febr. 1946. Columbus, Ohio, Univ.) BALZER. 4562

A. L. Franklin und I. L. Chaikoff, *Die Wirkung der Sulfonamide auf die Umwandlung von anorganischem Jodid in vitro zu Thyroxin und Dijodtyrosin unter Verwendung von Schilddrüsenewebe mit radioaktivem Jod als Indicator.* (Vgl. C. 1945. I. 803.) Die Wrkg von Sulfanilamid, Sulfapyridin, Sulfagunaidin, Sulfathiazol u. Sulfadiazin auf die Um wandlung von anorgan. ¹³¹J zu Thyroxin u. Dijodtyrosin bei überlebenden Schnittern von Schilddrüsenewebe wird bestimmt. Bei einer Konz. von 10⁻³ verhindern die Sulfon amide die Bldg. von radioakt. Dijodtyrosin u. radioakt. Thyroxin. Die Aufnahmemengen der Schilddrüsen-schnitte für ¹³¹J aus der RINGER-Lsg. waren bei Anwesenheit der Sulfon amide in der Konz. von 10⁻³ nicht wägar herabgesetzt. (J. biol. Chemistry 152. 295 bis 301. Febr. 1944. Berkeley, Univ. of Calif., Dep. of Physiol.) BALZER. 4562

Otto Bayard, *Ein Vorschlag zur Therapie der Poliomyelitis.* Da das Virus der Polio myelitis durch oxydierende Substanzen leicht zerstört werden kann, schlägt Vf. vor, mit Thyroxin den Umsatz von naszierendem Sauerstoff zu steigern. Gleichzeitig müßten Traubenzucker u. Adrenalin verabreicht werden. (Schweiz. med. Wschr. 75. 156. 17/2. 1945. St. Niklaus [Wallis].) R. KÖNIG. 4562

Paul Starr und Herman Pomeranze, *Therapeutische Untersuchungen des Hyperthyreoidismus.* Es wurde versucht, Stoffe zu finden, die eine steuernde Wrkg. auf die Tätigkeit der Schilddrüse ausüben. Die Wirksamkeit von *gnadotropen Hormonen*, ge trockneter Schilddrüsensubstanz in Verb. mit LUGOLScher Lsg., *Schilddrüsenhormon*, *Testosteronpropionat*, *Vitamin A* u. *Vitamin C* auf die Überfunktion der Drüse wurde an einigen Patienten erprobt. Die Ergebnisse wurden in graph. Darstellungen deutlich ge macht. (Ann. intern. Med. 15. 226—43. Aug. 1941. Chicago, Ill.)

HILDEGARD BAGANZ. 4562

I. Abelin, *Über den Mechanismus der Thiouracilwirkung bei der Hyperthyreose.* Zur Klärung der Thiouracil (I)-Wrkg. wurden Verss. an künstlich hyperthyreoidisierten u. gleichzeitig mit den einzelnen S-haltigen Substanzen behandelten Ratten durchgeführt. Durch I werden die vielseitigen schädlichen Einfl. des Thyroxins (II) gehemmt. Grundumsatzerhöhungen bleiben aus, die Leber behält ihr Glykogenbildungsvermögen, der Cholesteringeh. der Nebennieren bleibt normal. Der Kreatinstoffwechsel des Muskels u. bes. des Herzens wird zwar trotz I geschädigt, aber in schwächerem Maße als durch II allein. Die Verss. machen einen peripheren Mechanismus wahrscheinlich derart, daß durch das Zusammentreffen mit I das II chem. verändert u. somit unwirksam wird; vermutlich kommt es zur Jodifizierung durch die S-Komponente. Ähnlich wie I wirken *Allylthioharnstoff* u. *Rhodanammonium*. Einen gewissen Schutz gegen experimentelle II-Vergiftung bieten auch *Methionin*, *Cystin* u. *Cystein*, doch nicht in dem Maße wie I. (Helv. physiol. pharmacol. Acta 3. C 31. 1945. Bern, Univ., Med.-Chem. Inst. u. Physiol. Inst.)

HELLMANN. 4562

W. Hadorn und K. Beer, *Die neue Behandlung des Morbus Basedowi und der Hyperthyreosen mit Thiouracilderivaten.* Literaturübersicht. Eigene Verss. mit *Methylthiouracil* (I; DR. A. WANDER A.-G., Bern, *Thiomidil* [2-Thio-4-methyl-6-oxypyrimidin]) an 32 Fäl len, davon 28 Hyperthyreosen, bei ambulanter Behandlung u. wöchentlicher Kontrolle. Dosierung 7 Tage 0,24 g, dann 5 Tage 0,12 g, 10 Wochen 0,08 g, danach 0,04 g täglich, Behandlungsdauer 5 Monate. I kann jederzeit neu eingesetzt werden, ohne an Wrkg. einzubüßen. Genaue Beschreibung der einzelnen Fälle, die in der Mehrzahl auf I mit raschem Abfall des Grundumsatzes zur Norm, Abnahme der Pulsfrequenz u. Blutdruckamplitude u. Gewichtszunahme reagierten. Bei vorsichtiger I-Anwendung übertrifft I bei der BASE now-Behandlung alle anderen Mittel an Zuverlässigkeit u. das J wahrscheinlich auch an Ungefährlichkeit. (Schweiz. med. Wschr. 75. 829—35. 22/9. 1945. Bern, Univ., Med. Poli klinik.)

DOSSMANN. 4562

E. Meulengracht, K. Kjerulf-Jensen und K. Schmidt, *Methylthiouracil-Behandlung als kontinuierliche Behandlung der Basedowschen Krankheit.* Es werden die Erfahrungen mit kontinuierlicher Behandlung der Thyreotoxikose mit *Methylthiouracil* (I) an einer größeren Anzahl von Patienten mitgeteilt. Vf. kommen zu dem Schluß, daß man mit der kontinuierlichen I-Behandlung nicht nur eine Kompensation der Symptome, sondern eine wirkliche Heilung erreicht. Trotz gelegentlicher tox. Nebenwrkkg. (Agranulocytose), ist die I-Behandlung weniger gefährlich als die operative. (Nordisk Med. 32. 2806—09. 6/12. 1946. [Dänisch.] Hospital Bispebjerg.)

B. KRAFT. 4562

Knud Lundbaek, *Letal verlaufende Agranulocytose nach Methylthiouracil-Behandlung bei einem Patienten mit Morbus Basedow II, kompliziert durch chronische primäre Polyarthritus und Paratyphus (T. murium)*. Bei einer 53jährigen Frau mit chron. Polyarthritus u. Morbus Basedow II schwanden unter Jod u. Röntgenstrahlen die thyreotox. Symptome. Nach 1jähriger Symptombefreiheit wurde mit *Methylthiouracil (I)* behandelt. Gleich bei Behandlungsbeginn trat ein Paratyphus (*T. murium*) auf. Nach 6 $\frac{1}{2}$ wöchiger I-Behandlung wurde die Schilddrüse bestrahlt. Danach entwickelte sich eine Agranulocytose mit tödlichem Ausgang. (Ugeskr. Laeger 107. 253-55. 22/3. 1945. Sundby-Hosp.) KANITZ. 4562

Ib Kristiansen, *Agranulocytose, verursacht durch Methylthiouracil*. Bei der Behandlung eines Hypertyreoidismus einer 46jährigen Frau mit *Methylthiouracil (I)* (1 g/täglich über 22 Tage) entwickelte sich eine *Agranulocytose*. Diese wird als allerg. Rk., Schädigung des Knochenmarks, angesehen, die ähnlich mit *Amidopyrin* hervorgerufen werden kann. Daher ist eine strenge klin. u. hämatolog. Kontrolle bei Behandlung mit I erforderlich. (Ugeskr. Laeger 107. 255-56. 22/3. 1945. Aarhus, Kommunehosp.) KANITZ. 4562

S. Markees, *Über Säurewirkung auf Zuckerstoffwechsel und Alkalireserve*. Zur Klärstellung des Einfl. verschied. Säuren (β -Oxybuttersäure [I] als Vertreter des Fettsäurestoffwechsels und HCl als Vertreter anorgan. Säuren) auf das Verh. von Blutzucker u. Alkalireserve wurden Stoffwechselunters. an Kaninchen vorgenommen. Es erwies sich als zweckmäßig, die Säurewrkg. im Zustand der relativen Stoffwechsellermüdung, d. h. nach massiver Kohlenhydratvorbehandlung, zu prüfen. Beide Säuren wirken sich gleichartig in Hyperglykämie u. im Absinken der Alkalireserve aus. Zwischen beiden Acidosezuständen besteht aber ein prinzipieller Unterschied insofern, als die I-Acidose unterdrückbar ist, sobald man durch *Insulin (III)*-Zufuhr für die unmittelbare Verwertung dieser Säure im Stoffwechsel sorgt, während die HCl-Acidose durch III unbeeinflusst bleibt. Die Hyperglykämie wird in beiden Acidosezuständen nach HCl u. Essigsäure oft nicht so vollständig, durch III unterdrückt. Es ist also nicht gleichgültig, welche Säuren man zur Erzeugung einer experimentellen Acidose benutzt. Mit der fortlaufenden kurvenmäßigen Verfolgung von Blutzucker- u. Alkalireservewerten bei Säurebelastungen am mit Glucose vorbehandelten Tier, mit u. ohne III, kann man den Beweis dafür erbringen, daß die intermediäre Verwertung der I als physiol. Stoffwechselzwischenprod. eng an den Kohlenhydratumsatz gebunden ist u. durch III gesteuert wird, was für die Erklärung der diabet. Acidose bedeutungsvoll ist. Der vom Vf. aufgestellte Begriff des „Fett“- oder „Keton-effekts“, der in einer reaktiven Hyperglykämie nach Fettsäure- oder Ketonkörperzufuhr besteht, wird als physiol. Stoffwechselhyperglykämie der tox. Säurehyperglykämie nach HCl gegenübergestellt. (Helv. physiol. pharmacol. Acta 2. C 18-19. 1944. Basel, Hoffmann-La Roche & Co. A.-G.) HELLMANN. 4564

George Sayers, Marion Sayers, Johannes D. Plekker, Aline Underhill Orten und James M. Orten, *Der Einfluß der Nebennierenmarkentfernung auf den erblichen Diabetes eines Rattenstammes*. Wurde bei Ratten eines Stammes mit erblichem Diabetes das Nebennierenmark entfernt, zeigten sie nach einer *Glucose*-Injektion einen n. Verlauf der Blutzuckerkurven, wie die Tiere eines Stammes ohne Neigung zu Diabetes. Wurde den medullektomierten Ratten neben *Glucose* auch *Epinephrin* verabreicht, konnte eine diabet. Blutzuckerkurve festgestellt werden. Aus diesen Verss. kann auf einen Zusammenhang zwischen Nebennierenmark u. Diabetes geschlossen werden bei den Ratten des Stammes mit erblichem Diabetes. (Amer. J. Physiol. 141. 466-68. 1/6. 1944. Detroit, Wayne Univ. Coll. of Med., Dep. of Physiol. Chemistry.) DÖRNER. 4564

R. E. Haist und H. J. Bell, *Adrenalektomie, Gonadektomie und der Insulingehalt des Pankreas*. Der *Insulin (I)*-Geh. des Pankreas von Ratten, bei denen die Nebennieren entfernt wurden, unterscheidet sich nicht von dem der Kontrolltiere. Bei der Fütterung von Fett ist der I-Geh. des Pankreas vermindert. Ferner war der I-Geh. nicht unterschiedlich bei n. Tieren u. solchen, bei denen man die Keimdrüsen entfernt hatte. Auch hier führte eine Fütterung mit Fett zu einer Abnahme des I-Geh. des Pankreas. (Amer. J. Physiol. 141. 606-11. 1/6. 1944. Toronto, Canada, Univ. of Toronto, Dep. of Physiol.) DÖRNER. 4564

A. Oswald, *Die extrainsulären Komponenten des Diabetes mellitus*. Nicht nur Veränderungen am Pankreas führen zum Diabetes mellitus. Vielmehr kann die Disharmonie einer Reihe von Inkretdrüsen, die am Kohlenhydratstoffwechsel beteiligt sind, für die Entstehung des Diabetes verantwortlich sein. Vf. unterscheidet zwei Drüsengruppen: 1. Inselapp., Nebennierenrinde u. Leber für die Aufbauphase; 2. Hypophyse, Schilddrüse u. Nebennierenmark für die Abbauphase des Zuckerstoffwechsels. (Schweiz. med. Wschr. 75. 961-66. 3/11. 1945. Zürich.) DÖRNER. 4564

J. H. Gaarenstroom und S. E. de Jongh, *Über Alloxan-Diabetes*. DUNN u. Mitarb. (Lancet 244. [1943.] 484) haben erstmalig durch *Alloxan*-Injektion bei Ratten Diabetes

hervorgerufen. Vff. haben nun 46 Ratten (100—120 g) einmalig 10—20 mg *Alloxan* (I) in 0,25 ccm W. subcutan injiziert; 45 Min. vorher wurden 3 ccm 20%ig. *Glucose-Lsg.* peroral gegeben. Nach I-Injektion tritt eine starke Glykosurie auf. Der Blutzuckergehalt ist erhöht. Der Unterschied wird durch die vorherige *Glucosegabe* deutlicher, ist aber im Vgl. zum menschlichen Diabetes gering. Nach Entfernung der Hypophyse hört die Zuckerausscheidung auf, der Blutzucker ist aber, bes. nach *Glucosegaben*, nicht geringer als bei den mit I behandelten Ratten, denen die Hypophyse nicht genommen wurde. (*Acta brev. neerl. Physiol., Pharmacol., Microbiol. E. A.* 14. 28—30. 1946. Leyden, Univ., Pharmacol. Labor.) CALRS. 4564

F. G. Young, *Experimenteller Diabetes mellitus*. Vff. unterscheidet 4 Typen von experimentellem Diabetes: 1. Diabetes pankreasloser Tiere, 2. Hypophysenvorderlappendiabetes, 3. Metahypophysendiabetes u. 4. *Alloxandiabetes*. Typen 3 u. 4 dauern gewöhnlich trotz Absetzens der Behandlung an u. sind verbunden mit schweren Veränderungen der LANGERHANSschen Inseln. Im Gegensatz zu Typ 1 zeigen sie beim Hund nur relativ langsame Gewichtsabnahme u. nur geringe N-Verluste. Es wird aber mehr *Insulin* zur Beseitigung der Glykosurie benötigt als bei Typ 1. Beide Typen ähneln am meisten dem menschlichen Diabetes. *Östrogen-Therapie* gibt keine Besserung beim Metahypophysendiabetes. (*Schweiz. med. Wschr.* 76. 894—99. 1946. London.) BALZER. 4564

Ernest Bueding, Joseph F. Fazekas, Herman Herrlich und Harold E. Himwich, *Die Wirkung von Insulin auf die Brenztraubensäurebildung bei pankreaslosen Hunden*. Ausführliche Wiedergabe der C. 1943. I. 854 referierten Arbeit. (*J. biol. Chemistry* 148. 97 bis 104. April 1943.) DÖRNER. 4564

Williamina A. Himwich und Harold E. Himwich, *Brenztraubensäure in körperlich tätigen pankreopriven Hunden und zuckerkranken Patienten*. Vff. zeigen, daß körperlich tätige pankreoprive Hunde wie n. Tiere Brenztraubensäure (I) bilden. Aber injizierte *Glucose* läßt den I-Geh. in dem ruhenden diabet. Tier nicht ansteigen. Andererseits wird die injizierte *Glucose* in dem arbeitenden Tier nicht schneller abgebaut als im ruhenden pankreopriven Hund. Diabetische Menschen verhalten sich wie die pankreasfreien Tiere. (*J. biol. Chemistry* 165. 513—19. Okt. 1946. Albany, Med. Coll., Dep. of Physiol., and Pharmacol.) DÖRNER. 4564

L. Reiner, E. H. Lang, John W. Irvine jr., Wendell Peacock und Robley D. Evans, *Die Absorptionsgeschwindigkeiten von Insulin, Globulininsulin und Protamin-Zink-Insulin, das mit radioaktivem Jod markiert ist*. *Insulin* (I) wurde durch radioakt. p-Azodibenzol markiert, um die Absorptionsgeschwindigkeit verschied. I-Verbb. nachweisen zu können. Die Abnahme der an der Injektionsstelle gemessenen Aktivität ging parallel zur Intensität der Hypoglykämie nach folgender Reihenfolge: I. Globin-I (mit Zink), Protamin-Zink-I. (*J. Pharmacol. exp. Therapeut.* 78. 352—57. Aug. 1943. Tuckahoe, N. Y., Burroughs Wellcome & Co.; Cambridge, Massachusetts Inst. of Technol.) BALZER. 4564

Peter Heinbecker und Doris Rolf, *Hypophysiale eosinophile Zelle und Insulinempfindlichkeit*. Die *Insulin*(I)-Empfindlichkeit wird mit dem Verlust der eosinophilen Zellen des Hypophysenvorderlappens in Zusammenhang gebracht. Der Verlust wird erst durch eine Unterfunktion der Nebennierenrinde u. später durch fortschreitende Atrophie hervorgerufen. Das Anwachsen der I-Empfindlichkeit nach der Hypophysektomie steht in Beziehung zu der fortschreitenden Atrophie der Nebennierenrinde. Man fand keinen Zusammenhang zwischen I-Empfindlichkeit u. dem Zustand der LANGERHANSschen Inseln. Die Unters. wurden an n., hypophysektomierten u. punktierten Hunden durchgeführt. (*Amer. J. Physiol.* 141. 566—70. 1/6. 1944. St. Louis, Mo., Washington Univ., School of Med., Dep. of Surgery.) DÖRNER. 4564

K. K. Chen, Robert C. Anderson und Nila Maze, *Insulinempfindlichkeit von Vögeln und Säugetieren*. Die Krampfdosen von i.v. gegebenem *Insulin* sind bei Kanarienvögeln, Tauben, Enten u. Hähnen wesentlich höher als bei Mäusen, Ratten, Kaninchen u. Hunden. Die resistentesten Vögel sind die Hähne, die empfindlichsten die Enten. (*J. Pharmacol. exp. Therapeut.* 84. 74—77. Mai 1945. Indianapolis, Eli Lilly & Co.) DÖRNER. 4564

Knud Lundbaek, *Der p_H -Wert des Blutes bei hohen Insulingaben*. Große *Insulingaben* verursachen keine oder nur eine unbedeutende Veränderung des p_H -Wertes des Blutes. (*Acta physiol. scand.* 7. 25—28. 15/2. 1944. Kopenhagen, Rigshospital, Psychiatric Clinic.) DÖRNER. 4564

Knud Lundbaek, *Über den Insulinestruß auf die Empfindlichkeit des Atemzentrums*. Nach *Insulin*(I)-Gaben wurde eine Erhöhung der Ventilation u. der alveolaren CO_2 -Spannung festgestellt. Die Empfindlichkeit des Atemzentrums ist nach I-Gaben geschwächt. (*Acta physiol. scand.* 7. 18—24. 15/2. 1944. Kopenhagen, Rigshospital, Psychiatric Clinic.) DÖRNER. 4564

Knud Lundbaek, *Veränderungen des respiratorischen Quotienten nach Insulin- und Glucosegaben bei Patienten mit hoher und niedriger Kohlenhydratdiät*. Nach Insulin-(I)-Gaben steigt die RQ-Kurve an. Je nach der I-Dosierung verläuft sie höher u. mit ausgesprochener Spitze oder niedriger u. flacher. Das Maximum der RQ-Kurve wird nach hohen I-Gaben eher erreicht als nach kleinen Dosen. Eine an Kohlenhydraten reiche oder arme Kost hat kaum einen Einfl. darauf. Nach Glucosegaben war die Verbrennung größer, je höher die Glucose-Toleranzkurve war. (Acta physiol. scand. 7. 1—17. 15/2. 1944. Kopenhagen, Rigshospital, Psychiatric Clinic.) DÖRNER. 4564

Bo Bjerner, Tore Broman und Åke Swensson, *Tiereperimentelle Untersuchungen über Schädigungen der Gefäße mit Permeabilitätsstörungen und Blutungen im Gehirn bei Insulin-, Cardiazol- und Elektroschockbehandlung*. Vff. untersuchten die Schädigungen der Blut-Hirn-Schranke nach Behandlung mit Insulin-(I), Cardiazol- u. Elektroschock bei Kaninchen. Bei allen 3 Behandlungsarten fanden sich lokalisierte Veränderungen der Permeabilität bei kleineren Hirngefäßen. Die Schädigungen waren zahlreicher u. auffälliger nach I-Schock, geringer nach Elektroschock. Patholog. fanden sich kleine, punktförmige Blutungen im Gehirn nach I- u. Cardiazolschockbehandlung. (Acta psychiat. neurol. [Copenhagen] 19. 431—52. 1944. Stockholm, Karolinska Inst., Histol. Abt.) BALZER. 4564

E. H. Parsons, Alexander Simon und Zigmond Lebensohn, *Behandlung der Dementia praecox mit pharmakologischem Schock*. Übersicht über den Stand der Schockbehandlung der Dementia praecox mit hypoglykäm. Insulin-Schocktherapie u. der Metrazol- (Cardiazol-, Tetrazol-) Behandlung. Es werden Methoden, Wirkungsweise, Komplikationen, Gefahren u. Erfolge geschildert. Es wird hervorgehoben, daß durch die pharmakolog. Schockbehandlung beachtliche Erfolge erzielt werden können. Die Schockbehandlung stellt aber kein Allheilmittel bei Geisteskrankheiten dar. (Military Surgeon 85. 508—14. Dez. 1939. Washington, D. C., St. Elizabeth's Hospital.) BALZER. 4564

A. Leth Pedersen, *Ein tödlicher Fall von subarachnoidaler Blutung nach Insulin-Cardiazolbehandlung eines Geisteskranken*. Subarachnoidale Blutung nach Schocktherapie ist ein seltenes Ereignis (bisher nur 2 Fälle in der Literatur). Die Pathogenese wird diskutiert. In vorliegendem Falle wurde durch die Schocktherapie eine ausgedehnte Diapedeseblutung hervorgerufen, die schließlich durch den ausgelösten epileptiformen Anfall noch verstärkt wurde. Es muß außerdem noch ein konstitutioneller Faktor hinzugekommen sein, da sonst subarachnoidale Blutungen nach Schockbehandlung schon häufiger beobachtet sein müßten. (Acta psychiat. neurol. [Copenhagen] 19. 483—94. 1944. Roskilde, Dänemark; St. Hans Hospital; Kopenhagen, Univ., Psychiatr. Labor.) BALZER. 4564

E. Frommel, E. Aron, A. G. Scherberg, J. Piquet und A. Goldfeder, *Einfluß des Histamins auf die Wirkung des Acetylcholins und der Cholinesterase*. Die Einw. des Histamin-(I)-Hydrochlorids auf die acetylcholinerg. Effekte des Muskels u. auf die Aktivität der Cholinesterase (II) wurde geprüft. I sensibilisiert den Blutergasmuskel, das Herz der Weinbergschnecke u. den Rectus abdominalis des Frosches gegen die Wrkg. des Acetylcholins. Diese Sensibilisierung ist qualitativ analog der durch Eserin verursachten. Vff. nehmen an, daß das I durch Hemmung der Muskel-II wirkt; es verstärkt nicht die Wrkg. des K auf den nichteserinierten Blutergasmuskel. Die Unters. der II in vitro hat gezeigt, daß die Enzyme der Seren von Mensch u. Meerschweinchen etwas gehemmt wurden, während die Serum-II des Pferdes nicht auf Zugabe von I reagierte. Chron. Vergiftungen mit schwachen oder starken Dosen I (I-Schock) hatten keine bedeutenden Veränderungen der II-Funktion des Serums zur Folge. (Helv. physiol. pharmacol. Acta 2. 111—20. 1944. Genf, Univ., Therapeut. Inst.) HELLMANN. 4569

Nils Söderström, *Hämolyse durch hypertonische Neutralsalzlösungen*. Es wurde der Hämolysegrad (% hämolysierte Menschenerthrocyten) nach 3 Std. in 0,5—5,0 mol. Lsgg. der Neutralsalze CaCl₂, MgCl₂, NH₄Cl, LiCl, KCl, RbCl, NaBr, NaSCN u. in den 0,4—1,6 mol. Lsgg. von NaJ, LiJ, KJ u. RbJ bestimmt. Nach der Hämolyse wurde die mol. Cl- u. J-Konz. in der Suspensionslsg. u. in den Erythrocyten bestimmt. Die Neutralsalze traten innerhalb kurzer Zeit durch die Zellmembran in das Zellinnere. Bei 5 Fällen von familiärem, hämolyt. Ikterus, 12 Fällen von perniziöser Anämie (unbehandelt), 3 Fällen von Polycythämia vera, 11 Fällen von akuter Hepatitis, 4 Fällen von Lebercirrhose u. 8 Fällen von mechan. Ikterus, wo die Erythrocytenresistenz gegenüber hypotonischen Lsgg. erniedrigt war, war die Resistenz gegenüber hyperton. Salzlsgg. normal. Nur bei den hypochromen Anämien (mit niedrigem Farbeindex) lag die Resistenz gegenüber hyperton. Lsgg. über der Norm. (Acta physiol. scand. 7. 56—68. 15/2. 1944. Gothenburg, Sahlgrenska Sjukhuset.) W. BRANDT. 4573

K. Brøchner-Mortensen und K. S. Stein, *Untersuchungen über den Eisengehalt von Serum bei Patienten mit akuten und chronischen Infektionen*. (Acta Tubercul. scand. 16.

334—52. 1942. Kopenhagen, Kommunehosp.; Oresundhosp. and General Labor. of Nat. Health Insurance. — C. 1943. I. 175.) DOSSMANN. 4574

Nils Alwall und Ivar Nilsby, *Studien über die Regulation des Citronensäuregehalts des Bluteserums*. 3. Mitt. *Beruhet die Hypercitrikämie bei Leberkrankheiten des Menschen auf einer verminderten Fähigkeit, Citronensäure zu eliminieren?* (2. vgl. C. 1945. I. 563.) Bei Citronensäure(I)-Belastungen von Normalen u. Leberkranken mit Hypercitrikämie fällt der I-Geh. des Bluteserums mit gleicher Geschwindigkeit zum Ausgangswert, unabhängig von dessen Größe. Die Hypercitrikämie als klin. Symptom bei Leberkrankheiten dürfte demnach nicht auf einem gehemmten I-Abbau beruhen. Die früher als Leberfunktionsprobe vorgeschlagene Belastung ist als Leberfunktionsprobe nicht anwendbar. (Acta med. scand. 116. 322—36. 17/2. 1944. Lund, Schweden, Univ., Med. Klinik, Rockefeller-Labor.) W. BRANDT. 4574

Nils Alwall, *Studien über die Regulation des Citronensäuregehalts des Bluteserums*. 4. Mitt. *Über die Einwirkung von Parathormon auf den Citronensäuregehalt des Bluteserums, ein Beitrag zur Frage des Zusammenhangs zwischen Calcium und Citronensäure*. (3. vgl. vorst. Ref.) Nach Injektion von Parathormon steigt beim Hund der Ca- u. Citronensäurespiegel im Bluteserum. Beide sinken, wenn die Hormonwrkg. abklingt. (Acta med. scand. 116. 337—39. 17/2. 1944.) W. BRANDT. 4574

G. D. Greville und H. Lehmann, *Kationen-Antagonismus bei der Blutkoagulation*. Die Hemmung der Koagulation menschlichen Blutes u. Plasmas durch die Chloride des Mg, Ba, Mn, Na u. K wurde untersucht. Die Gerinnung wird unbestimmt verzögert durch Zugabe von MgCl₂. Der Koagulationshemmung des Plasmas durch MgCl₂ wird durch Zugabe von CaCl₂ entgegengearbeitet. Im Hinblick auf die Koagulation des Plasmas besteht ein Antagonismus zwischen Mg- u. Ca-Ionen. Ebenfalls besteht zwischen Ba-, Mn-, Na-, K- u. Ca-Ionen ein Antagonismus. (J. Physiology 103. 175—84. 29/9. 1944. Wickford, Essex, Runwell Hospital.) BALZER. 4574

K. Lenggenhager, *Einige Klärungen in der Blutgerinnungsfrage*. Blutgerinnung wird durch einen plasmatischen Eiweißkörper *Prothrombokin* eingeleitet, dessen Existenz bewiesen wird. Ein neuer gerinnungsakt. Körper, das *Thrombokatalysin*, wird beschrieben. Es dürfte mit einer Fraktion des Trypsinkomplexes ident. sein. Unter Berücksichtigung dieser Erkenntnisse wird der Vorgang der Blutgerinnung zur Darst. gebracht. (Schweiz. med. Wschr. 76. 410—16. 11/5. 1946. Bern, Univ., Chirurg. Klinik.) BALZER. 4574

P. Karrer, E. Usteri und B. Camerino, *Über blutgerinnungshemmende Stoffe*. 2. Mitt. (1. vgl. C. 1943. II. 1542.) In Fortführung der Unters. über die blutgerinnungshemmende Wrkg. des Celluloseglykolsäureätherpolyschwefelsäureesters versuchten Vf. durch Variation der Darstellungsmethoden zu Präpp. zu gelangen, die bei gleicher Wirksamkeit eine geringere Toxizität aufwiesen. Durch vorsichtige Fällung des Na-Salzes des Esters mit Brucinhydrochlorid wurden nacheinander vier Fraktionen erhalten, wobei die Fraktionen I—III nochmals in einen schwer- u. leichtlös. Teil (a u. b) aufgetrennt wurden. Die schwerlös. Anteile (Ia u. IIa) besaßen die beste blutgerinnungshemmende Wrkg. u. den höchsten S-Gehalt. Die Toxizität ist jedoch auch hier etwas höher, allerdings nur unwesentlich. Zwischen der Wirksamkeit u. der Viscosität bzw. der Mol.-Größe besteht kein eindeutiger Zusammenhang. Weiter wurden Ester des Polyvinylalkohols untersucht, die durch Verseifung von Polyvinylacetat gewonnen wurden. Diese Ester zeigten eine hohe Giftigkeit. (Helv. chim. Acta 27. 1422—28. 16/10. 1944. Zürich, Univ., Chem. Inst.) E. BECKER. 4574

P. Vuilleumier, *Über die parenterale Eisenherapie der Anämien*. Es konnte gezeigt werden, daß die perorale Fe-Verabreichung bei Fe-Mangelanämien der parenteralen überlegen ist, da sie die Hämoglobinbildg. besser unterstützt u. die Fe-Depots schneller auffüllt. Die intravenöse Fe-Verabreichung regt dagegen die Erythrocytenbildg. an. (Schweiz. med. Wschr. 76. 50—52. 19/1. 1946. Basel, Univ., Med. Klin.) HILDEGARD BAGANZ. 4575

Max Engel, *Klinische Erfahrungen mit dem neuen intravenös injizierbaren Ferronascin „Roche“*. Vf. berichtet über die klin. Erprobung eines neuen Fe-Präp. *Ferronascin* (ROCHE), das pro Ampulle zu 2 ccm 20 mg Fe enthält. Die Verträglichkeit bei langsamer intravenöser Injektion war gut, auch bei rascher Injektion im Laufe weniger Sek. wurden keine nachteiligen Wrkgg. beobachtet. Die Erfolge bei hypochromer Anämie war gut. Paravenöse Injektion muß wegen der damit verbundenen, sehr schmerzhaften Gewebsrkk. vermieden werden. (Schweiz. med. Wschr. 76. 1079—82. 19/10. 1946. St. Gallen, Kantonsspital, Med. Klin.) BALZER. 4575

B. Cagianut, *Furan-2.5-dicarbonensäure, ein weiterer Bestandteil des normalen Menschenharns*. Im N. Menschenharn ist *Furan-2.5-dicarbonensäure* (I) in Tagesmengen von 5—10 mg nachweisbar, nicht jedoch im Harn von Pferden, Hunden oder Rindern. I ist ein Abbauprodukt des intermediären Zuckerstoffwechsels, eine ihrer natürlichen Vorstufen ist die

Glucuronsäure. *Vitamin C* begünstigt die Ausscheidung von **I**, während Einnahme von *Menthol* sie vermindert. Bei zwei diabet. Kindern mit Acetonurie konnte keine **I** im Harn nachgewiesen werden. (Schweiz. med. Wschr. 76. 559—61. 22/6. 1946. Zürich, Univ., Physiol.-Chem. Inst.)
BALZER. 4577

Ellsworth Hastings und J. H. Pepper, *Die Fettstoffe bei den in der Diapause befindlichen Larven des Apfelwurms (Carpocapsa pomonella L.)*. Vff. hatten früher (Mont. Agric. Exp. Stat. Bull. 413 [1943.]) gefunden, daß das Ruhestadium bei *Loxostege sticticalis L.* durch Einw. fettlös. Substanzen in Gasform leicht unterbrochen werden konnte. Da dasselbe bei *Carpocapsa pomonella L.* nicht zutraf, untersuchten sie die Fettstoffe der Larven von *C. pomonella*; 44,2% des Trockengewichts bestanden aus Fetten, 39,9% aus Proteinen. Neben 88% ungesätt. fanden sich 12% gesätt. Fettsäuren, unter ersteren 68,2(%) *Ölsäure*, 11,4 *Linolsäure*, 8,4 *Linolensäure*. Die entsprechenden Zahlen für *Loxostege* ergaben einen viel geringeren Geh. an extrahierbarem Fett (12,1% des Trockengewichts). (Arch. Biochemistry 4. 89—96. 1944. Bozeman, Montana, Agric. Exp. Stat.) ERXLIEBEN. 4583

C. A. Elvehjem, *Der Nährstoffbedarf des Menschen*. An wichtigen Nährstoffen benötigt der ♂ Erwachsene durchschnittlich: 70 g Protein; 0,7 g Ca; 12 mg Ca; 4000 bis 5000 I.E. Vitamin A; 1,5—2,0 mg Vitamin B₁; 50—75 mg Vitamin C; 2—3 mg Riboflavin; 10—15 mg Nicotinsäure; 400 I.E. Vitamin D. Das Verhältnis Ca/P soll 1,2/1 betragen. Cu-Bedarf wahrscheinlich 2 mg, für andere Spurenelemente, obwohl eine bestimmte Zufuhr außer Frage steht, können noch keine Werte angegeben werden. Das trifft auch für den Fettbedarf zu. Zwar sind für die Ratte Linolensäure-Mangelerscheinungen bekannt, doch ist deren Bedarf für den Menschen noch umstritten. Zweifellos sind auch in der Fettsäurefraktion des Butterfettes biolog. akt. Komponenten enthalten. (Smithsonian Instn. Publ., Rep. 1943. 289—98. Univ. of Wisconsin, Dep. of Biochemistry.)
LOCH. 4585

Albert E. Sobel, Morris Roekenmacher und Benjamin Kramer, *Carbonatgehalt der Knochen und Zusammensetzung von Blut und Nahrung*. 23 Tage alte Ratten wurden 30 Tage lang mit verschiedener Nahrung von bestimmtem Ca/P-Geh. gefüttert u. dann getötet. Das Serum (unter Öl) wurde sofort auf CO₂ analysiert, außerdem auf Ca u. P; für die Knochenanalyse wurden Tibia (histol.) u. Femur (Ca⁺⁺ u. CO₃⁼⁼) verwendet. Basaldiät A enthielt Spuren von Ca (0,03%) u. suboptimale Mengen P (0,32%); sie bestand aus 70 (Teilen) Getreidemehl, 16 Weizenkleber, 10 Brauereihefe u. 1 NaCl; Diät B hatte hohen Ca- u. geringen P-Geh., sie bestand aus Diät A unter Zusatz von 3% CaCO₃; Diät C besaß niedrigen Ca- u. hohen P-Geh.; sie bestand aus Diät A mit zusätzlich 2,75% wasserfreiem Na₂HPO₄. Mit Diät B wurde ein hohes CO₂:Ca-Verhältnis im Knochen gefunden (sowohl mit wie ohne Vitamin D) gegenüber den anderen beiden Diäten. In allen 3 Gruppen senkt Vitamin D das Verhältnis CO₂:Ca. Der Wechsel dieses Verhältnisses im Knochen steht im Zusammenhang mit dem Wechsel CO₂:P im Serum, worauf wiederum das Verhältnis Ca:P in der Nahrung Einfl. hat. (J. biol. Chemistry 158. 475—89. April 1945. Brooklyn, N. Y., Jewish Hospital, Pediatric Res. Labor. u. Div. of Biochem.) HELLMANN. 4585

Knud Lundbaek, *Fastenwerte von Blutzucker, RQ und alveolarer CO₂-Spannung bei hoher und niedriger Kohlenhydratdiät*. Der Fasten-Blutzucker wurde weder durch eine hohe Kohlenhydratdiät, täglich 512 g, noch durch eine kohlenhydratarme Kost, täglich 135 g, beeinflusst. Der RQ betrug im ersten Fall 0,848, im zweiten 0,755. Die CO₂-Spannung war 42,1 mm bei kohlenhydratreicher u. 39,2 mm bei kohlenhydratarmer Kost. (Acta physiol. scand. 7. 29—33. 15/2. 1944. Kopenhagen, Rigshospital, Psychiatric Clinic.)
DÖRNER. 4585

Eugene Roberts und H. C. Eckstein, *Der Kreatin Gehalt des Musculus gastrocnemius junger männlicher Ratten bei Diät verschiedenen Cholingehalts*. Vff. untersuchten den Geh. an Kreatin (**I**) im M. gastrocnemius junger Ratten. Die Tiere wurden mit einer bestimmten Kost gefüttert (5[%] Casein, 47 Glucose, 40 Schmalz, 5 Salzmischung, 3 „Celluration“ [FISCHER], ferner 2 Tropfen Lebertran u. 500 mg Hefe). Einige Ratten erhielten zusätzlich *Cholin* (**II**)-Chlorid, andere *Athanolamin* (**III**). Nach 3 Wochen wurden die Tiere getötet, Leber u. M. gastrocnemius entfernt u. **I** nach MILLER u. Mitarbeiter (vgl. C. 1940. I. 415) bestimmt. Vff. fanden keinen Unterschied im I-Geh. bei **II**-frei u. mit **II** ernährten Tieren, auch war **III** ohne Einfl. auf den I-Geh. im Muskel. (J. biol. Chemistry 154. 377 bis 379. Juli 1944. Ann Arbor, Mich., Univ., Med. School, Dep. of Biol. Chem.)
WOLFGANG ALBRECHT. 4585

Gustav J. Martin und Wilhelm C. Hueper, *Durch stark tyrosinhaltige Kost hervorgerufene biochemische Schäden*. Junge Ratten, die mit stark Tyrosin(**I**)-haltiger Kost ernährt wurden (10%), bekamen Ödeme u. starben nach 2 oder 3 Wochen. Die Krankheit wurde an Hand des Blutzuckerspiegels verfolgt. Modifizieren der Diäten deutete an, daß Ascorbinsäure u. natürliche Nahrung die Heftigkeit der **I**-Vergiftung lindert. Ebenso

kann letztere auch das Blutbild erkrankter Tiere wieder normalisieren, woraus folgt, daß nicht die Zerstörung LANGERHANS'Scher Inseln die Ursache sein kann. Vielmehr ist diese in biochem. Störungen durch die hohe I-Konz. zu suchen, wie Inaktivierung des Insulins oder Erzeugung großer Tyramin- u. Adrenalinmengen. (Arch. Biochemistry 1. 435—38. 1943. New York City, Warner-Inst. for Therap. Res.) ANDERS. 4585

J. M. R. Beveridge, Colin C. Lucas und Marian K. O'Grady, *Die Einwirkung von Proteinen und Aminosäuren der Nahrung auf das Leberfett*. Fütterungsverss. an Ratten mit Casein (I) einerseits u. dem äquivalenten Betrag Methionin (II) u. Cystin (III) andererseits zeigen, daß oberhalb eines Geh. von 22% an der Gesamtnahrung I stärker abbauend auf das Leberfett wirkt als II u. III; unterhalb 22% wirken die freien Aminosäuren (IV) stärker. Die stärkere Wrkg. der freien IV wird jedoch aufgehoben, wenn man in beiden Diäten die Beträge an lebensnotwendigen IV nahezu gleich macht. Dies zeigt, daß die Wrkg. einer Diät auf den Fettumsatz nicht nur von ihrem Geh. an S-haltigen IV bestimmt wird, sondern auch durch die Natur u. die Mengen der S-freien lebensnotwendigen IV. Letztere wirken nicht direkt, sondern durch ihren Einfl. auf Wachstum u. Erhaltung bewirken sie die Bldg. von neuem Gewebe u. verändern so den Betrag an II, der für die Wrkg. auf das Leberfett zur Verfügung steht. — Augenscheinlich ist in I noch ein S-freier den Fettumsatz beeinflussender Faktor enthalten. Dieser enthält wahrscheinlich Tyrosin. (J. biol. Chemistry 160. 505—18. Okt. 1945. Canada, Univ. of Toronto.) W. KOCH. 4585

R. L. Metcalf, *Die Speicherung und Wirkung wasserlöslicher Vitamine im Malpighischen System von Periplaneta americana (L.)*. Im malpighischen Syst. von Periplaneta sind pro g frischen Gewebes enthalten (in µg): Riboflavin (I) 840—1000, Aneurin, (II), 33—50, Nicotinsäure (III) 200—460, Pantothenensäure (IV) 80, Ascorbinsäure 600—1012. I kommt frei u. gebunden vor; daneben finden sich nur sehr kleine Mengen oxydierender Enzyme. Die übrigen Vitamin-B-Faktoren üben zum Teil großen Einfl. auf die Speicherung u. Mobilisierung des I aus, so bewirkt IV seine Umwandlung aus der gebundenen in die freie Form. II hat den gleichen Einfl. in schwächerem Maße, während III die Ableitung des freigewordenen I durch den Blutstrom verursacht. (Arch. Biochemistry 2. 55 bis 62. 1943. Ithaca, N. Y., Cornell Univ., Dep. of Entomol.) ERKLEBEN. 4587

A. M. Doyle und H. H. Merritt, *Vitamintherapie bei Erkrankungen des neuromuskulären Apparates*. Bericht über 12 Patienten mit neuromuskulären Erkrankungen (Muskelatrophie usw.). Es wurden bei gleichzeitiger vitaminreicher Diät 3—4 Monate lang verabreicht: 15 cm³ Lebertran/Tag, 29,5 cm³ Vitamin B-Komplex/Tag u. intramuskulär 25 mg Thiaminhydrochlorid u. 1 cm³ Leberextrakt 3mal/Woche. Hierauf wurden 1 Monat lang noch zusätzlich 7 cm³ Vitamin E in Form von Weizenkeimöl u. 60 mg α-Tocopherol pro Tag intramuskulär gegeben. Schließlich folgte intramuskuläre Applikation von 20 mg Vitamin B₆/Tag. Es gelang in keinem Fall, eine Besserung zu erzielen. Vf. betonen, daß erst größeres Untersuchungsmaterial vorliegen muß, um die von anderen Autoren behauptete günstige Wrkg. der Vitamine bei diesen Erkrankungen bestätigen zu können. (Arch. Neurol. Psychiatry 45. 672—79. April 1941. Boston City Hosp., Neurol. Univ., u. Harvard Med. School, Dep. of Neurol.) R. KÖNIG. 4587

Mykola H. Haydak und A. Earl Vivino, *Änderungen im Vitamingehalt während des Lebenslaufs der Arbeitsbiene*. Es wird in Form von Tabellen der Geh. an Thiamin, Riboflavin, Pyridoxin, Nicotinsäure, Pantothenensäure u. Ascorbinsäure bei jungen u. alten (gedeckelten) Larven, bei jungen u. alten Puppen, bei frisch geschlüpften u. älteren Arbeiterinnen mitgeteilt. Im allg. scheinen jüngere Stadien der einzelnen Entwicklungsstufen mehr Vitamin zu enthalten als ältere, u. zwar unabhängig davon, ob auf Frisch- oder Trockengewicht der untersuchten Materialien bezogen wird. Drüsenreiche Körperteile, wie der Kopf, sind vitaminhaltiger als muskelreiche, wie der Thorax. Doch enthält die Thoraxmuskulatur der Bienen von den untersuchten Vitaminen (mit Ausnahme der Nicotinsäure) etwa 2—3mal mehr als die Muskulatur der zum Vgl. herangezogenen Wirbeltiere (Nager u. Zweihufer). (Arch. Biochemistry 2. 201—07. 1943. St. Paul, Minn. Univ.) NAFZIGER. 4587

C. A. Mills, *Umweltemperaturen und Bedarf an Vitamin B*. Vf. fütterte Ratten bei 20° u. bei 33° mit einer Grunddiät, die alle notwendigen Vitamine außer dem zu prüfenden enthielt. Letzteres wurde in wechselnden Mengen in den einzelnen Versuchsreihen zugesetzt. Es zeigte sich, daß die Ratten in der Wärme doppelt soviel Thiamin (I) u. Pyridoxin (II) u. mehr als 5mal soviel Cholin benötigten wie bei 20°, um zu optimalem Wachstum zu gelangen. Hühnchen mit ihrer an sich höheren Körpertemp. brauchten bei 33° 4mal soviel I u. II zum günstigsten Wachstum wie bei 21°. — Biotin war bei beiden Temp. ohne Einfl. auf die Ratten, Pantothenensäure bewirkte in beiden Fällen optimales Wachstum bei Zusatz von 6 mg/kg Diät u. war ausgesprochen tox. bei 10 mg/kg Diät. (Arch. Biochemistry 1. 73—81. 1943. Univ. Cincinnati, Labor. f. Exp. Med.) ERKLEBEN. 4587

Clarence A. Mills, *Umwelttemperaturen und Bedarf an Vitamin B: Riboflavin und Pyridoxin.* (Vgl. vorst. Ref.) In Ergänzung der vorst. Verss. wurden die Befunde mit Pyridoxin (I) dahin richtiggestellt, daß für Ratten bei 33° bzw. 20° kein Unterschied im I-Bedarf vorhanden ist. Auch Riboflavin, Inosit, p-Aminobenzoesäure u. Nicotinsäure zeigten bei Wärme u. Kälte keine verschiedene Wrkg. auf das optimale Wachstum der Ratten. Die früheren Ergebnisse mit I sind wohl dadurch erklärbar, daß bei nicht optimaler I-Dosierung ein gewisser Unterschied im Wachstum bei Kälte oder Wärme auftreten kann. (Arch. Biochemistry 2. 159—62. 1943.) ERKLEBEN. 4587

M. Guggenheim und R. Jürgens, *Das Schachtelhalmschwanzsymptom bei säugenden Jungratten und die Beziehungen der ungesättigten Fettsäuren zu den Vitaminen des B-Komplexes.* Als Folge von Mangel an ungesätt. Fettsäuren in der Nahrung trächtiger Muttertiere wird an säugenden Jungratten das Schachtelhalmschwanzsymptom (Sch.) ohne begleitende Akrodynie erzeugt. Das Sch. entwickelt sich regelmäßig am 5. bis 8. Tag nach der Geburt bei allen Jungen. Der Mangel an ungesätt. Fettsäuren führt bei jungen Ratten spätestens in der 3. Lebenswoche zum Tode. Die Leber weist zentrale Läppchenverfettung mit Degeneration der Leberzellen auf. Im Blutbild sind Lymphocytopenie, Eosinophilopenie bei relativer Neutrophilie mit Linksverschiebung u. Vermehrung der lymphoiden Reticulumzellen vorhanden. Die Heilung des Sch. erfolgt allein durch Verfütterung von Linolsäure an die säugenden Muttertiere, später durch Zuführung an die Jungen. Zugabe von vollständig hydriertem Fett zur Nahrung der Muttertiere vermag bei Jungratten die Bldg. des Sch. nicht zu verhindern. Die krankhaften Hautveränderungen (Akrodynie), die an fettfrei ernährten Ratten bei Fehlen von Pantothenäure, Vitamin B₆ u. Nicotinsäureamid auftreten, können sowohl durch Zulage der fehlenden Vitamine als auch durch Verabreichung essentieller Fettsäuren (Linolsäure, in vermindertem Maße auch Ölsäure) gebessert werden. Dauerheilung wird nur bei gleichzeitiger ausreichender Versorgung mit ungesätt. Fettsäuren u. sämtlichen Vitaminen des B-Komplexes erreicht. Ebenso schützen nur ungesätt. Fettsäuren gemeinsam mit diesen Vitaminen vor dem schließlichen Auftreten von Mangelsymptomen, speziell des Schachtelhalmschwanzes. (Helv. physiol. pharmacol. Acta 2. 417—33. 1944. Basel, Hoffmann-La Roche & Co. A.-G.) HELLMANN. 4587

R. Jürgens, H. Pfaltz und M. Reinert, *Beziehungen der Vitamine des B-Komplexes zu den ungesättigten Fettsäuren.* Ratten erkranken an Akrodynie bei Ernährung mit fettfreier Mangelkost, bestehend aus Casein, Glucose, Mineralsalzen mit Zusätzen der Vitamine A, B₁, B₂, D u. E sowie Cholin. Stadium I beginnende, II fortgeschrittene u. III schwere Akrodynie. Dabei gelegentlich hypochrome Anämie, immer aber Leukopenie mit Lymphocytose, Eosinophilo- u. Monocytopenie. Histol. Leberverfettung u. Hämorrhagien in Nieren u. Nebennieren; das Körpergewicht nimmt bis zum Tode ab. Erhalten die Tiere in den 3 Stadien 50 mg Linolsäure per os, so bessern sich die beginnenden Symptome nur ausnahmsweise u. vorübergehend, die fortgeschrittenen überhaupt nicht; 20 u. 10 mg bessern die beginnenden vorübergehend, 1 mg ist ohne Wirkung. Mit 50 mg bildet sich der Schachtelhalmschwanz nicht aus, wohl aber mit geringeren Dosen. Erhalten Ratten in den 3 Stadien 20 mg Ölsäure per os, so verschlimmern sich die Symptome in Stadium I langsamer, in II u. III hat die Dosis keine Wrkg.; 50 mg Ölsäure wirken in I kaum besser. Mehrfach ungesätt. Fettsäuren ¹²-Phytensäure, ^{12,6}-Phytadiensäure, ¹¹⁰⁻¹³-Nonadecadiensäure, ¹¹⁻¹⁴-Eikosadiensäure sowie ⁹⁻¹¹-Octadecadiensäure heilen die Rattenakrodynie nicht. Palmitin- u. Stearinsäure haben auf alle 3 Stadien keinen Einfluß. Bei Verabreichung von Vitamin B₆, Pantothenäure u. Nicotinamid ohne ungesätt. Fettsäuren in allen 3 Stadien erfolgt vorübergehende Heilung der Akrodynie; Ausbldg. des Schachtelhalmschwanzes wird nicht verhindert. Erhalten die Ratten alle B-Vitamine u. dazu Linolsäure, so tritt in allen 3 Stadien rasche u. dauernde Heilung ein, die hämatolog. u. histolog. Befunde sind normal, ebenso Wachstum u. Gewicht. Erhalten sie aber alle Vitamine B u. dazu Ölsäure, so heilen die Mangelsymptome nicht auf die Dauer u. der Schachtelhalmschwanz bildet sich aus; Verabfolgung von Mangelkost mit prophylakt. Gabe sämtlicher B-Vitamine ohne ungesätt. Fettsäuren führt zu Entw. eines trocknen, schuppigen Ekzems u. später des Schachtelhalmschwanzes. Erhalten die Ratten prophylakt. zugleich mit der Mangelkost sämtliche B-Vitamine zusammen mit Linolsäure, so treten überhaupt keine Mangelerscheinungen auf. (Helv. physiol. pharmacol. Acta 3. 41—64. April 1945.) HELLMANN. 4587

R. Jürgens, *Biologische Methode zum Nachweis des Schachtelhalmschwanzsymptoms an säugenden Jungratten.* Das Schachtelhalmschwanzsymptom (Sch.) kann an säugenden Jungratten ohne Hautekzem erzeugt werden. Normal ernährte Rattenweibchen erhalten vom 13. Tag der Trächtigkeit an eine fettfreie Nahrung, die aus 18% Casein (entfettet u. B-Komplex-frei), 78% Glucose u. 4% Salzmischung besteht, außerdem täglich an

Vitaminen 10 γ B₁, 40 γ B₂, 20 γ B₆, 500 γ Nicotinamid, 100 γ Pantothen säure, ferner 3 mg Cholin, 5 γ Calciferol, 40 γ β -Carotin u. 400 γ dl- α -Tocopherolacetat. Trächtigkeitdauer u. Zahl der geworfenen Jungen war normal. Bei den Jungen entwickelten sich am Schwanz Schuppen u. nach 5—8 Tagen das Sch., u. zwar in reinerer Form als bei erwachsenen Tieren. Die Schuppung des Schwanzes ist gering, Hyperkeratose u. Einschnürungen sind stark. Lokale Kreislaufstörungen führen zu Degeneration der Schwanzmuskulatur, der Knorpel u. Knochen u. zur Nekrose des Schwanzes; die übrige Körperhaut bleibt frei von Ekzemen. Die Tiere sind nicht lebensfähig u. gehen nach 3 Wochen zugrunde. In der Leber zentrale Läppchenverfettung. Hämatologisch: Neutrophilie, Linksverschiebung, Lymphocyto- u. Eosinophilopenie. Vermehrung der lymphoiden Reticulumzellen im Blut-, Knochenmark- u. Milzabstrich. Die Muttertiere bleiben gesund. Das Symptom wird durch Verfütterung von *Linolsäure* an die säugenden Muttertiere, später an die Jungen geheilt. Anfangs wird die *Linolsäure* nur mit der Muttermilch übertragen. 10 mg *Linolsäure* täglich, an das Muttertier verfüttert, heilen das Symptom bei 6 Jungen eines Wurfes. Hydriertes Cocosfett ist ohne Wirkung. (Helv. physiol. pharmacol. Acta 3. C4—5. 1945.) HELLMANN. 4587

David Weisberger, *Behandlung von Schädigungen der Mundschleimhaut mit spezifischen Vitaminen*. Mitt. über Schädigungen der Mundschleimhaut, die auf Vitaminmangel beruhen. Dementsprechend gelang es, diese durch Behandlung mit *Nicotinsäure* (täglich 200 mg), *Thiamin* (Vitamin B₁) (täglich 30 mg) u. *Riboflavin* (I) (1,5 mg intravenös täglich) zu heilen. Während im allg. durch orale Verabreichung der gewünschte Erfolg erzielt werden konnte, muß I intravenös injiziert werden. (Amer. J. Orthodontics oral Surg., Suppl. 27. 125—27. März 1941. Boston, Mass.) HILDEGARD BAGANZ. 4587

A. v. Muralt, *Die Rolle von Acetylcholin und Vitamin B₁ bei der Nervenreizung*. Vorläufiger Bericht über den Nachw. der Bldg. von Vitamin B₁ (*Aneurin*) (I) bei der Stimulation des Herzvagosympathicus. I wurde nachgewiesen mit der Thiochrommeth., mikrobiol., polarograph. u. UV-photomikrographisch. Bei der WALLERSCHEN Degeneration von Nervenfasern verschwindet *Acetylcholin* (II) sehr schnell, während I nach anfänglicher Abnahme dann für 72 Std. konstant bleibt. I wird als eine Reservesubstanz bezeichnet, die mit II-Bldg. u. -Abbau eng verbunden ist. (Nature [London] 154. 767—68. 16/12. 1944. Bern, Hallerianum, Physiol. Inst.) KRUSEN. 4587

S. Edlbacher und G. Vollier, *Urocaninsäurespaltung und B₁-Avitaminose*. Normale Ratten scheiden nach subcutaner Verabfolgung von 0,2 g *l-Histidin* pro 100 g Körpergewicht nach 24 Std. etwa 20% der injizierten Menge im Urin wieder aus. B₁-avitaminot. Ratten gleichen Alters zeigen, entsprechend ihrem erhöhten Histidasespiegel bedeutend geringere Histidinurie, indem sie nur 2—10% ausscheiden. Dadurch wird bewiesen, daß die erhöhte enzymat. Spaltung des Histidins im Leberextrakt auch im lebenden Organismus stattfindet. (Helv. physiol. pharmacol. Acta 1. C43—44. 1943. Basel, Univ., Physiol.-Chem. Inst.) HELLMANN. 4587

Robert Ridgely Sealock und Ruth L. Goodland, *Störungen bei der Bestimmung von Thiamin mit diazotiertem p-Aminoacetophenon*. Die Anwesenheit von Schwermetallsalzen, Na-Ferricyanid, Hydroxylamin, H₂S, Cystein u. Jod stört den Nachw. von Thiamin mit diazotiertem p-Aminoacetophenon. Man findet immer geringere Werte, u. zwar ist der Fehler proportional der Konz. der zugesetzten Stoffe. Bei der Best. von Thiamin nach MELNICK u. FIELD oder nach der fermentativen Meth. von SCHULTZ stört die Ggw. von Kakao u. Ascorbinsäure. (J. biol. Chemistry 154. 63—68. Juni 1944. Rochester, Univ., Dep. of Vital Economics.) BAUMANN. 4587

H. O. Singher, C. J. Kensler, H. Levy, E. Poore, C. P. Rhoads und Klaus Unna, *Beziehung zwischen Thiamin und Riboflavin in der Leber*. Um die Beziehung zwischen *Riboflavin* (I) u. *Thiamin* (II) in der Leber zu untersuchen, werden Diäten an Ratten verfüttert, die einen vollständigen Mangel an I, II, *Pyridoxin*, *Biotin* oder *Pantothen säure* hervorrufen. Nach ca. 4 Wochen wird der I- u. II-Geh. der Lebern bestimmt. Er ist unabhängig von Geschlecht, Stamm u. Alter der Tiere. Durch Entzug von I steigt der II-Geh., u. zwar bis zu 100% im Vgl. zu den Kontrolltieren, bei II-Mangel ist die I-Menge um ca. 50% höher. Mangel an *Pyridoxin*, *Pantothen säure* u. *Biotin* beeinflusst weder die Menge I noch II. Das Fehlen der *B-Vitamine* (mit Ausnahme der Cholinulage) bewirkt einen rapiden Abfall des II-Geh., während der I-Geh. konstant bleibt. Der Befund wird als Beweis der Abhängigkeit von I u. II voneinander gewertet. (J. biol. Chemistry 154. 69—77. Juni 1944. New York, Memorial Hospital for the Treatment of Cancer and Allied Diseases; Rahway, Merck Inst. for Therap. Res.) BAUMANN. 4587

Fritiof Sjöstrand, *Fluoreszenzmikrospektrographische Lokalisation von Riboflavin (Vitamin B₂) und Thiamin (Vitamin B₁) in Gewebszellen*. Es wird eine Meth. zur mkr. Fluoreszenzspektrographie beschrieben, mit deren Hilfe in Geweben ohne weitere Vor-

behandlung *Riboflavin* (I) u. *Thiamin* (II) nachgewiesen werden können. Vf. konnte I in der Choroidmembran des Froschauges u. II in Myelinscheiden peripherer Nerven nachweisen. (Acta physiol. scand. 12. 42—52. 31/8. 1946. Stockholm, Karolinska Inst., Anatom. Inst.) KRUSEN. 4587

William Saphir, *Die erfolgreiche Behandlung der Xerostomie mit Nicotinsäure*. Mitt. über einen Fall von Xerostomie, dessen Ursache mit Vitamin B-Mangel erklärt werden konnte, obwohl weitere Symptome dafür nicht vorlagen. Es zeigte sich bei der Behandlung dieser Erkrankung, daß die Nicotinsäure hier der wirksame Bestandteil des Vitamin B-Komplexes ist u. schnelle Besserung hervorruft. (Amer. J. Orthodontics oral Surg. 27. 106—08. Febr. 1941. Chicago, Ill.) HILDEGARD BAGANZ. 4587

Esmond E. Snell, *Die Vitaminaktivität von Pyridoxal und Pyridoxamin*. Bei Milchsäurebakterien hat man eine „Pseudopyridoxinaktivität“ festgestellt (vgl. C. 1943. I. 533), die von *Pyridoxal* (I) u. *Pyridoxamin* (II) verursacht wird. Die Wrkg. beträgt bei *Streptococcus lactis R* das 5—9000fache im Vgl. zum *Pyridoxin*. Wahrscheinlich katalysiert Pyridoxin sowohl seine teilweise Oxydation zu I als auch seine Aminierung zu II. (J. biol. Chemistry 154. 313—14. Juni 1944. Texas, Univ., Biochem. Inst.; Austin, Clayton Found. for Res.) BAUMANN. 4587

Jacob L. Stokes und Beverly B. Martin, *Der Einfluß von Puffer und Glucose bei der Pantoithensäurebestimmung mit Lactobacillus casei*. Bei der Pantoithensäure-(I)-Best. mit *Lactobacillus casei* wurde eine Erhöhung der Säurebildg. beobachtet, wenn der Nährflg. Glucose u. größere Mengen von Acetatpuffer zugesetzt wurden. VfF. werfen die Frage auf, ob durch den Geh. an Glucose u. die Pufferwrkg. vom Untersuchungsmaterial nicht erhöhte I-Werte vorgetäuscht werden können. (J. biol. Chemistry 147. 483—84. Febr. 1943. Rahway, N. J., Merck & Co.) IRREGANG. 4587

V. M. Trikojus, *Chemie und Physiologie von Vitamin C*. Übersicht. — 21 Literaturangaben. (Soc. chem. Ind. Victoria [Proc.] 44. 569—78. März/Mai 1944. Melbourne, Univ.) KRUSEN. 4587

Helmut Wozonig, *Der Vitamin-C-Gehalt der Cerebrospinalflüssigkeit bei natürlicher Malaria*. Ausgehend von der Tatsache, daß eine einmalige Liquorunters. einen guten Überblick über den Stand der augenblicklichen Reserve an *Vitamin C* (I) ergibt, untersucht Vf. das Verh. bei Malariakranken. Es kommt während u. kurz nach dem Fieber zu einer gesteigerten Ausscheidung von I im Urin. Erst in der 3. Woche nach der Entfieberung sind die I-Reserven bei genügender Zufuhr wieder aufgefüllt. Da I bei der Blutbildg. auch eine Rolle spielt, wurde die Geschwindigkeit der Blutregeneration nach der Entfieberung unter entsprechender Behandlung untersucht. Patienten mit hoher I-Reserve regenerierten schneller als I-Verarmte. (Z. Immunitätsforsch. exp. Therap. 105. 411—16. 20/1. 1945. München.) L. BERGER. 4587

Viktors Kalniņš, *Über den Vitamin-C-Bedarf des Kaninchens*. Verss. an 35 Kaninchen, 20 erhielten *Vitamin C* (I)-freie Grundkost, die übrigen 15 Tiere bekamen zusätzlich *Ascorbinsäure* (II), 6 mg täglich, Versuchsdauer 75—100 Tage. Beurteilt wurde der Einfl. von I nach histopatholog. Zahnveränderungen. Der I-Geh. von Nebenniere, Gehirn, Leber u. Harn wurde nach der Dichlorphenolindophenolmeth. ermittelt. Sowohl bei jungen als auch bei erwachsenen Kaninchen waren bei I-freier Kost keine Anzeichen von Skorbut u. keine Verminderung in den betreffenden Organen festzustellen. Daraus wird geschlossen, daß das Kaninchen in seinem Organismus II wie ein Gewebshormon synthetisiert u. deshalb keine I-Zufuhr benötigt. Die Entw. des Dentingewebes verläuft n., Zementodentin kommt bei beiden Gruppen vor. — Etwa 60 Literaturangaben. (Upsala Läkarefören. Förh. 51. 215—33. 1/4. 1946. Upsala, Univ., Pharmakol. Inst.) DOSSMANN. 4587

E. Frommel, J. Piquet, C. L. Cuénod und M. Louffi, *Aurotherapie, studiert im Rahmen der medikamentösen C-Hypovitaminose*. 8. Mitt. (7. vgl. C. 1946. I. 1259.) 8 Meerschweinchen erhielten I Woche lang täglich i.m. Injektionen von 0,025 g/kg $Au(S_2O_3)_2Na_3$. Sie wiesen im Gegensatz zu den 3 Kontrollen eine starke Hypovitaminose der Leber, Nebennieren, Milz, Niere, Gehirn, Lunge u. des Herzens auf. Im Hinblick auf die Beziehungen zwischen *Vitamin C* u. Cholinesterase weisen VfF. auf die Hemmung dieses Fermentes durch Goldsalze hin. (Helv. physiol. pharmacol. Acta 4. 105—06. 1946.) HELLMANN. 4587

Harry Shwachman, *Serumphosphatase bei infantilem Skorbut*. Bei manifestem kindlichen Skorbut ist die Serumphosphatase auf 3,2 BODANSKY-Einheiten (J. biol. Chemistry 101. [1933.] 93) bei einem Bereich von 1,1—4,9 E. erniedrigt (18 Fälle). Mittelwert bei gesunden Kindern 7,2, Bereich von 4,5—12 Einheiten. Nach *Vitamin C*-Behandlung. Wiederanstieg innerhalb einer Woche. (J. Pediatrics 19. 38—41. Juli 1941, Harvard Med. School, Infants and Children's Hospitals and Dep. of Pediatrics.) ALBERTY. 4587

Henri Bénard, Felix-Pierre Merklen und Henri Péquignot, *Paravitaminose, gestörte Vitaminaufnahme oder komplizierter Vitaminmangel bei einem mit Ascorbinsäure behan-*

delten Skorbütiker. Bericht über einen mit Hepatitis auf alkoh. Grundlage einhergehenden Skorbütfall mit letalem Ausgang, in welchem der Patient bei auffallender Besserung der Symptome (Purpura, Gingivitis, Hämorrhagien usw.) trotz stärkster Ascorbinsäuremedikation ohne Auftreten von Ascorbinsäure im Harn (womit Vff. weitgehenden Vitamin C-Mangel als erwiesen ansehen) eine irreversible Kachexie mit mentalen Störungen zeigte. Der Erkrankung ging eine jahrelange vitamin-C-arme Ernährung (ausschließlich Brot u. Fleisch, selten mit Kartoffelbeilage) voraus. (Paris méd. 33. 111—14. 30/4. 1943.)

BASEL D. 4587

Leonard Karel und C. W. Chapman, Die Wirkung der Ascorbinsäure auf die akute Giftigkeit des Sulfanilamids für Meerschweinchen. Die Menge Sulfanilamid (I), die imstande ist, 50% der Versuchstiere zu töten, beträgt für n., nichtfastende Tiere 3,13, für fastende 2,16 g/kg. Weder massive Vitamin C-Injektionen noch Erschöpfung an Vitamin C während einer Dauer von 10 Tagen hat Einfl. auf die akute Giftigkeit des I auf Meerschweinchen. (J. Pharmacol. exp. Therapeut. 82. 86—88. Sept. 1944. Maryland, Univ., School of Med., Dep. of Pharmacol.)

GRAU. 4587

Ziro Nakamiya und Kiyoto Koizumi, Spektrographische Bestimmung von Vitamin D. 4. Mitt. Die Extinktionskoeff. (bei 265 m μ) von Olivenöl, Vitamin D-Lsg. u. Leberölen sind nach UV-Bestrahlung graduell erniedrigt, die von Leberölen nach Bestrahlen mit langwelligem UV-Licht erhöht, bei 328 m μ aber ebenfalls erniedrigt. — Die Vitamine A u. D werden durch sauren Ton u. Al₂O₃ aus Bzl., nicht aber aus A. adsorbiert. (Sci. Pap. Inst. physic. chem. Res. [Tokyo] 38.. Nr. 1036—1038. Bull. Inst. physic. chem. Res. [Abstr.] 20. Nr. 8. 39—40. Aug. 1941. [Ausz.: engl.]

BLUMRICH. 4587

Dan A. Richert, Biologische Umwandlung von nichtchinoiden Stoffen mit Vitamin K-Wirksamkeit in eine chinoiden Form. Unters. über die Umwandlung von 4-Amino-2-methyl-1-naphthol, 2-Methyl-1-tetralon, 2-Methyl-1,4-dimethoxy-naphthalin u. 2-Methyl-1,4-naphtho-hydrochinondiphosphat in Kaninchen u. Küken in 2-Methyl-1,4-naphthochinon (I). Ein Teil der injizierten oder per os gegebenen Substanzen wird in jedem Fall in I überführt u. kann im Urin der Versuchstiere nachgewiesen werden. Die Ausscheidung erfolgt in einer komplexen Form, so daß der Urin vor der Analyse hydrolysiert werden muß. I wird nach einer modifizierten Meth. von CRAVEN (Blaufärbung von Chinonen mit Cyanessigsäure-äthylester), colorimetr. bestimmt. (J. biol. Chemistry 154. 1—8. Juni 1944. St. Louis, Univ., School of Med., Labor. of Biol. Chemistry.)

BAUMANN. 4587

Frank Maltaner und William R. Thompson, Chemische Analysen des Blutplasmas von Hühnchen mit Vitamin K-Mangel. Hühnchen, die nach anfänglich gleicher Ernährung während 4—6 Wochen zum Teil vitamin-K-frei gefüttert wurden, zeigten nach dieser Zeit keine Gewichtsunterschiede mit den n. ernährten Tieren. Auch der Geh. des Blutplasmas an anorgan. u. Lipoid-P bzw. Ca war in beiden Gruppen gleich. (Arch. Biochemistry 2. 49—54. 1943. Albany, New York State Dep. of Health.)

ECKLEBEN. 4587

P. M. Aggeler und S. P. Lucia, Durch Vitamin-K-Mangel hervorgerufene Purpura bei nervöser Appetitlosigkeit. Es wird ein Fall von Purpura bei einem Patienten mit Hypoprothrombinämie beschrieben, die durch nervöse Appetitlosigkeit hervorgerufen war. Der anomale Blutungszustand wurde durch Verabfolgung von Vitamin K beseitigt. (Amer. J. Digest. Diseases 9. 227—29. Juli 1942. San Francisco, Calif.)

BALZER. 4587

J. Hoet und A. van Vyve, Die Purpura Schönlein-Henoch und ihre therapeutische Beeinflussung durch Vitamin K. Die SCHÖNLEIN-HENOCHSCHE Purpura ist durch Hypoprothrombinämie gekennzeichnet, die sich vor allem im akuten Stadium der Erkrankung manifestiert. Tägliche Gabe von 5—20 mg Vitamin K bessert die Hauterscheinungen, bringt die blutigen Stühle zum Verschwinden u. hebt das Allgemeinbefinden. Vff. zitieren einige Krankengeschichten u. teilen die dabei gemachten Beobachtungen über die Bedeutung der Leber bei anaphylakt. Purpuraerkrankungen mit. (Bull. Acad. roy. Méd. Belge [6] 6. 629—46. 1941.)

BALZER. 4587

J. G. A. Pedersen, Die Wirkung von Phytin auf die Calciumresorption bei Schweinen. Fütterungsverss. mit Ferkeln ergaben, daß bei reichlicher Versorgung mit Vitamin D die Ca-Resorption deutlich niedriger ist, wenn phytin(I)-reiches Futter gegeben wird, in dem die Phytase durch kokendes W. zerstört ist, dagegen höher, wenn I im Futter vorher durch 24std. Stehenlassen mit saurer Milch gespalten wird. — Aus den Versuchsergebnissen kann nicht entschieden werden, ob I das Ca im Darm im stöchiometr. Verhältnis ausfällt. Der Quotient Ca/P in den Faeces sinkt mit sinkendem Ca/P im Futter, unabhängig davon, ob P in anorgan. Form oder als I vorliegt. (Akad. tekn. Vidensk., Beretn. 6. 16—20. 1946.)

BECKMANN. 4594

E. Hoff-Jørgensen, Die Wirkung von Phytin auf die Resorption von Calcium und Phosphor bei Hunden. Verss. mit jungen Hunden ergaben, daß bei einem Futter, in wel-

chem Ca u. *Phytin* (I) in demselben Verhältnis wie im Pentacalciumphytat zugegen sind, die Resorption des Ca geringer ist, als wenn das Ca hauptsächlich als CaHPO_4 vorliegt. Das Resorptionsvermögen für Ca bei Ggw. äquivalenter Mengen I u. Ca im Futter sinkt mit steigendem Alter; im Alter von 6 Monaten wird die Ca-Bilanz negativ. — Die Erhöhung der Phosphatresorption bei I-reicher Ernährung wird hauptsächlich darauf zurückgeführt, daß durch Ausfällung von Ca als Ca-Phytat die Konz. der Phosphationen vergrößert wird, während das Löslichkeitsprod. $[\text{Ca}^{++}] \cdot [\text{HPO}_4^{--}]$ konstant ist. (Akad. tekn. Vidensk., Beretn. 6. 21—26. 1946.)

BECKMANN. 4594

Oluf Andersen und E. Hoff-Jørgensen, *Die Wirkung von Phytin auf die Resorption von Calcium und Phosphor bei Säuglingen*. Bei 4 Säuglingen (Alter 1—11 Monate) wurde die Resorption u. Retention von Ca u. P untersucht, wobei die Kinder periodenweise einerseits n. Säuglingskost erhielten, andererseits eine solche mit Zusätzen von Na-Phytat-(I)-Mengen, die dem Ca-Geh. der Nahrung zu 50 bzw. 75 bzw. 100% äquivalent waren. Die Verss. ergaben, daß I die Ca-Resorption sehr stark herabsetzt, stärker als bei jungen Hunden im entsprechenden Entwicklungsstadium. Mäßige Dosen von Vitamin D vermögen die Wrkg. des Phytins nicht aufzuheben. Die Resorption u. Retention von P sind während der Zukost von Phytin stark erhöht. (Akad. tekn. Vidensk., Beretn. 6. 27—32. 1946.)

BECKMANN. 4594

Oluf Andersen und E. Hoff-Jørgensen, *Die Wirkung von Phytin auf die Resorption von Calcium und Phosphor bei älteren Kindern*. Zwei 10jährige Knaben erhielten in Perioden von 15 Tagen erst eine an *Phytin* (I) arme, dann eine I-reiche u. schließlich wieder eine I-arme Nahrung, dazu 0,5 Liter Milch u. 0,9 g Ca täglich. In der I-armen Ernährungsperiode war die Ca-Retention stark erniedrigt, dagegen die P-Retention erhöht gegenüber den I-armen Perioden. (Akad. tekn. Vidensk., Beretn. 6. 33—37. 1946.)

BECKMANN. 4594

J. G. A. Pedersen, *Die Phytaseaktivität in den Verdauungssekreten des Menschen*. Unters. von Speichel, Ventrikelfl., Duodenalf. u. Diarrhöe-Faeces von Menschen ergaben keine Phytaseaktivität, die für die Ausnutzung des Phytin geh. der Nahrung von wesentlicher Bedeutung sein könnte. (Akad. tekn. Vidensk., Beretn. 6. 38—39. 1946.)

BECKMANN. 4594

Kaj Kjerulf-Jensen, *Die Phosphorausscheidung durch den Darm*. Nach der Applikation von radioakt. ^{32}P findet Vf. im Urin u. Faeces eine Ausscheidung von ^{32}P , die mit Zunahme der angebotenen P-Menge wächst. Es wurde markierter P zusammen mit dem exogenen P der Nahrung ausgeschieden. Die Befunde werden eingehend besprochen u. ausgewertet. Nach Ansicht des Vf. wird durch diese Unters. eine Exkretion des endogenen P durch den Darm nicht sicher bewiesen, andererseits ist aber die Möglichkeit einer solchen Exkretion nicht ausgeschlossen. (Acta physiol. scand. 3. 1—27. 15/11. 1941.)

GOHR. 4594

A. C. Frazer, *Normale und gestörte Fettresorption beim Menschen*. Vf. diskutiert neue Ansichten über die Fettresorption in Verb. mit der Ätiologie von Fettresorptionsstörungen. Als einzig wirksames Darmemulgierungssyst. wird die Dreierkombination Fettsäuren/Gallensalze/Monoglyceride beschrieben. Die Bedingungen im Darm verzögern wahrscheinlich die Lipolyse. Fettsäureansammlung an der Öl-W.-Grenzfläche hemmt auch die Hydrolyse. Langkettige Fettsäuren werden an der Grenzfläche verseift, sofern das p_{H} ca. 8,0 beträgt. Kurzkettige Fettsäuren können schneller in die W.-Phase übertreten. Dadurch wird in den oberen zwei Dritteln des Darmes die Hydrolyse der langkettigen Triglyceride eingeschränkt, während die kurzkettigen Fette, wie *Tributyrin*, rasch u. vollständig abgebaut werden. Wirksames Emulgierungssyst., geeignete Membranstruktur, Paraffinresorption u. die Anzeichen für Kräfte, die durch die Membran wirken, werden beschrieben. Es wird angenommen, daß eine Phosphorylierung der Fette in der Darmzelle einen Anteil an der Aufrechterhaltung eines stabilen Fettgeh. des Blutes hat u. auch beim Durchtritt des Fettes durch die innere Zellmembran mitspielt. Die Wrkg. von *Cholin* auf die Fettverteilung in den Darmzotten während der Resorption wird beschrieben. Die Fettverteilung nach der Resorption hängt von verschied. Faktoren ab: der Natur der Triglyceride, dem Grad der Hydrolyse, den Bedingungen im Darm u. der Resorptionsart der Fette. Es ist möglich, daß sich empfindliche Änderungen in der Verteilung ohne Änderung der total resorbierten Fettmenge abspielen. Untersuchungsmethoden über die Fettresorption des Menschen werden beschrieben. Die möglichen Störungen werden nach ätiolog. Gesichtspunkten klassifiziert. Beobachtungen, die bei Patienten mit idiopath. Steatorrhöe, Pankreatitis u. regionaler Ileitis gemacht wurden, werden in Verb. mit der Ätiologie der Resorptionsstörungen diskutiert. (Schweiz. med. Wschr. 76. 903—08. 1946. Birmingham.)

BALZER. 4594

L. A. Erf und G. Friedlander, *Der Phosphoraustausch in Geweben von Patienten mit lymphatischer Leukämie*. Die Unters. verschied. Organe aus Leichen von Patienten mit

verschied. Typen der lymphat. Leukämie, denen Na-Phosphat mit ³²P oral oder intravenös zugeführt worden war, zeigt, daß bei chron. leukocytäm. Leukämie verhältnismäßig große Mengen ³²P durch die verschied. Gewebe am Ende des 2. Tages der Verabreichung zurückgehalten wurden, die aber zum großen Teil bis zum 11. Tag wieder aus den Geweben verschwanden. Wahrscheinlich handelt es sich bei kurz zurückgehaltenem P um den am Kohlenhydratstoffwechsel teilnehmenden, während der länger zurückgehaltene P am Nucleoprotein- u. Phospholipidstoffwechsel beteiligt sein kann. (Proc. Soc. exp. Biol. Med. 47. 134—36. Mai 1941. Berkeley, Calif., Univ., Crocker Radiation Labor.)

R. K. MÜLLER. 4596

R. A. McCance und E. M. Widdowson, *Jahreszeitliche und jährliche Schwankungen des Calcium-Stoffwechsels beim Menschen*. Unter 3 von 6 Versuchspersonen wurden starke jahreszeitliche Schwankungen der Ca-Absorption (Differenz zwischen der mit der Nahrung aufgenommenen u. der mit den Faeces ausgeschiedenen Ca-Menge) beobachtet; am wenigsten Ca wurde im Februar u. März aufgenommen, am meisten im Juli u. August. Alle Versuchspersonen (5), die im Sommer u. Herbst 1940 u. 1941 beobachtet wurden, absorbierten 1940 mehr Ca als 1941. Alle Absorptionsveränderungen waren von gleichsinnigen Veränderungen der Ca-Ausscheidung durch den Harn begleitet. Die Mg-Absorption u. Harnausscheidung fluktuierte nicht wie beim Ca, sondern war während der ganzen Untersuchungsperiode konstant. Die Verabreichung von 2000 I.E. Vitamin D im März 1941 verbesserte die Ca-Absorption oder die Ausscheidung durch den Harn nicht. — Genaue Beschreibung der Versuchsbedingungen vgl. C. 1943. 919 u. 1106. (J. Physiology 102. 42—49. 30/6. 1943. Cambridge, Univ., Dep. of Med.)

W. BRANDT. 4596

F. L. Breusch und R. Tulus, *Der Abbau der Citronensäure in verschiedenen Geweben*. Bei den Warmblütern (Katze, Taube, Meerschweinchen) wird Citronensäure (I) durch Leber, Niere, Muskelgewebe, Pankreas u. in geringen Mengen vom Gehirn abgebaut, während Lunge, Milz, Parotis, Placenta, Nerven u. embryonales Muskelgewebe I nicht abbauen können. In den untersuchten Organen geht die Fähigkeit des I-Abbaus nahezu mit der Fähigkeit, Oxalessigsäure zu l-Maleinsäure zu reduzieren, sowie mit der Respirationshemmung der verschied. Organe durch geringe Ca-Ionen-Konz. parallel. (Arch. Biochemistry 9. 305—07. Jan./März 1946. Istanbul, Univ., II. Inst. of Chemistry.)

CARLS. 4596

Sin-itiro Endo, *Untersuchungen über den intermediären Eiweiß- und Kohlenhydratstoffwechsel in der Lunge unter verschiedenen Bedingungen*. 1. Mitt. *Bestimmungen im normalen Zustand und bei der Einatmung von kohlenstoffsäurereicher sowie sauerstoffarmer Luft*. Bei gesunden Kaninchen ist nach Lungenpassage das Hämoglobin angereichert. Trotz Erhöhung der Blutkonz. ist das Eiweiß vermindert u. nach der grobdispersen Seite verschoben. Der Zucker (I) hat zu-, die Milchsäure (II) abgenommen. Bei Einatmung von CO₂-reicher Luft sind mit Ausnahme bei I alle Symptome verstärkt, ebenso bei Inhalation O₂-armer Luft, mit Ausnahme von I u. II, die ab- bzw. zunehmen. (Tohoku J. exp. Med. 40. 542—61. 25/9. 1941. Sendai, Tohoku-Univ., Med. Klinik. [Orig.: dtsh.])

FRÜHWALD. 4596

Sin-itiro Endo, *Untersuchungen über den intermediären Eiweiß- und Kohlenhydratstoffwechsel in der Lunge unter verschiedenen Bedingungen*. 2. Mitt. *Bestimmungen bei eingeschränkter Lungenzirkulation und Atemfläche*. (1. vgl. vorst. Ref.) Bei einseitigem Pneumothorax unterscheidet sich das Blut nach Lungenpassage nicht von der Norm. Bei einseitiger exsudativer Pleuritis oder künstlicher Ausschaltung des einen Lungenflügels nehmen Serumeiweiß, koll.-osmot. u. prozentualer Druck stärker ab als in der Norm; Zucker u. Milchsäure zeigen ihr gegenüber umgekehrtes Verhalten. Bei beiderseitiger Pneumonie verstärken sich diese Erscheinungen noch. (Tohoku J. exp. Med. 40. 562—78. 25/9. 1941. [Orig.: dtsh.])

FRÜHWALD. 4596

Sin-itiro Endo, *Untersuchungen über den intermediären Eiweiß- und Kohlenhydratstoffwechsel in der Lunge unter verschiedenen Bedingungen*. 3. Mitt. *Bestimmungen beim anaphylaktischen sowie Histamin- und Peptonschock*. (2. vgl. vorst. Ref.) Durch fast gleichzeitige Blutentnahmen aus der rechten u. linken Herzkammer von Kaninchen im höchsten Schockzustand konnte gezeigt werden, daß die Zunahme der Hämoglobinkonz., die Abnahme des Eiweißgeh., des koll.-osmot. u. prozentualen Drucks nach Lungendurchgang größer sind als in der Norm. Zucker u. Milchsäure nehmen beträchtlich ab. Die Art des Schocks (anaphylakt., Histamin- oder Peptonschock) spielte keine Rolle. (Tohoku J. exp. Med. 40. 579—90. 25/9. 1941. [Orig.: dtsh.])

FRÜHWALD. 4596

D. Rittenberg und Konrad Bloch, *Fettsäuresynthese durch biochemische Umwandlung von Essigsäure*. Um festzustellen, wie weit Essigsäure im Körper zu Fettsäuren verarbeitet wird, wird eine Essigsäure, die in der Carboxylgruppe mit ¹³C u. in der Methylgruppe mit Deuterium markiert ist, an Ratten u. Mäuse verfüttert. Vor Ende des Vers. wird

eine Probe der Exhalationsluft aufgefangen. In den isolierten Fettsäuren ist der Geh. an ^{13}C u. D höher als in den Körperfl. bzw. demausgeatmeten CO_2 , so daß man annehmen muß, daß sowohl der C der Methylgruppe als auch der der Carboxylgruppe zum Aufbau der Fettsäuren verbraucht wird. Aus der quantitativen Verfolgung schließen Vff. daß die Fettsäuren durch Kondensation von $\text{C}_{(2)}$ -Verbb. entstehen. (J. biol. Chemistry 154. 311—12. Juni 1944. New York, Columbia Univ., Coll. of Physicians and Surgeons, Dep. of Biochem.)

BAUMANN. 4596

Eg. Pharmakologie. Therapie. Toxikologie. Hygiene.

G. B. Wallace und B. Brodie, unter techn. Mitarbeit von **Hubert Hecht und Joseph Chibnik**, *An der Quelle des Liquor cerebrospinalis. Die Verteilung von Brom und Jod im Zentralnervensystem.* Intravenös zugeführtes Jod u. Brom verteilt sich in der extracellulären Fl. in alle Teile des Zentralnervensystems. Bei Injektion in die Zisterne verteilt es sich ungleichmäßig; es tritt eine Häufung in den Zellen um die Zisterne herum ein. Bei Unterbindung des Rückenmarks unterhalb der Zisterne ist intravenös eingespritztes Br unterhalb der Ligatur nachweisbar. Anionen dringen in die Cerebrospinalfl. genau so leicht durch die Capillaren der Hirnsubstanz wie durch Plexus chorioidei ein. Die Unterss. ergaben, daß der Liquor auch außerhalb der Ventrikel gebildet wird. (J. Pharmacol. exp. Therapeut. 70. 418—27. Dez. 1940. New York, Univ., Dep. of Pharmacology, Coll. of Med.)

BALZER. 4606

Kihatiro Esasi und Yosio Kato, *Über die Wirkung des Cyan- und Sulfocyanalkiums auf die Atembewegungen von Kaninchen.* KCN (i.v. 0,3—0,5 mg/kg Körpergewicht) bewirkt beim Kaninchen Atembeschleunigung, Hellrotwerden der Venen u. vorübergehende Krampfanfälle. Nach ca. 1—2 Std. tritt erneut Atembeschleunigung mit fibrillären Zuckungen auf. KCNS, das Umwandlungsprod. des KCN im Körper, dem bisher keine spezif. Wrkg. zugeschrieben wurde, bewirkt in Dosen von 5 mg/kg Körpergewicht i.v. nach 2 Std. beginnend Atembeschleunigung mit fibrillären Zuckungen. Es ist daher wahrscheinlich, daß die bei KCN auftretende 2. Atembeschleunigung nicht auf KCN, sondern auf sein Umwandlungsprod. KCNS zurückzuführen ist. (Tohoku J. exp. Med. 48. 97 bis 101. 25/12. 1944. Sendai, Tohoku Univ., Pharmakol. Inst. [Orig.: dtsh.])

K. BÖHM. 4606

F. T. Hunter, A. F. Kip und J. W. Irvine jr., *Untersuchungen über radioaktiv markiertes Arsen, das als Fowlersche Lösung injiziert wird.* 1. Mitt. Ausscheidung und Lokalisation im Gewebe. Bei der Ratte injiziertes K-Arsenit wurde in den Erythrocyten gefunden u. schien an das Hämoglobinmolekül gebunden zu sein. Bei anderen Tieren sowie beim Menschen scheint es mehr diffus verteilt zu sein, der größte Wert wurde jedoch in der Skelettmuskulatur gefunden. Die Ausscheidung erfolgt in der Hauptsache durch die Nieren. Beim Menschen geht As nicht in den Liquor über, bei Affen in manchen Fällen. Für die Speicherung in schnell wachsenden Geweben ist kein Anhalt. Gewebekonz. wurden bei Ratten, Kaninchen, Schweinen, Schimpansen, einem Pavian u. einem an Lymphoblastenleukämie verstorbenen Menschen ausgeführt. (J. Pharmacol. exp. Therapeut. 76. 207—20. Nov. 1942.)

BALZER. 4606

O. H. Lowry, F. T. Hunter, A. F. Kip und J. W. Irvine jr., *Untersuchungen über radioaktiv markiertes Arsen, das als Fowlersche Lösung injiziert wird.* 2. Mitt. Chemische Verteilung im Gewebe. (1. vgl. vorst. Ref.) Mit ^{74}As markiertes Arsenit wird auf seine Verteilung in verschied. Geweben bei Säugetieren untersucht. Der Hauptteil von As wurde in der Eiweißfraktion, ein unbedeutender Teil in der Fettfraktion gefunden. Nucleoproteine nehmen nicht mehr As als anderes Eiweiß auf. (J. Pharmacol. exp. Therapeut. 76. 221—25. Nov. 1942.)

BALZER. 4606

Kozo Okamoto, *Biologische Untersuchungen der Metalle.* 6. Mitt. Histochemischer Nachweis einiger Metalle in den Geweben, besonders in den Nieren und deren Veränderungen. (Vgl. C. 1940. I. 578.) Vf. gibt zunächst eine Übersicht über histochem. Nachweismethoden der Metalle Fe, Bi, Co, Al, Sn, Ca u. Zn. Sodann wurde die Metallablagerung im n. Kaninchengewebe untersucht. Al, Co u. Sn waren nirgends nachweisbar, während Zn vor allem in den Zellen der LANGERHANSschen Inseln u. des Darms gefunden wurde. Nach parentaler Zufuhr von Al (20 ccm 0,5%ig. Lsg. von $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18 \text{H}_2\text{O}$, intravenös), Sn (10—25 ccm der 8fachen Verdünnung der gesätt. Lsg. von $\text{SnCl}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$, intravenös), Co (0,3—1 g $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$, subcutan) u. Zn (20—25 ccm 0,5%ig. Zn-Acetat-Lsg., intravenös) wurde gefunden, daß sich diese Metalle vor allem in den Nieren ablagern, wobei patholog. Veränderungen auftreten können. Längere intravenöse Applikation von Al-Salz führt zu einer starken Atrophie der Milz, während Co hämatopoet. Veränderungen im Knochenmark, in der Milz u. Leber verursacht. — 3 Tabellen. (Transactions Soc. pathol. japon. 32. 99—105. 1942.)

R. KÖNIG. 4606

Kengo Yoshida. *Die fortgesetzte Untersuchung über die Veränderung verschiedener Organe bei Sublimatvergiftung.* (Vgl. C. 1942. II. 2172.) Kurzer Bericht über Verss. an Kaninchen, denen intravenös 0,7—1,0 cm³ 0,4%ig. HgCl₂-Lsg. injiziert wurde. 10 bzw. 20 u. 30 Tage nach der Injektion wurden die Tiere durch Luftembolie getötet u. hierauf Leber, Knochenmark, Milz u. Niere histolog. untersucht. In der 1. Versuchsreihe wurde eine starke Verengerung der Blutgefäßcapillaren der Leber festgestellt. In der Milz hat die faserige Substanz zugenommen, während im Knochenmark ein Rückgang der Blut-Bldg. beobachtet wurde. Die Niere zeigte die üblichen Erscheinungen nach einer HgCl₂-Vergiftung. In der 2. Reihe wurden noch zahlreiche zweikernige Leberzellen gefunden; die Milz zeigte weitere Zunahme der faserigen Substanz. In der 3. Reihe war die Anordnung der Leberzellen fast regelmäßig. Die Wucherung in der Milz war noch stärker als bei der 1. u. 2. Reihe. — 5 Abbildungen. (Transactions Soc. pathol. japon. 30. 480 bis 481. 1940. Tokyo, Med. Schule, Klinik. [Orig.: dtsh.]) R. KÖNIG. 4606

Karl Bambach, Robert A. Kehoe und Milan A. Logan. *Die Verteilung von Blutblei zwischen Plasma und Zellen.* Vff. untersuchen den Mechanismus des Bleistoffwechsels. Die Pb-Best. wurde nach der photometr. Dithizonmeth. durchgeführt. Bei weniger als 10% Einwaage ist der Fehler 0,5%. Als Versuchstiere dienten ausgewachsene weibliche Kaninchen. Das Pb wurde als Pb-Acetat unter das Futter gemischt, jedes Tier erhielt täglich anfangs 150 mg. Nach 3 Monaten wurde die tägliche Menge Pb einen Monat lang auf 250 mg gesteigert. Bei einem Pb-Geh. der Nahrung von 500 mg täglich verweigerten die Tiere die Nahrungsaufnahme. Die Versuchsmeth. wird beschrieben. Versuchsergebnis: Bis zu 90% des Pb, das über die Nahrung oder auf einem anderen Wege ins Blut gelangte, wurde von den Zellen u. nicht vom Plasma absorbiert, u. zwar sowohl bei Versuchstieren wie bei n. u. bei menschlichem Blut. Der Grund hierfür ist vermutlich, daß das Pb mit der Zellsubstanz eine unlösl. oder weniger reaktionsfähige Verb. eingeht. (J. Pharmacol. exp. Therapeut. 76. 326—37. Dez. 1942. Cincinnati, Univ., Kettering Labor. of Applied Physiol., Dep. of Biol. Chemistry.) BRAUKMANN. 4606

Sedgwick E. Smith und Eleanor J. Larson. *Die Giftigkeit von Zink bei Ratten. Gegenwirkung von Kupfer und Leber.* Die Wrkg. von Zink, das manchmal als Spurenelement in Nahrungs- u. Futtermitteln enthalten ist, wird an Ratten untersucht, die Futter mit Zn in Mengen bis zu 1% erhalten. Die Folgen dieser Fütterung zeigen sich in einer mikrocytären u. hypochromen Anämie. Außerdem bleiben die Tiere im Wachstum zurück. Es wird versucht, die Giftwrkg. des Zn durch gleichzeitigen Zusatz von Fe-, Cu-, Co-Salzen u. Leberextrakt zu beseitigen. Resultate: Die Anämie wird verhindert oder abgeschwächt durch Zusatz einer Mischung von Fe-, Cu- u. Co-Salzen, während sich durch Cu allein sogar ein höherer Hb-Geh. des Blutes erzielen läßt. Allerdings darf die Zinkmenge nicht zu groß sein. Leberextrakt, Fe- u. Co-Salze allein beeinflussen den Hb-Spiegel nicht so günstig wie Cu-Salze. Dagegen werden Wachstum u. Gewicht bes. gefördert durch Beigabe von Leberextrakt zum Futter. Die anderen Zusätze besitzen nur eine geringe Wirkung. Die weiteren Verss. zeigen, daß die Leberwrkg., wie von anderer Seite vermutet, wahrscheinlich nicht mit der Wrkg. der Pantothenensäure in irgendwelchem Zusammenhang steht. Die Ergebnisse dieser Arbeit sind nicht endgültig u. bedürfen nach Ansicht der Vff. noch vielfacher Überprüfung. (J. biol. Chemistry 163. 29—38. April 1946. Ithaca, N.Y., Agric. Res. Administration, U.S. Plant, Soil and Nutrition Labor.) ARNOLD. 4606

E. Abreu, S. H. Auerbach, J. M. Thuringer und S. A. Peoples. *Chronische und verzögert eintretende toxische Wirkungen einiger gesättigter und ungesättigter halogenierter Kohlenwasserstoffe bei weißen Ratten und Mäusen.* Untersucht wurden: 1-Chlorpropan (I), 1-Chlorpropylen (II), 2-Chlorpropan (III), 2-Chlorpropylen (IV), 1-Brompropan (V), 1-Brompropylen (VI), 2-Brompropan (VII), 2-Brompropylen (VIII), Propionaldehyd (IX), Isopropylalkohol (X), n-Propylalkohol (XI). Tägliche Inhalation einer narkot. Dosis bei ca. 30 Min. Dauer über 8 Tage von II, IV, V, VI u. VIII wirkte stark reizend auf die Lungenepithelien; I, III, VII hatten einen geringeren Effekt. I, II, III, V verursachten eindeutige Leberschädigungen. Subcutane Verabreichung der gleichen Dosen über die gleiche Zeit bewirkte keine eindeutige Leberschädigung, möglicherweise durch teilweisen Wirkungsverlust infolge Lsg. der Substanz in Öl zwecks Injektion oder durch Überwiegen der Entgiftungsgeschwindigkeit gegenüber der Resorptionsgeschwindigkeit. Bei weißen Mäusen werden nach Inhalation narkot. Dosen in allen Fällen degenerative Veränderungen in der Leber u. im Myokard beobachtet. Bromäthylen u. VI bewirkten außerdem noch Nekrosen in den Nierentubuli. (J. Pharmacol. exp. Therapeut. 80. 139—43. Febr. 1944. Univ. of Georgia, School of Med., Dep. of Pharmacol. and Pathol., Univ. of Oklahoma, Dep. of Pharmacol. and Histol. and Embryol.; Univ. of Alabama, School of Med., Dep. of Pharmacol. and Physiol.) ALBERTY. 4607

Leonard Goldberg und Tore P. Störtebecker. *Kriterien der Alkoholvergiftung bei Tieren in Beziehung zum Blutalkohol.* Vff. berichten über Verss. an Kaninchen, denen intravenös

2,0—3,25 g absol. A./kg Körpergewicht, verd. zu 33% mit RINGER-Lsg., injiziert wurde (1 ml/Min.). Als Kriterien für die A.-Wrkg. wurden vor allem der Corneareflex sowie die Reflexe von Kopf u. Gliedmaßen herangezogen u. mit dem Blut-A.-Geh. (I) verglichen. Ergebnisse vgl. Tabelle. Als beste Meth. für die Best. einer A.-Vergiftung wird angegeben, daß man zuerst an Hand der Kriterien die Symptomatologie verfolgt u. I in regelmäßigen Abständen bestimmt u. schließlich die beobachteten Symptome zum I in Beziehung setzt. (Acta physiol. scand. 3. 71—81. 15/11. 1941. Stockholm, Karolinska Inst., Dep. of Pharmacol.)
R. KÖNIG. 4607

Herman J. Morris, Arthur A. Nelson und Herbert O. Calvery, Beobachtungen über die chronische Toxizität von Propylenglykol, Äthylenglykol, Diäthylenglykol, Äthylenglykolmonoäthyläther und Diäthylenglykolmonoäthyläther. Chron. Fütterungsverss. (Versuchsdauer 2 Jahre) mit den in Titel genannten Substanzen an Ratten. Nach dem ersten Versuchsjahr wurden bei manchen Tieren nach Äthylenglykol u. Diäthylenglykol Blasensteine u. interstitielle Hodenödeme mit Atrophie der Tubuli beobachtet. Die Bedeutung sehr langdauernder chron. Verss. wird hervorgehoben. (J. Pharmacol. exp. Therapeut. 74. 266—73. März 1942. Washington, D. C., Fed. Sec. Agency, F. and D. Adminstr., Div. of Pharmacol.)
HOHENSEE. 4607

Eugene Roberts und H. C. Eckstein, Der Einfluß einiger schwefelhaltiger Verbindungen auf den Lipidgehalt der Leber von jungen weißen Ratten. Der Einfl. von S-haltigen Verbb. auf den Lipidgeh. der Leber von jungen Ratten bei einer bestimmten Grunddiät wurde untersucht. Die Grunddiät bestand aus 3(%) „Celluration“, 15 Casein, 37 Glucose, 40 Schmalz, 5 Salzmischung, dazu täglich 2 Tropfen Lebertran u. 500 mg Trockenhefe. Die S-haltigen Verbb. wurden intraperitoneal appliziert. Vff. stellten fest, daß bei intraperitonealer Gabe von Na₂S (17—32 mg während einer Versuchsdauer von ca. 3 Wochen) keine Anhäufung von zusätzlichem „Fett“ in der Leber erfolgt. Dimethylsulfid, Dimethyldisulfid, S-Methylisothioharnstoff u. Methylxanthogenat zeigen alle einen lipotropen Effekt bei intraperitonealer Verabreichung. Unter entsprechenden Versuchsbedingungen bewirkte weder die intraperitoneale Injektion von Methioninsulfon noch die orale Gabe von Trimethylsulfonchlorid einen Abfall des Lipidgeh. in der Leber. (J. biol. Chemistry 154. 367 bis 375. Juli 1944. Ann Arbor, Mich., Univ., Medical School, Dep. of Biol. Chem.)
WOLFGANG ALBRECHT. 4607

Léon Binet und Georges Wellers, Untersuchungen über die antitoxische Wirkung von Sulfhydrylverbindungen. 2. Mitt. Wirkung einiger Sulfhydrylverbindungen auf die Vergiftung mit Dichlordiäthylsulfid. (1. vgl. Bull. Soc. Chim. biol. 28. [1946.] 636.) Wird Hefe mit Yperit (I) behandelt, so ändert sich ihr Geh. an Glutathion nicht. Einw. von I auf die Haut des Hundes ergibt die gleiche Rk. gegen Nitrosprussid-Na wie n. Haut. Die tödliche Wrkg. von I auf Fische wird verlangsamt, wenn man diese vorher 15 Min. in W. gibt, dem Verbb. wie Na-Thiomalat, Na-Thioacetat, Cystein, Glutathion, Thiosinamin, Thioharnstoff (II), Na-Hyposulfit in Mengen von 100 mg/400 cm³ zugesetzt worden waren. Thioessigsäure u. Cystin haben keine Wirkung. Die genannten Verbb., mit Ausnahme von II, vermögen beim Hund die lokale I-Vergiftung nicht zu vermindern. Mit II vorbehandelte Hunde zeigen gegenüber I erhöhte Sensibilität. Die schädigenden Wrkkg. von I scheinen demnach nicht auf einer Blockierung der Sulfhydrylgruppen der Gewebe zu beruhen. Eine Arbeitshypothese über eine mögliche Rk. zwischen I u. Biotin wird entwickelt. (Bull. Soc. Chim. biol. 28. 751 bis 757. Okt./Dez. 1946. Paris, Fac. de Méd., Labor. de Physiol.)
R. KÖNIG. 4607

Maynard B. Chenoweth und Alfred Gilman, Untersuchungen über die Pharmakologie des Fluoracetats. 1. Mitt. Reaktion verschiedener Tierarten auf Fluoracetat. Ausführlicher Bericht über Verss. mit Methylfluoracetat (I) an verschied. Tieren. I ist eine farblose, in W. bis zu 8% lösl. Fl. mit fruchtartigem Geruch (Kp. 104—105° unkor.). In wss. Lsg. hydrolysiert I allmählich. Es wurde in isoton. NaCl-Lsg. intravenös gegeben. Die Wrkkg. von I auf das Zentralnervensyst. verschied. Tiere werden beschrieben. Die DL₅₀ in mg I/kg beträgt: Hund 0,06, Kaninchen 0,20—0,25, Meerschweinchen 0,35, Schwein 0,35, Katze 0,5, Ziege 0,5, Pferd 0,5—1,75, Hamster 2,5—5,0, Rhesusaffe 4,0, Ratte 5,0, Ateles geoffroyi 14,0. Bei Kühen beträgt die DL₅₀ 15 mg/kg, beim Frosch 300 mg/kg. Hinweis auf eine Arbeit von MARAIS (Onderstepoort Journ. of Veterinary Sci. and Animal Industry 20. [1944.] 67), wonach Monofluoroessigsäure der giftige Bestandteil von *Dichapetalum cymosum* („Gifblaar“), einer in Südafrika wachsenden Pflanze, ist. (J. Pharmacol. exp. Therapeut. 87. 90—103. Juni 1946. Edgewood Arsenal, Chem. Warfare Service.)
R. KÖNIG. 4607

Sin-itorio Endo, Über den Einfluß des Benzols auf den kolloidosmotischen Druck des Blutes. An Kaninchen wurden 7 Tage lang täglich Benzol(I)-Injektionen vorgenommen, die zu hochgradiger Leukopenie führen. Die Konz. des Serumweißes erfährt in der ersten Hälfte der Versuchsdauer geringe Zunahme, später allmähliche Abnahme. Der

koll.-osmot. Druck wird von Anfang an niedriger. Vf. schließt daraus, daß im ersten Stadium der I-Vergiftung das Bluteiweiß durch Leukocytenzerfall u. Mobilisation aus den Eiweißdepots sich vorübergehend konzentriert. Die so gebildeten Eiweißteilchen sind vorwiegend großmolekularer Natur. Bei fortgeschrittener Vergiftung nimmt die Serum-eiweißkonz. ab, der koll.-osmot. Druck erniedrigt sich, was auf Verschiebung der Molekulargröße des Eiweißes nach der grobdispersen Seite hindeutet u. was offenbar durch Schädigung des Knochenmarkes u. der Leber durch I verursacht wird. (Tobokar J. exp. Med. 41. 135—45. 30/11. 1941. Sendai, Univ., Med. Klin. [Orig.: dtseh.]) K. BÖHM. 4607

Warren D. Horner, *Dinitrophenol und seine Beziehung zur Kataraktbildung*. 4 pharmakol. Voraussetzungen zur Verwendung des *Dinitrophenols* (I) werden beschrieben. Die dabei auftretenden Nebenerscheinungen sind meist harmlos, zu den schwersten gehört die Bldg. des grauen Stars. Katarakt (Kt.)-Bldg. kann schon bei Anwendung therapeut. Dosen von I auftreten u. braucht nicht von anderen Intoxikationserscheinungen begleitet zu sein. 0,86% der mit I oder Dinitro-o-kresol behandelten Patienten wird davon befallen, häufig Frauen über 45 Jahre. Der Kt. tritt bilateral ca. 1 Jahr nach Anwendung des I auf u. ist bei ausgedehnten Fällen von starker Einschränkung des Sehvermögens begleitet. Medikamentöse Behandlung ist ohne Wrkg., aber chirurg. Extradition des Kt. bringt in den meisten Fällen das Sehvermögen wieder. Experimentell ließ sich bei allen Versuchstieren ein Kt. durch I erzeugen. I verändert die Permeabilität der Linse weder am Lebenden noch am Toten. Auch der Sauerstoffverbrauch steigt im Vgl. mit anderen Geweben nicht an. I beschleunigt die durch andere Ursachen ausgelöste Kt.-Bldg. nicht. Die Ursache der Kt.-Bldg. nach Behandlung der Fettsucht mit Dinitrokörpern ist noch unbekannt. I ist wegen der Gefahr der Kt.-Bldg. nur mit größter Vorsicht zu verwenden. (Arch. Ophthalmol. 27. 1097—1121. Juni 1942. San Francisco.) BALZER. 4607

R. Lemberg und J. P. Callaghan, *Stoffwechsel des symmetrischen Trinitrotoluols*. Die Exkretion von diazotierbaren Aminen beträgt bei Ratten 15—20% des zugeführten *Trinitrotoluols* (I), bei Menschen etwa 40% nach kleinen Dosen I (10—30 mg). Bei Ratten bestanden die unterschiedlichen Amine zu 50—60% aus Diamminnitrotoluol u. je 20—25% Dinitrotoluol u. Aminonitrokresol, während beim Menschen 60—75% Dinitrotoluidin, 10—25% Diamminnitrotoluol u. 10—15% Aminonitrokresol gefunden wurden. In einzelnen wurden bei Ratten *4-Amino-2,6-dinitrotoluol* (II) u. *5-Nitro-m-phenylendiamin*, beim Menschen II u. *4-Oxyamino-2,6-dinitrotoluol* nachgewiesen. (Nature [London] 154. 768—69. 16/12. 1944. Sydney, Royal North Shore Hosp.) KRUSEN. 4607

F. Caujolle und C. Franck, *Giftigkeit des p-carvacrolsulfonsauren Natriums und Kaliums*. Für das Na-p-Carvacrolsulfonat wurde beim Hund eine mittlere tox. Dosis von 4,41 g/kg, für das K-Salz von 0,316 g/kg ermittelt. Die entgiftende Wrkg. der Sulfonsäuregruppe tritt bes. auch bei der entsprechenden Verb. des Thymols zutage. Auch die Verätherung hat eine entgiftende Wirkung. Die letale Dosis von Carvacrol beträgt 0,32 g/kg; Methyläther: 0,96, Äthyläther 0,65 u. Propyläther 1,20 g/kg. Für Thymol gilt als letale Dosis 0,15 g/kg u. für die analogen Äther 1,85; 1,13 u. 1,92 g/kg. (Bull. Soc. Chim. biol. 28. 758—62. Okt.-Dez. 1946. Toulouse, Fac. de Méd. et de Pharm., Labor. de Pharm.)

R. KÖNIG. 4607

Eleanor M. Kapp und Alvin F. Coburn, *Im Harn nachweisbare Stoffwechselprodukte des Natriumsalicylats*. Es wurde die Ausscheidung von *Salicylsäure* (I), ihren Abkömmlingen u. Abbauprod. im Harn bei gesunden u. akut rheumat. Personen untersucht. In reiner Form konnten isoliert werden I, *Salicylsäure* (II), *Genisinsäure* (III) u. *BALDONIS Uraminsalicylsäure* (IV). Für letztere wurde wahrscheinlich gemacht, daß sie eine Verb. aus I, Glycerin u. III von folgender noch unbewiesener Struktur darstellt: $\text{HOC}_6\text{H}_4\text{CO}\cdot\text{N}(\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H})\cdot\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2\text{COOH}$. Ferner wurden zwei Arten von *Glucuronsalicylsäuren* (V) nachgewiesen, von denen die eine durch Alkali, die andere durch Säure hydrolyt. in 1 Mol. I u. 1 Mol. Glucuronsäure gespalten wurde. Normale Jugendliche u. Erwachsene scheidet ungefähr $\frac{4}{5}$ der zugeführten I in freier Form oder als Verb. mit intaktem Salicylrest wieder aus. Hiervon waren 20% unveränderte I, 55% erschienen als II u. rund 25% als V. Nur 4—8% wurden zu III oxydiert u. als solche oder in Form von Verb., z. B. IV, ausgeschieden. Bei Kindern wurden wesentlich kleinere Anteile der zugeführten I wiedergefunden. Bei fiebernden Patienten, auch Nichtrheumatikern, war die Ausscheidung von Salicylat in den verschied. Formen stark herabgesetzt, ohne daß eine Speicherung eintrat. Dafür war die Menge an ausgeschiedenem III u. an IV auf das 2—4fache erhöht. — Die Verf. der Isolierung, Trennung u. des Nachw. aller oben erwähnten Verb. werden genau beschrieben u. im einzelnen diskutiert. In Ggw. von I ist zur Best. von II nur die acidimetr. Titration mit $\text{Ba}(\text{OH})_2$ in 95%ig. A. brauchbar, wobei II sich wie eine zweibas. Säure verhält; die Bromierungsrk. erwies sich als ungeeignet. Für die Unterscheidung von III u. IV eignet sich die blaue Farbrk. mit $\text{Fe}(\text{III})$ -Salzen, für ihre Best.

die acidimetr. Titration u. die Titration nach SHAFFER-HARTMANN mit Thiosulfat. Die Titrationkurven von I, II u. III, sowie das Absorptionsspekt. von III in wss. Lsg. u. das von II in W. bei verschied. p_H bei Wellenlängen von 2500—3700 Å werden in Form von Kurven mitgeteilt. (J. biol. Chemistry 145. 549—65. Okt. 1942. New York, Columbia Univ., Coll. of Physicians and Surgeons.) NAFZIGER. 4607

Paul D. Boyer, Robert J. Evans und Paul H. Phillips, *Über die Toxizität und die Wirkung einiger Fluoride des Phenylalanins und Tyrosins auf den Grundumsatz der Ratte.* Geprüft wurden 3-Fluortyrosin (I), 3-Fluorphenylalanin (II), 3-Fluor-5-jodtyrosin (III) u. 3,5-Difluortyrosin (IV). Die DL_{50} betrug für I 12,5 mg, für II 20 mg, für III 65 mg u. für IV 40 mg pro kg Ratte. Merkwürdigerweise erwiesen sich die von KEMPF, GREENWOOD u. NELSON geprüften F-Deriv. (α -Fluornaphthalin, p -Fluorbenzoesäure, p -Difluordiphenyl u. Fluorbenzol) als völlig ungiftig. Die im einzelnen beschriebenen Intoxikationen äußerten sich im wesentlichen in Konvulsionen u. Überreizbarkeit mit nachfolgender Lethargie. Junge Ratten reagierten kräftiger als ältere. Ein Einfl. auf den Grundumsatz konnte für keine Verb. nachgewiesen werden, desgl. auch kein Einfl. auf die Grundumsatzsteigerung durch Thyroxin u. auf das Leberglykogen (vgl. C. 1943. II. 1562). (J. Pharmacol. exp. Therapeut. 73. 176—85. Okt. 1941. Madison, Univ. of Wis., Coll. of Agric.) C. O. LAUBSCHAT. 4607

Robert A. Lehmann, *Eine Mitteilung über die Pharmakologie des Di- $[\beta$ -cyclohexyl-äthyl]-methylaminhydrochlorids (Cyverinhydrochlorid).* Dünndarmstücke von Kaninchen u. Katzen wurden nach der Technik von MAGNUS mit Cyverinhydrochlorid (I) enthaltender RINGER-LOCKE-Lsg. behandelt. Außerdem wurde die Wrkg. von I auf die Oberfläche des Dünndarms von gesunden Katzen untersucht. Nach intravenöser Injektion von I wurde die Beweglichkeit des Dünndarms anästhesierter Katzen, Kaninchen u. Hunde beobachtet. Bei Anwendung niedriger Konz. wird eine ausgesprochene spasmolyt. Wrkg. hervorgerufen. Bei höheren Konz. treten dagegen andere Faktoren auf, die es nicht ratsam erscheinen lassen, I klin. anzuwenden. (J. Pharmacol. exp. Therapeut. 71. 317 bis 319. April 1941. New York, Univ., Coll. of Med., Dep. of Therapeutics.) HILDEGARD BAGANZ. 4607

Jean la Barre, *Zu den antihämolytischen Eigenschaften des Gluthions und Cholesterins bei den durch Kobragift hervorgerufenen Vergiftungen.* Läßt man Kobragift (1:10000) $\frac{1}{2}$ Std. auf Glutathion (I) bei p_H 7 einwirken, so verliert es seine blutgerinnende Wrkg., wenn es intravenös dem Kaninchen eingespritzt wird. Erzeugt man durch intramuskuläre Injektion von 150 mg I eine Hyperglutathionämie, so wird die Widerstandsfähigkeit des Tieres gegen das Gift erhöht. Eine durch intramuskuläre Applikation von 75—125 mg Cholesterin/kg erzeugte Hypercholesterinämie bewirkt ebenfalls eine Verminderung der durch das Kobragift hervorgerufenen tox. Symptome. (Bull. Acad. roy. Méd. Belgique [6] 10. 291—99. 1945.) R. KÖNIG. 4607

Ernest Rénaux und Jean la Barre, *Das Glutathion, ein Hemmstoff bei Versuchen mit Colitoxin.* Vff. berichten über Verss. mit Colitoxin (I) an Kaninchen. Es zeigte sich, daß Glutathion (300 mg intravenös) die Wrkg. des I in ähnlicher Weise wie beim Kobragift (vgl. vorst. Ref.) zu hemmen vermag. (Bull. Acad. roy. Méd. Belgique [6] 10. 300—13. 1945.) R. KÖNIG. 4607

A. Brissemont und A. Challamel, *Kaliumchlorat bei Anginen.* Vff. empfehlen auf Grund eigener Erfahrungen die Behandlung von Anginen, speziell als Prophylaxe über die Atemwege eindringender Infektionskrankheiten (z. B. Poliomyelitis), mit $KClO_3$ (in Teildosen beim Erwachsenen 4 g pro die, beim Kinde 1—2 g pro die). (Paris méd. 33. 315. 30/11. 1943.) BASFELD. 4610

Wilhelm Hastedt, *Chemotherapeutische Versuche bei Flecktyphus mit besonderer Berücksichtigung von Atebrin und Plasmochin.* I. Mitt. Übersicht über die Ergebnisse chemotherapeut. Verss. bei Rickettsiosen von Tieren u. beim Fleckfieber des Menschen. Atebrinbehandlung hat nach eigenen Beobachtungen des Vf. keinen nennenswerten Einfl. auf das Krankheitsgeschehen. (Dtsch. tropenmed. Z. 47. 433—56. 1/9. 1943. Hamburg, Bernhard-Nocht-Inst. für Schiffs- u. Tropenkrankheiten.) ALBERTY. 4610

N. Hamilton Fairley, *Die chemotherapeutische Bekämpfung der Malaria.* Die chemotherapeut. Behandlung der Malaria nichtimmuner Volksstämme u. von Eingeborenen mit erworbener Teilimmunität wird besprochen. Bei über 850 Freiwilligen wurde durch Übertragung von Sporozoitien eine experimentelle Malaria hervorgerufen unter Verabfolgung verschied. Antimalariamittel. Diese werden in schizontizide u. kausalprophylakt. Mittel eingeteilt. Zur 1. Gruppe gehören: Chinin, Sulfadiazin, Atebrin, die 4-Aminochinoline Sontochin u. Resochin. Zur 2. Gruppe gehören die 8-Aminochinoline, z. B. Flasmochin, u. die Diganidine Paludrin u. M 4888. Auf die große Bedeutung des DDT zur Bekämpfung der Anophelesmücke wird hingewiesen. (Schweiz. med. Wschr. 76. 925—32. 1946. London.) BALZER. 4610

G. M. Findlay und A. C. Stevenson, *Untersuchungen über die Chemotherapie der Malaria in Westafrika*. 2. Mitt. *Malaria-Bekämpfung: Chinin und Mepacrin*. (1. vgl. C. 1945. II. 540.) Die Anwendung von 0,6 g *Mepacrin* (I) zur Bekämpfung von Malariaanfällen (*Plasmodium falciparum*) in Westafrika scheint dem Chinin vorzuziehen zu sein. Gelegentlich auftretende Magen-Darmbeschwerden verschwinden bei 2—3wöchigem Gebrauch. Bei 0,6 g I-Anwendung wöchentlich sind während eines Jahres keine tox. Wrkgg. durch evtl. Kumulierung aufgetreten. Auch Fälle von I-Resistenz wurden nicht beobachtet. (Ann. trop. Med. Parasitol. 38. 168—87. 30/12. 1944.) CARLS. 4610

G. M. Findlay, J. L. Markson und J. R. Holden, *Untersuchungen über die Chemotherapie der Malaria in Westafrika*. 3. Mitt. *Weitere Untersuchungen über die Behandlung mit Chinin und Mepacrin*. (2. vgl. vorst. Ref.) Zwei Gruppen mit insgesamt 40 Fällen von Malaria subtartiana bei Europäern in Westafrika wurden mit 30 Körnern *Chinin* (I) für 6 Tage bzw. 0,8 g *Mepacrin* (II) am 1. Tage u. insgesamt 2,5 g II für 6 Tage behandelt. In dieser Dosierung war II genau so wirksam wie I. (Ann. trop. Med. Parasitol. 38. 201 bis 204. 30/12. 1944.) CARLS. 4610

F. R. Curtis, *Gelbsucht nach Arsphenamin*. 25—30% aller Patienten, die 6—8 g *Arsphenamin* innerhalb von 10—13 Wochen verabreicht erhielten, erkrankten 4—6 Wochen nach der letzten Dosis an Gelbsucht. Diese Erscheinung steht wahrscheinlich mit einer Anreicherung des Medikamentes in der Leber im Zusammenhang. (Lancet 243. 351. 19/9. 1942. London.) HILDEGARD BAGANZ. 4610

G. Milian, *Eine ausgezeichnete Applikationsweise für Sulfamide*. Vf. konnte mittels massiver rektaler Sulfamidapplikation (9 g pro die in Suppositorien zu je 1,5 g) ohne Nebenwrkgg. eine Bronchopneumonie beheben. Vorherige perorale u. intramuskuläre Applikation des gleichen Präp. hatten bei demselben Patienten Anurie, Urämie u. Subkoma hervorgerufen. Auf die nierenschonende Wrkgg. der rektalen Anwendung wird bes. hingewiesen. (Paris méd. 33. 186—87. 20/7. 1943.) BASFELD. 4610

M. Aubry, *Die sulfamidbehandelte latente Mastoiditis des Erwachsenen*. Vf. weist auf die Nachteile der Sulfamid (I)-Behandlung der Otitis media hin, welche nach seinen Erfahrungen schwer diagnostizierbare latente Mastoiditiden zurückläßt. Diese werden durch I nicht beseitigt u. stellen schwere Gefahrenherde dar. (Paris méd. 33. 251—53. 30/9. 1943.) BASFELD. 4610

V. Mertens, *Über die Harnausscheidung von Sulfonamiden*. Das Verhältnis von freiem Sulfonamid zu konjugiertem wurde durch Best. des Sulfonamidgeh. des Harns vor u. nach dem Kochen mit Säure erhalten. Vergleichende Messungen an einem Thiazolderiv. u. dem 3,4'-Disulfonamid des N-p-Phenylchinonimins (I) ergaben, daß dieser Faktor bei beiden Verb. am ersten Tag 3 ist u. an den beiden nächsten Tagen in fast gleichem Maße abnimmt. Es konnte gezeigt werden, daß in vitro bei 17° u. bei 37° eine größere Menge I in A. von 94° in Lsg. ging bei Ggw. von Gallensäuren oder -salzen. Vergleichende Verss. mit anderen Sulfonamiden zeigten, daß die Löslichkeit von acetylierten u. konjugierten Verb. sowie von 2,5-Dichlor-4-acetylamino-benzolsulfonamid durch Gallensäuren kaum beeinflußt wird. Das gleiche trifft für Thiazolderivv. zu. Dagegen hat das Pyridinderiv. fast einen so großen Koordinationsfaktor wie I. (Bull. Soc. Chim. biol. 28. 622—25. Juli/Sept. 1946. Gent.) HILDEGARD BAGANZ. 4610

A. Weder, *Erfahrungen mit Privin-Cibazol-Emulsion, einem neuen Mittel zur Behandlung des akuten Schnupfens und seiner Begleiterkrankungen*. Eine Öl-W.-Emulsion mit Paraffin, die 5% *Cibazol*, 1 $\frac{1}{100}$ *Privin* (I) u. Spuren äther. Öle enthält, wurde bei akutem Schnupfen u. den damit verwandten Erkrankungen erprobt. Es wurde ein günstiges Zusammenwirken der abschwellenden Wrkgg. des I, der Sekretionsbehinderung durch die äther. Öle u. des bakterio-stat. Effektes des Sulfonamids festgestellt. Die Emulsion erwies sich einer wss. I-Lsg. überlegen. Nebenerscheinungen u. Überempfindlichkeit wurden nicht beobachtet. (Schweiz. med. Wschr. 75. 190—92. 3/3. 1945. Basel, St. Claraspital.) HILDEGARD BAGANZ. 4610

W. Junet, *Vorbeugende Sulfonamidtherapie in der Chirurgie*. Mitt. über die prophylakt. Anwendung von *Cibazol*, *Irgamid* u. *Sulfamethazin* (*Diazil*) in der Chirurgie. 183 Fälle, bei denen eine Infektion befürchtet werden konnte, verliefen nach Verabreichung von Sulfonamidgaben vor u. nach der Operation ohne Zwischenfälle. (Schweiz. med. Wschr. 76. 54—55. 19/1. 1946. Genève.) HILDEGARD BAGANZ. 4610

K. Veselý, O. Jirovec und I. Málek, *Die vaginale Sulfonamidtherapie bei Erwachsenen*. Mitt. über die Behandlung von Kolpitis vaginalis mit *Globucid*-Tabletten. Bei 57% der Erkrankten konnte klin. Heilung festgestellt werden. Weitere 35% konnten weitgehend gebessert werden. 9% wurden nicht beeinflußt. Die entsprechenden bakteriol. Ergebnisse werden an Hand einer Tabelle aufgeführt. (Schweiz. med. Wschr. 75. 108—09. 3/2. 1954. Prag, Städt. Ambulatorium, Abt. f. Frauenkrankh. u. Kindergynäkologie.) HILDEGARD BAGANZ. 4610

Jens L. Hansen, *Klinische Versuche mit intrauteriner Applikation von Sulfonamid*. Vff. berichtet über seine Erfahrungen mit intrauteriner Applikation von Sulfonamiden. Es wurden 60 Patientinnen beobachtet, denen *Lucosil* (I) (2-Sulfamido-5-methyl-1.3.4-thiodiazol) in Pulverform (je nach Indikation 1—4 g) appliziert wurde. Die intrauterine Applikation von fl. *Alphasol* (2 p- α -äthanol-sulfonsaures Na-Sulfamidothiazol) hat sich nicht bewährt. Länger als wenige Std. blieb kein I im Uterus liegen. Die Resorption in die Blutbahn wechselt sehr stark, eine hohe Konz. wurde in keinem Fall erreicht. Zur Verbesserung der Wrkg. muß dem I ein Hämostaticum zugesetzt werden. (Schweiz. med. Wschr. 76. 226—28. 16/3. 1946. Kopenhagen, Bispebjergs Hospital u. Öresundhospital.)

BALZER. 4610

Murray B. Gordon, Nathaniel H. Solomon, Stanley F. Pearlman, *Der Wert von Sulfanilamid und Scharlachantitoxin für die Behandlung des Scharlachs*. Unterss. an insgesamt 680 Patienten. In einer Gruppe leichter Erkrankungen unter *Sulfanilamid*-(I)-Behandlung traten sek. Komplikationen in 13% der Fälle auf gegenüber 33% bei einer unbehandelten Kontrollgruppe. Bei mittelschwer Erkrankten, die nicht oder mit *Antitoxin* (II) behandelt wurden, betrug die Komplikationshäufigkeit 60 bzw. 42% gegenüber 24% bei den mit I oder I u. II behandelten Patienten. I red. die Häufigkeit u. Schwere von Komplikationen. II red. die Dauer der Fieberperiode in größerem Ausmaß als I, red. jedoch die Häufigkeit von Komplikationen nicht so augenfällig. Kombination von I u. II liefert günstigere Resultate als Behandlung mit einem Mittel allein. Durch I hervorgerufene tox. Nebenwrkgg. traten nicht in schwerer Weise auf. Dosierung von I: 0,14 g/kg Körpergewicht täglich, durchschnittlich Gesamtdosis 287 g. (J. Pediatrics 19. 76—84. Juli 1941. Kingston Avenue Hospital [Dep. of Hospitals, New York City], Service of Dr. M. B. Gordon.)

ALBERTY. 4610

Edwin B. Bilchick und Hunter O'Kane, *Sulfanilamid bei Mittelohrentzündung der Kinder*. Die Behandlungsergebnisse bei Mittelohrentzündung (55 Fälle) mit *Sulfanilamid* u. ohne Chemotherapie (48 Fälle) wurden verglichen. Obwohl der Krankheitsverlauf in mancher Hinsicht durch das Sulfonamid günstig beeinflusst werden konnte, wurden im allg. nicht so gute Erfolge beobachtet wie von anderen Verfassern. (Laryngoscope 51. 197 bis 201. Febr. 1941. New York.)

HILDEGARD BAGANZ. 4610

Ormond S. Culp und Milton C. Cobey, *Gonokokken-Arthritis: Ein Vorschlag zur Sulfanilamidtherapie*. Vff. behandelten 50 Patienten mit Gonokokkenarthritis mit *Sulfanilamid* (I), von denen 82% als geheilt oder weitgehend gebessert angesehen werden konnten. Die besten Ergebnisse wurden bei akuten Fällen erzielt, während chron. wenig ansprachen. Die durchschnittliche Behandlungsdauer betrug 11 Tage, die angewandte Menge i. ca. 54 g. Ein Blutspiegel von mindestens 8 mg/100 cm³ lieferte die meisten Erfolge. — Auf Grund dieser Behandlungsergebnisse stellen Vff. ein ausführliches Schema zur Therapie auf. (J. Bone joint Surgery 22. 185—99. 1940. Baltimore, Md.)

HILDEGARD BAGANZ. 4610

R. A. Gordon und V. H. Bowers, *Toxischer Blutspiegel nach lokaler Anwendung von Sulfanilamid*. Vff. berichten über das Auftreten tox. Erscheinungen (Cyanose, Schläfrigkeit, geistige Verwirrung), nach lokaler Anwendung von *Sulfanilamid*puder bei Verbrennungen 2. Grades, die sich auf 22% der Körperoberfläche ausdehnten. Während der Blutspiegel an freiem Sulfonamid auf 59 mg/100 cm³ anstieg, betrug der Blutharnstoff im Durchschnitt 31 mg/100 cm³. Tabelle über Ergebnisse der Blutunterss., Hämatologie u. des klin. Behandlungsverlaufs. (Lancet 243. 484. 24/10. 1942. Toronto.)

HILDEGARD BAGANZ. 4610

J. G. Cutte, G. Krafft und P. H. Willcox, *Meningokokken-Endocarditis*. Mitt. über einen Fall von bakterieller Endocarditis, der während einer Dauer von 9 Monaten mit insgesamt 780 g Sulfonamiden behandelt wurde. Zur Vermeidung von Nierenschäden wurde das Heilmittel wiederholt gewechselt. Es kamen daher 90 g *Sulfanilamid*, 130 g *Sulfapyridin* u. 560 g *Sulfathiazol* zur Anwendung. Nach Abschluß der Behandlung konnte der Patient als geheilt angesehen werden. 4 Monate später hatte sich sein Zustand weiter gebessert. (Lancet 242. 292—93. 7. März 1942.)

HILDEGARD BAGANZ. 4610

Bernard E. Schlesinger und N. H. Martin, *Die orale Anwendung von Sulfonamiden bei der Behandlung des Impetigo*. Vff. berichten über die Behandlung des von Staphylokokken u. Streptokokken hervorgerufenen chron. Hautausschlages durch orale Anwendung von *Sulfanilamid* (I), *Sulfapyridin* (II), *Sulfathiazol* (III) u. *Sulfadiazin* (IV) sowie lokale Anwendung von I, II u. *Gentianaviolett*. III erwies sich hierbei als Mittel der Wahl. Während die Behandlungsdauer früher im Durchschnitt 30 Tage betrug, konnte sie durch die Sulfonamide auf 7—8 Tage herabgesetzt werden. Die zur Anwendung kommende Menge betrug 18—24 g u. wurde auf 4—5 Tage verteilt. Dabei wurde ein Blutspiegel von 5 mg/100 cm³ Blut erreicht. Intoleranzerscheinungen wurden im allg. nicht beobachtet. Die Gründe für die erfolglose Behandlung einiger Fälle werden abschließend erörtert.

(Lancet 242. 527—29. 2/5. 1942. Cambridge, Hosp. for Sick Children; Oxford, Middlesex Hosp.) HILDEGARD BAGANZ. 4610

Joseph B. Kirsner, Enid C. Rodaniche und Walter Lincoln Palmer, *Die Verwendung von Sulfaguanidin bei nicht spezifischer Colitis ulcerosa und anderen Darminfektionen*. Obgleich Sulfaguanidin nicht so vollständig wie andere Sulfonamide vom Darm resorbiert wird, steigt der Blutgeh. bei täglichen Gaben von 10—15 g auf 10 mg%. Der Bakteriengeh. der Faeces sinkt, u. die Flora wird von der vorherrschenden Coliform umgewandelt in eine mehr grampositive Form. Bei Paratyphus B-Infektion ist Sulfaguanidin ohne Wirkung. Bei der Behandlung des Lymphogranuloma venereum ist es anderen Sulfonamiden nicht überlegen. (Amer. J. Digest. Diseases 9. 229—33. Juli 1942. Chicago, Illinois.)

BALZER. 4610

James S. Gutsell, *Der Wert verschiedener Mittel, besonders von Sulfonamiden, bei der Behandlung der Furunkulose der Bachforelle, Salvelinus fontinalis*. Durch Verss. an mit Furunkulose infizierten Bachforellen wurde festgestellt, daß von den Sulfonamiden Sulfamerazin (I) (8 g/Tag, gerechnet auf 100 lbs. Fisch) mit einem Verlust von nur 17% innerhalb von 25 Tagen (50% bei den unbehandelten Vergleichstieren) die besten Erfolge hatte. Weiterhin wurden geprüft Sulfathiazol (23% Verlust) sowie ein neues Mittel Furacin („2-20-99“), das nicht nur wie die anderen Präpp. dem Futter, sondern auch dem W. zugesetzt wurde. Die Ergebnisse waren schlechter, vor allem bei dem zuletzt genannten Vers. (40% Verlust). Die Behandlung mit I sollte noch 6 Tage nach dem Aufhören der Sterblichkeit fortgesetzt werden. (Trans. Amer. Fisheries Soc. 75. 186—99. 1945. Kearneysville, W. Va., U. S. Dep. of the Interior, Fish and Wildlife Serv.) R. KÖNIG. 4610

James S. Gutsell und S. F. Snieszko, *Dosierung von Sulfamerazin bei der Behandlung der Furunkulose der Bachforelle, Salvelinus fontinalis*. In 2 Versuchsreihen wurde die optimale Menge von Sulfamerazin bei der Bekämpfung der Furunkulose der Bachforelle ermittelt. Sie beträgt 6 g/100 lbs. Fisch/Tag. Diese Menge soll noch 10 Tage nach dem Aufhören der Sterblichkeit der Tiere, mindestens 3 Wochen gegeben werden. (Trans. Amer. Fisheries Soc. 1946. 82—96. Kearneysville, W. Va., U. S. Dep. of the Interior, Fish and Wildlife Serv.) R. KÖNIG. 4610

L. H. Schmidt, Clara L. Sesler und Hettie B. Hughes, *Die chemotherapeutische Wirksamkeit von Sulfamerazin und Sulfamethazin*. In in-vivo-Verss. wurden Sulfamerazin (I) u. Sulfamethazin (II) bei Mäusen u. Ratten mit Sulfadiazin (III) u. in in-vitro-Verss. mit III u. Sulfathiazol (IV) in ihrer Wrkg. auf pathogene Bakterien verglichen. I u. II sind III bei Pneumokokken-Septikämie bei Mäusen u. Meningitis bei Ratten überlegen, während III etwas besser wirkte bei β -hämolyt. Streptokokken u. FRIEDLÄNDERS Bacillen u. bei Staphylokokken u. Dysenterie deutlich besser war. Bei den in-vitro-Verss. waren IV, I u. II gegen Pneumokokken aktiver als III, während dieses gegen Staphylokokken wirksamer war. Gegen die anderen Erreger war die Wrkg. von I, II u. III gleich. Im synthet. Medium verhielten sich I u. III gegen FRIEDLÄNDERS Bacillen, Escherichia coli u. Dysenteriebacillen gleich u. waren aktiver als II. Das wirksamste Sulfonamid war IV. Die in-vitro-Verss. gehen den in-vivo-Verss. nicht parallel. (J. Pharmacol. exp. Therapeut. 81. 43—57. Mai 1944. Cincinnati, Ohio, Christ Hospital, Inst. f. Med. Res.) GRAU. 4610

L. H. Schmidt, Hettie B. Hughes, Elizabeth A. Badger und Ida G. Schmidt, *Die Giftigkeit von Sulfamerazin und Sulfamethazin*. Sulfamerazin (2-Sulfanilamido-4-methylpyrimidin) (I), Sulfamethazin (2-Sulfanilamido-4,6-dimethylpyrimidin) (II) u. Sulfadiazin (III), werden auf ihre Löslichkeit u. ihre akute u. chron. Giftigkeit in Verss. an Mäusen, Ratten u. Affen u. Hunden untersucht. Bei parenteraler Verabreichung ist II etwas giftiger als I u. III, etwas weniger giftig ist die Acetylverb. von II. Die akute Giftigkeit für Maus. ist bei I u. II stärker als bei III. I, II u. III unterscheiden sich hinsichtlich der chron. Giftigkeit nur unwesentlich; bei vergleichbaren Blutkonzn. beeinflussen sie das Wachstum von jungen Ratten negativ. II scheint bei erwachsenen Hunden u. Affen eine etwas größere Wrkg. auf das Körpergewicht zu haben. II besitzt anscheinend keine renale Giftigkeit, u. die von I ist geringer als die von III. Die Löslichkeit in saurem Harn ist bei II am größten, die Giftigkeit am geringsten, bei III liegen die Verhältnisse umgekehrt. Daß die Löslichkeit hierbei eine Rolle spielt, beweist die Verringerung der Giftigkeit von III, wenn die Löslichkeitsunterschiede durch Neutralisation des Harns ausgeglichen werden. (J. Pharmacol. exp. Therapeut. 81. 17—42. Mai 1944.) GRAU. 4610

Albert O. Seeler, Charles W. Mushett, Otto Graessle und Robert H. Silber, *Pharmakologische Untersuchungen über Sulfachinoxalin*. Sulfachinoxalin ist wie Sulfadiazin u. Sulfapyrazin ein Heilmittel gegen gewisse Abarten der Vogel malaria u. verbleibt bei oraler oder intravenöser Verabreichung einige Tage im Blut. Wenn auch der tox. Effekt bei Hunden, abgesehen von einer durch Vitamin K₁ vermeidbaren u. heilbaren Hypoprotrombinämie, gering ist, so können größere Dosen bei Ratten u. Rhesusaffen schwere

Nierenschäden durch Verstopfung der Kanäle durch schwer lösl. Kristalle des 3-Oxyderiv. herbeiführen, während bei Kaninchen solche Schäden nicht beobachtet wurden. (J. Pharmacol. exp. Therapeut. 82. 357—63. Dez. 1944. Rahway, N. J., Merck Inst. for Therap. Res.) GRAU. 4610

J. P. Delaplane und H. O. Stuart, *Der chemotherapeutische Wert von Sulfathiazol zur Verhinderung und Behandlung von infektiöser Coryza (Hämophilus gallinarum-Infektion) bei Küken*. Durch Verabreichung von Sulfathiazol (I) an Hühner, die mit Hämophilus gallinarum infiziert worden waren, konnte das Auftreten klin. Symptome verhindert werden. Jedoch traten diese nach Absetzen von I in wenigen Tagen auf, woraus geschlossen werden kann, daß nicht alle Erreger abgetötet wurden. Das Blut von Tieren, die 3 Tage lang I erhielten, weist einen hohen baktericiden Effekt auf die Erreger in vitro auf. (J. Amer. veterin. med. Assoc. 99. 41—43. Juli 1941. Kingston, R. I.)

HILDEGARD BAGANZ. 4610

S.-G. Sjöberg, *Behandlung des undulierenden Fiebers mit Sulfapyridin*. Patienten mit undulierendem Fieber wurden erfolgreich mit Sulfapyridin-Dosen, wie sie bei der Pneumonie üblich sind, behandelt; die Patienten wurden bald fieberfrei. Damit kein Rezidiv auftritt, wurde die Medikation mit red. Dosen 4—6 Wochen lang weitergeführt. (Acta med. scand. 116. 304—07. 17/2. 1944. Stockholm, Karolinska Sjukhuset.)

W. BRANDT. 4610

A. Sakula, *Pneumokokken-Meningitis bei einem Kleinkind*. Es gelang, einen Fall von Pneumokokken-Meningitis bei einem Kleinkind durch 32tägige Behandlung mit insgesamt 74 g Sulfapyridin peroral zu heilen. Während dieser Zeit traten zwei Rückfälle auf, einmal nach Absetzen, das andere Mal nach Verminderung der Dosis des Präp., obwohl die Gehirnlfl. frei von Pneumokokken war. Blutunters. u. Lumbalpunktionen wurden laufend durchgeführt. Es wird darauf hingewiesen, daß die Anwendung hoher Dosen zur Erreichung einer Konz. von 8—10 mg/100 cm³ Gehirnlfl. notwendig ist. Die genannte Menge wurde ohne tox. Erscheinungen vertragen. (Lancet 242. 444—46. 11/4. 1942. London.)

HILDEGARD BAGANZ. 4610

S. T. Callender und J. F. Powell, *N¹-Dimethylacroylsulfanilamid (Irgamid)*. Die orale, intravenöse u. intramuskuläre Verabreichung von Na-Irgamid (I) läßt sich in Blut, Cerebrospinalfl. u. Harn gut nachweisen. I wird weniger schnell (20%) acetyliert als Sulfapyridin u. Sulfanilamid, jedoch schneller als Sulfathiazol. Der Anteil der acetylierten Form im Harn ist größer. Allg. scheint sich I zwischen Zelle u. Plasma etwa gleichmäßig zu verteilen. Die tox. Eigg. sind meist nur gering. Vff. vermuten, daß die therapeut. Wrkg. nicht hoch ist. (J. Pharmacol. exp. Therapeut. 82. 324—29. Dez. 1944. Oxford, Radcliffe Infirm., Muffield Dep. of Clin. Med.) GRAU. 4610

J. D. Blum und M. Valerio, *Benetzende Substanzen und ihre Anwendung in der Sulfonamidbehandlung der Augen*. Nach Iontophorese von Dimethylacroylsulfanilamid (Irgamid) (I) für 2 Min. mit 2 mA beim Kaninchen beträgt die Konz. von I im Kammerwasser 20 bis 25 mg%, im Glaskörper 2 mg%, nach Zusatz von 3,5% Natr. laurylsulfonic. („Duponatal“) (II) zu I (17% in wss. Lsg.) dagegen 40 mg% im Kammerwasser u. 7 mg% im Glaskörper. Die therapeut. nutzbare Blutkonz. bei peroraler Verabfolgung von I liegt bei 5—10 mg%. Zusatz von 5% II zu 15%ig. Irgamidsalbe u. quantitative Applikation in den Conjunctivalsack unter Verschuß der Lidspalte erhöht die nach ca. 60 Min. maximale Konz. von I im Kammerwasser auf 23 mg%, im Glaskörper auf 7 mg% gegenüber 1,2 mg% bzw. 0,5 mg% ohne II-Zusatz. II wird in den angewandten Konz. auch am menschlichen Auge prakt. reaktionslos vertragen. (Schweiz. med. Wschr. 75. 721—25. 18/8. 1945. Genf, Univ., Clinique ophthalm.) ALBERTY. 4610

Stefan von Grösz, *Ein neues Mittel in der Behandlung der phlyktänischen Augenentzündung*. Vff. berichtet über günstige Erfahrungen mit der Irgamid-Augensalbe (I) (15%ig. Irgamid-Na in Tuben [GEIGY, Basel] zu 5,0 g) bei der Behandlung phlyktän. Kinder. I ist als Ersatzmittel für die sonst übliche Hg-Salbe hervorragend geeignet, wird gut vertragen, kürzt die Heilungsdauer ab u. ist bei einer Jodtherapie nicht kontraindiziert. Die Wrkg. beruht wahrscheinlich auf einer Gefäßverengung. (Acta ophthalmol. [Copenhagen] 22. 275—80. 1944. Budapest, Augenklinik.) R. KÖNIG. 4610

R. Wien, J. Harrison, W. A. Freeman und G. E. Phillips, *Therapeutische Aktivität und Giftigkeit von Soluthiazol und Soluppyridin*. Soluthiazol (I) u. Soluppyridin (II) sind lösl. gemachte Sulfonamide; sie stellen die Dinatriumcinnamylidendibisulfidderiv. von Sulfathiazol (III) u. Sulfapyridin (IV) dar. Ihr Mol.-Gew. ist 577 bzw. 571 u. 1 g enthält 0,442 g III bzw. 0,434 g IV. Eine 20%ig. wss. Lsg. hat ein p_H von ca. 8 u. läßt sich im Autoklaven sterilisieren. Im Organismus werden aus I u. II die entsprechenden Sulfonamide in Freiheit gesetzt. Bei oraler Gabe besaßen I u. II gegen Streptokokken u. Pneumokokken dieselbe, gegen Staphylokokken jedoch eine geringere Wrkg. als III u. IV. Die

Blutadsorptionskurven für I u. II sind fast ident., bei Injektion war die Adsorption regelmäßiger. Die akute Giftigkeit für die Maus ist sowohl bei intravenöser als auch bei subcutaner Verabreichung geringer als bei III u. IV, da sie keine Urolithiasis hervorriefen. Auch lokale Toxizität u. Entzündungserregung sind gegenüber III u. IV vermindert. (J. Pharmacol. exp. Therapeut. 84, 203—10. Juli 1945. Dagenham, London, May & Baker, Ltd.)
GRAU. 4610

R. Wien und J. W. F. Hampton, *Die Absorption und Exkretion von Soluthiazol und Solupyridin*. Absorption u. Ausscheidung von Soluthiazol (I) u. Solupyridin (II) wurden bei Mäusen, Kaninchen, Katzen, Hunden, Schafen, Kühen u. beim Menschen untersucht. I u. II zeigten bei allen Verss. bei Tier u. Mensch nur geringe Absorptionsunterschiede, ob die Injektion (als 20%ig. Lsg.) intravenös, intramuskulär oder subcutan erfolgte. Die Aufnahme im Blut geht schnell vor sich, so daß die höchste Konz. innerhalb $\frac{1}{2}$ Std. erreicht ist. I u. II liegen fast ganz in freier Form vor. Die Konz. in der Cerebrospinalfl. ist viel niedriger als im Blut. Ausscheidung erfolgt schnell mit dem Harn, wobei innerhalb von 12 Std. 40—75% meist in freier Form ausgeschieden werden. (J. Pharmacol. exp. Therapeut. 84, 211—18. Juli 1945.)
GRAU. 4610

R. Wien und W. A. Freeman, *Soluthiazol und Solupyridin bei der Behandlung von experimenteller Pyocyanea-Infektion der Hornhaut des Auges*. Im Meerschweinchenauge experimentell erzeugte Pyocyanea-Infektion läßt sich mit 10—20%ig. Lsgg. von Soluthiazol (I) bzw. Solupyridin (II) innerhalb 1 Woche heilen. Eine 5—10%ig. Lsg. zeigt noch Wrkg. u. ist ohne entzündenden Reiz. Beim menschlichen Auge können 10—20%ig. Lsgg. von I oder II angewandt werden. (J. Pharmacol. exp. Therapeut. 84, 219—21. Juli 1945.)
GRAU. 4610

Pierre Lansel, *Betrachtungen über den Gebrauch von Penicillin*. Übersicht über die Entw. der Darst. des Penicillins u. seine Anwendung bei Infektionen des Gehirns, des Rückenmarks, der Organe der Brust u. Bluterkrankungen. (Schweiz. med. Wschr. 76, 55—59. 19/1. 1946. London.)
HILDEGARD BAGANZ. 4611

J. H. Humphrey, *Penicillinausscheidung beim Menschen*. Während bei n. Personen Penicillin (I) nach Injektionen von 25—50000 E. in 3—4 Std. wieder ausgeschieden wird, beobachtete Vf. bei zwei Fällen von Oligurie mit niedriger Tubularfunktion nach Injektion von 45000 E. I das Ausbleiben einer I-Exkretion. I war noch nach 5 Tagen im Serum nachweisbar, so daß es demnach im Organismus nur langsam inaktiviert wird. (Nature [London] 154, 765. 16/12. 1944. London, Central Middlesex County Hosp.)
KRUSEN. 4611

Ralph D. Shaner, *Orale Penicillin-Therapie*. Mitt. über die orale Anwendung von Penicillin (I) in Form von Tabletten, die Puffersubstanzen (Na-Citrat, Citronensäure, Al(OH)₃, CaCO₃, MgO u. Al-Dioxyaminoacetat), oder Kapseln, die I-Na oder -Ca in Öl enthielten oder in Kombination mit Al(OH)₃-Gel. Als Mindeststärke werden 50000 E. pro Tablette empfohlen. Die orale Verabreichung ist bes. bei Krankheiten indiziert, die nur eine kleine Menge I benötigen. Die klin. Ergebnisse zeigten, daß im Durchschnitt bei der oralen Anwendung die fünffache Menge I erforderlich ist gegenüber der parenteralen Verabreichung. (Schweiz. med. Wschr. 76, 1302—04. 21/12. 1946. New Jersey, U. S. A.)
HILDEGARD BAGANZ. 4611

G. M. Findlay, K. R. Hill und A. Macpherson, *Penicillin bei Himbeerpocken und tropischem Ulcus*. Bericht über 24 Kinder mit Himbeerpocken, die $5 \cdot 10^4$ bis $1 \cdot 10^5$ O.E. Penicillin (I) intramuskulär über 12—24 Std. erhielten. 19 Fälle wurden innerhalb 6,5 Tagen klin. geheilt. 35 Fälle mit Ulcus; bei I-Behandlung 6 völlige Heilungen innerhalb von 7—35 Tagen, der Rest wird noch beobachtet, er befindet sich im Stadium der Heilung. Dosierung 10^5 O.E. in 24 Std., zusätzlich I-Salbe (250 E./g). Innerhalb 48 Std. starke Abnahme der Eiterungen u. schnelle Bldg. von Granulationsgewebe. Lokale Behandlung allein war nicht so erfolgreich wie die Kombination von lokaler u. parenteraler Verabreichung. In allen Fällen handelte es sich um ambulante, unterernährte Patienten. (Nature [London] 154, 795—96. 23/12. 1944. Accra, Goldküste, West Africa Force, General Headquarters.)
DOSSMANN. 4611

Leo Dub, *Die Behandlung der Geschlechtskrankheiten mit Penicillin*. Penicillin (I) ist unwirksam bei Ulcus molle, Granuloma inguinale u. Lymphogranuloma venerum; zur Behandlung der Gonorrhöe ist I das Mittel der Wahl. Zur Heilung sind 10^5 E. I nötig; sie werden in 5 Einzelgaben in je 4 cm³ isoton. Salzlsg. in 2std. Zwischenräumen intramuskulär injiziert. Am Ende des Behandlungstages sind die Patienten im allg. gonokokkenfrei. Kontrolle alle 4 Wochen. Auch bei Syphilis mit I gute Erfolge bei einer Klinikur von 7,5 Tagen mit 60 intramuskulären I-Injektionen, Menge 1,2—2,4 · 10^6 E., je nach Schwere der Fälle. Technik wird beschrieben, desgl. eine kombinierte As-I-Therapie. (Schweiz. med. Wschr. 75, 788—90. 8/9. 1945. Boston, Boston Dispensary, Klinik für Geschlechts- u. Harnkrankheiten.)
DOSSMANN. 4611

Milton T. Bush, Andres Goth und H. L. Dickison, *Flavicin*. 2. Mitt. Eine antibakterielle Substanz aus *Aspergillus flavus*. Eingehende Beschreibung der Herst. u. Reinigung von *Flavicin* (I) aus *Aspergillus flavus*, einer dem Penicillin ähnlichen Substanz. Sowohl nach der multiplen fraktionierten Extraktionsmeth. als nach der chromatograph. Adsorption hergestelltes I hat eine Aktivität von 800 O.E. je mg. Die Toxizität eines I mit 200 bis 300 O.E. ist gering, so daß I g/kg intraperitoneal eingeführt werden kann. Angabe einiger klin. Behandlungen von *Staphylococcus aureus*-Septikämie. Vgl. mit Penicillin deuten an, daß I möglicherweise mit Penicillin ident. sein kann. (J. Pharmacol. exp. Therapeut. 84. 262—77. Juli 1945. Nashville, Tenn., Vanderbilt Univ., School of Med., Dep. of Pharmacol.) GRAU. 4611

A. Th. Knoppers und J. Ten Cate, *Über den Mechanismus der Pyramidonwirkung*. Aus Verss. an Ratten ergab sich, daß die antipyret. Wrkg. des Pyramidons (I) zum Teil auf einer vermehrten Wärmeabgabe, zum Teil auf einer verminderten Wärmeproduktion nach I-Gaben beruht. Die Wärmeabgabe manifestiert sich in einer beträchtlichen Temperaturerhöhung des Schwanzes. Die Gefäßerweiterung ist weder cholinerg. Natur noch beruht sie auf unmitttelbarer Spasmyolyse. Der Angriffspunkt des I liegt nicht peripher, sondern zentral, oberhalb von C 7. (Acta brev. neerl. Physiol., Pharmacol., Microbiol. E. A. 13. 14—15. 1943. Amsterdam, Univ., Labor. Pharmaco-Thérapeutique.) W. BRANDT. 4615

E. Rothlin und J. Brügger, *Quantitative Untersuchungen der sympathicolytischen Wirkung genuiner Mutterkornalkaloide und derer Dihydroderivate am isolierten Uterus des Kaninchens*. Die Versuchsbedingungen für den quantitativen Vers. der Adrenalinhemmung durch Mutterkornalkaloide am isolierten Kaninchenuterus werden analysiert u. mit denjenigen an der isolierten Samenblase des Meerschweinchens verglichen. Die Genauigkeit der Meth. beträgt ± 20 —25%. Die quantitative Analyse der adrenolyt. Wirksamkeit am isolierten Kaninchenuterus ergibt folgende Reihenfolge in relativen Werten (Ergotamin = 1): für die genuinen Alkaloide: *Ergocornin* 0,5, *Ergotamin* 1, *Ergocristin* 1, *Ergokryptin* 1,5; für die dihydrierten Alkaloide: *DH-Ergotamin* 2,25, *DH-Ergocornin* 2,5, *DH-Ergocristin* 3,5 u. *DH-Ergokryptin* 5,0. Daraus erhellt ein verschied. Differenzierungsvermögen für genuine u. dihydrierte Alkaloide sowie die stärkere adrenolyt. Wrkg. der Dihydrokörper. Der Vgl. des Differenzierungsvermögens am isolierten Kaninchenuterus u. an der isolierten Meerschweinchen-Samenblase ergibt eine Überlegenheit der Samenblase sowohl für die genuinen als auch für die dihydrierten Alkaloide. Die Leistungsfähigkeit beider Testobjekte ist gleich groß u. beträgt 0,003—0,0017 γ Alkaloid/ccm Versuchslösung; sie übertrifft die colorimetr. Methoden um das 1000fache u. die Fluoreszenzmeth. um das 200fache. Die Betrachtung über die Beziehungen zwischen chem. Konst. u. pharmakol. Wirksamkeit ergibt qualitative u. quantitative Aufschlüsse über die Bedeutung der einzelnen Spaltstücke der verschied. Mutterkornalkaloide für das Zustandekommen der muskulären Wrkg. einerseits, der sympathico- bzw. adrenolyt. Wrkg. andererseits. (Helv. physiol. pharmacol. Acta 3. 519—35. Dez. 1945. Basel, Sandoz A.G.) HELLMANN. 4620

Harry M. Salzer, *Sublinguale Absorption von Prostigminbromid*. Durch Anwendung der oralen Applikation des *Prostigminbromids* (I) scheint geringere Dosierung möglich zu sein. Die Lsg. der Tablette im Mund ist vor allem bei sublingualer Darreichung gut u. die Resorption größer. Die sublinguale Applikation wird für alle Fälle empfohlen, bei denen I parenteral nicht gegeben werden kann. (Arch. Neurol. Psychiatry 45. 1007—08. Juni 1941. Cincinnati, Univ., May. Inst. for Med. Res. of the Jewish Hosp.) BALZER. 4620

L. Vignoli, J. Delphaut und J. Sicé, *Beitrag zur toxikologischen Unterscheidung (chemisch und physiologisch) des Ephedrins, Benzedrins und Pervitins*. Vff. besprechen kurz die bereits bekannten Farbrkk. u. den mikrochem. Nachw. von *Ephedrin* (I), *Benzedrin* (II) u. *Pervitin* (III). Nach ILLING (Analyst. 65. [1940.] 3) werden einige mg der Verb. im Reagenzglas mit 0,1 g KNO_3 u. 1 cm^3 H_2SO_4 (1,83) versetzt. Man erwärmt 20 Min. auf dem sd. Wasserbad, fügt unter Abkühlen 2 cm^3 W. u. 7,5 cm^3 NH_4OH (20%ig.), ferner 2 cm^3 einer 4%ig. wss. Lsg. von Hydroxylaminsulfat hinzu, mischt gut durch, erhitzt 5 Min. auf 65° u. läßt erkalten. Man erhält eine mehrere Std. beständige malvenartige Färbung. Diese Lsg. wird mit Ae. extrahiert. Der Rückstand des Ae.-Extrakts wird mit 2 cm^3 Aceton u. 2 cm^3 25%ig. NaOH behandelt. II ergibt eine violette, III eine rötlichviolette Färbung. Nach 15 Min. haben diese Färbungen ihr Maximum erreicht u. werden dann blutrot. Die Empfindlichkeit der Rk. liegt bei 0,1 mg Substanz. — Die Best. der Toxizität ergab beim Fisch (*Gambusia hollbrocki*) eine in der Reihenfolge III, II, I abnehmende Giftigkeit. Beim Frosch erwies sich I ebenfalls als weniger giftig, doch war der Unterschied gegenüber II u. III nicht so auffallend wie beim Fisch. (Bull. Soc. Chim. biol. 28. 768—71. Okt./Dez. 1946.) R. KÖNIG. 4622

Gérard C. Savoy, *Künstliche Anregung und Pervitin*. Überblick über die bisher verwendeten Mittel zur künstlichen Anregung. Chemie u. Pharmakologie von *Adrenalin*, *Ephedrin*, *Benzedrin* u. *Pervitin* werden geschildert. Über die therapeut. Anwendung des Pervitins in der Chirurgie als Narkoseweckmittel wird berichtet. (Schweiz. med. Wschr. 75. 331—33. 14/4. 1945. Lausanne.)

BALZER. 4622

H. Fredenhagen, *Ergebnisse einer neuen Lokalbehandlung des Heuschnupfens*. Durch lokale Anwendung einer wss. Lsg. von 0,1% *Privin* (I) u. 0,5% *Antistin* können die Symptome des Heuschnupfens, bes. die stark gesteigerte Nasensekretion, besser verhindert werden als mit I allein. Die Kombination wirkt anhaltender u. zeigt nur gelegentlich unbedeutende Nebenwirkungen. (Schweiz. med. Wschr. 76. 453—54. 25/5. 1946. Basel, Univ., Otolaryngol. Klin.)

KRUSEN. 4625

R. J. H. Oberholzer, *Narkoseeinfluß auf vagale Atmungsreflexe*. Der Narkoseinfl. auf den Effekt der vagalen Atmungsreflexe wird bei spontan atmenden Kaninchen mit der Meth. der afferenten, elektr. Vagusreizung u. der Registrierung des Pneumogramms untersucht. Neben den Allgemeinkrvtg. der Narkotika auf das Atmungszentrum, welche sich bei leichter Narkose in einer Verminderung der auf das Inspirationszentrum hemmend wirkenden Einfl. u. bei tiefer Narkose in einer Herabsetzung der Reflexerregbarkeit des Atmungszentrums kundtun, sind spezif. Wrkgg. zu beobachten. *Numal* u. *Somnifen* begünstigen die expirator., *Urethan* u. bes. *Chloralhydrat* die inspirator. Komponente der vagalen Atmungsreflexe. Bei einer Kombination der *Barbitursäure*präpp. mit *Urethan* lassen sich bei Vagusreizung sowohl inspirator. als auch expirator. Atmungseffekte erzielen. Die Meth. wird zur Unters. von Pharmaka in ihrer Wrkg. auf das Atmungszentrum vorgeschlagen. (Helv. physiol. pharmacol. Acta 2. 449—59. 1944. Genf, Univ., Physiol. Inst.)

HELLMANN. 4627

George E. Donaghy, *Moderne Anästhesie für Kriegschirurgie*. Mitt. über die Vorzüge der spinalen Anästhesie, der Injektion von Barbitursäurederiv. u. der Anwendung von Cyclopropan bei der Inhalationsanästhesie gegenüber Ae. u. Chloroform. (Military Surgeon 86. 577—81. Juni 1940.)

HILDEGARD BAGANZ. 4627

Robert A. Groff und **F. H. Lewy**, *Gefahr der subarachnoiden Injektion von Alkohol zur Schmerzänderung*. Bericht über einen 61jährigen Mann, der zur Schmerzänderung nach einem Coronarverschluß eine Injektion von A. in den spinalen subarachnoiden Raum erhalten hatte u., ohne daß der Schmerz gemildert wurde, 3 Wochen nach einer Operation ad exitum kam. Vff. warnen eindringlich vor derartigen Injektionen von A., die lediglich in die Cauda equina vorgenommen werden sollten. (Arch. Neurol. Psychiatry 45. 533—35. März 1941. Philadelphia, Univ. of Pennsylvania Graduate Hosp., Dep. of Neurosurg.)

R. KÖNIG. 4627

Eugene Davidoff, **Edward C. Reifenstein jr.** und **Gerald L. Goodstone**, *Amphetaminsulfat-Natriumamylal-Behandlung der Schizophrenie*. Es wird über Verss. an 80 Patienten mit der kombinierten Anwendung von *Na-Amytal* (insgesamt 0,6—1 g. oral, in mehreren Dosen) u. *Amphetaminsulfat* (zuerst 10 mg, dann 20—40 mg/Tag, intravenös) berichtet. Beim Vgl. mit 4 Kontrollgruppen, die in der bisher üblichen Weise bzw. mit den Präpp. allein behandelt wurden, ergab sich, daß die geschilderte Meth. vor allem bei beginnender *Dementia praecox* des katatonen Typs angebracht ist. (Arch. Neurol. Psychiatry 45. 439 bis 445. März 1941. Syracuse, N. Y., Univ. Coll. of Med., u. Psychopathic Hosp.)

R. KÖNIG. 4627

W. H. Harris, *Kollaps durch Pentothal-Natrium*. Mitt. über 2 Fälle von Barbitursäurevergiftung durch Injektion von *Pentothal-Na* vor u. während der Operation. Eine Kontraindikation schien in beiden Fällen nicht vorzuliegen. (Lancet 245. 173—74. 7/8. 1943. Cardiff.)

HILDEGARD BAGANZ. 4627

Benjamin Goldberg, *Der Gebrauch von löslichem Evipal als Anästhetikum in der Zahnheilkunde*. Gegenüber anderen in der Zahnheilkunde angewandten Anaestheticis, wie N_2O u. Barbitursäurederiv., besitzt *Evipal* folgende Vorzüge: schnelles Eintreten der Rk., Verhinderung von Angstzuständen, geringe Beeinflussung des Blutdrucks u. Pulses u. Aufrechterhaltung des Hustenreizes. (J. Amer. Dental Assoc. 28. 942—43. Juni 1941. Los Angeles, Calif.)

HILDEGARD BAGANZ. 4627

J. A. Sweeney, *Fortschritte und Verfeinerungen der Lokalanästhesie*. Die unangenehmen Erscheinungen, die durch Injektion von *Novocain-Adrenalin* (I)-Lsgg. auftraten, konnten durch Anwendung einer alkal. Lsg. bedeutend vermindert werden. Andererseits hatte diese Lsg. auf Grund der Oxydationsfähigkeit des I in alkal. Medium den Nachteil, daß sie erst kurz vor dem Gebrauch hergestellt werden mußte, um nicht an Wirksamkeit zu verlieren. Bequemer erwies sich dagegen eine mit $CaCO_3$ gepufferte Lsg., die, obwohl nahe am Neutralpunkt, stabil ist u. leicht vor der Verwendung neutralisiert werden kann. Durch Einführung des *Monocains* konnte der Geh. an I wesentlich herabgesetzt werden

was bei bestimmten Kranken sehr zu begrüßen war. Als Beruhigungsmittel u. Hypnoticum fand *Pentobarbital-Na* in der Zahnheilkunde Eingang. Abschließend geht Vf. auf die Verfeinerungen der Injektionstechnik ein. Er empfiehlt zur Bekämpfung des Anfangschmerzes eine oberflächliche Anästhesie mit 10%ig. *Butin* oder *Benzocain*. (J. Amer. Dental Assoc. 28. 1827—31. Nov. 1941. Cleveland, Ohio.) HILDEGARD BAGANZ. 4627

N. W. Pinschmidt, Helen Ramsay und H. B. Haag, Untersuchungen über den Antagonismus zwischen Natriumsuccinat und Barbituratnarkose. Die Vorbehandlung mit 1 g/kg Na-Succinat (I) schützt 80% der Versuchstiere, unbehandelt überlebten nur 47% der Ratten die Narkose mit 8,5 mg/kg Pentobarbital. Die Lsgg. von I müssen frisch sein. Die analept. Wrkg. von I verhält sich zu der gleichsinnigen Pikrotoxinwrkg. additiv. (J. Pharmacol. exp. Therapeut. 83. 45—52. Jan. 1945. Richmond, Med. Coll. of Virginia, Dep. of Pharmacol.) HOHENSEE. 4627

Sigeru Morimoto, Wirkung von Morphin auf die Aktivität der Darmpassage bei nicht-anästhesierten Hunden. An Hunden mit THIRY-VELLA-Fisteln des Dünndarmes wurde der Einfl. von *Morphin* (I) u. *Opium* (II) auf die Darmmotilität untersucht. I wurde subcutan in Dosen von 0,005—4 mg/kg, i.v. in Dosen von 0,002—2 mg/kg, II oral in Dosen von 2—5 mg/kg gegeben. Die Passagezeit wird weitgehend durch die I-Verabreichung verändert. Auf beschleunigte Passage folgt Stagnation u. dann nochmals beschleunigte Passage. Die Entw. der Stagnation schließt niemals irgendeine Verminderung in der Darmaktivität ein. Die Durchschnittspassagezeit im Verlauf der I-Vergiftung war verkürzt, ausgenommen bei großen Dosen. 0,005 mg/kg bewirkt keine Stagnation mehr. i.v. Injektion erleichtert die Vorwärtsbewegung, totale Denervation der Darmschlinge hemmt sie etwas. Die Stagnation tritt im proximalen Darmabschnitt etwas früher ein als im distalen. Doppelte Splanchnicusdurchschneidung beeinträchtigt merkbar die Passagezeit. (Tohoku J. exp. Med. 41. 262—86. 30/11. 1941. Sendai, Tohoku-Univ., Physiol. Labor. [Orig.: engl.]) K. BÖHM. 4627

H. W. Stöckl und K. Frommherz, Pharmakologische Wirkungen des Dihydrodesoxymorphin-D (Permonid-Roche) im Vergleich zu Morphin. Das Vergiftungsbild nach *Dihydrodesoxymorphin* (I) gleicht bei Nagern u. bei der Katze der Vergiftung mit *Morphin* (II). Die Relation der letalen Dosen von I u. II ist bei verschied. Tierarten verschieden. An der Maus erweist sich I etwa 5mal wirksamer. Für das Kaninchen ist I 10mal giftiger als II. Am Hund ist das Vergiftungsbild auch qualitativ merklich verschieden. Brechen u. Defäkation erfolgen weniger prompt u. regelmäßig als bei II. Die erregende Wirkungskomponente steht im Vordergrund. I wirkt beim Kaninchen 4—10mal stärker depressiv auf die Atmung als II. Am Darm wirkt I wie II, je nach Tierart qualitativ u. quantitativ verschieden. Am überlebenden Kaninchenarm ist I etwa 3mal stärker (Tonuserhöhung). Auf das Ileum des Kaninchens in situ (STRAUBSCHE Versuchsanordnung) ist die Wrkg. beider Alkaloide uneinheitlich. Nach Vorbehandlung mit Prostigmin kann jedoch eine bedeutende Tonuserhöhung hervorgerufen werden, u. zwar mit I schon durch 10mal kleinere Dosen als mit II. Am Meerschweinchenileum in situ setzt I die Empfindlichkeit für den Reiz der Erhöhung des Innendruckes herab. Der Darm erleidet ferner eine Herabsetzung des Tonus u. eine Einschränkung der rhythm. Eigenbewegungen. Die lähmende Wrkg. auf den Darm ist bei I etwa gleich wie bei II; sie ist demnach bei analget. Dosen ohne Bedeutung u. kann durch Prostigmin aufgehoben werden. Nur tox. Dosen schädigen das Herz direkt, mittlere bewirken über die Herabsetzung der Respiration eine verminderte Herzleistung u. damit eine Senkung des arteriellen Blutdruckes. Durch künstliche Beatmung wird diese Wrkg. aufgehoben. Sowohl nach der Meth. von POHLE u. SPIECKERMANN als auch nach der von HILDEBRANDT zeigt sich I 5—10mal stärker analget. wirksam als II. (Helv. physiol. pharmacol. Acta 3. 335—50. Okt. 1945. Basel, Hoffmann-La Roche & Co. A.-G.) HELLMANN. 4627

Ernest P. Pick und Klaus Unna, Die Wirkung von Curare und curareähnlichen Substanzen auf das Zentralnervensystem. Es wurde die Wrkg. von *d-Tubocurarin* (I), *Dihydro-β-erythroidin* (II), *Chininäthochlorid*, *Nicotin*, *Thiamin*, *Monojodessigsäure* u. *NaCN* auf das Elektroencephalogramm an Fröschen untersucht. Alle Verbb. hemmen u. verkleinern die Aktionsströme des Froshirns in Dosierungen, welche bei I u. II über der allg. muskulär lähmenden Menge lagen. *Prostigmin* (III) beeinflusst diese zentralen Wrkgg. nicht, sondern verkleinert die Aktionspotentiale ebenfalls. Gibt man nach der partiellen Hemmung durch III noch Acetylcholin, so werden die elektr. Vorgänge vollständig gehemmt. Die beobachteten Wrkgg. betreffen sowohl die Frequenz als auch die Amplitude der Aktionsströme u. werden als Blockade der zentralen Ganglien aufgefaßt. (J. Pharmacol. exp. Therapeut. 83. 59—70. Jan. 1945. New York, N. Y., Mt. Sinai Hosp. u. Merck Inst. for Therapeutic Res.) HOHENSEE. 4628

W. A. Broom und E. J. Wayne, Einige hemmende Eigenschaften homologer Reihen von p-n-Alkoxyphenyläthylaminen. Folgende Derivv. von *Tyramin* werden untersucht:

p-Methoxyphenyläthylaminhydrochlorid, *p*-Äthoxyphenyläthylaminhydrochlorid, *p*-*n*-Propoxyphenyläthylaminlactat, *p*-*n*-Butoxyphenyläthylaminlactat, *p*-*n*-Amyloxyphenyläthylaminlactat, *p*-*n*-Hexoxyphenyläthylaminlactat, *p*-*n*-Heptoxyphenyläthylaminlactat, *p*-*n*-Nonoxyphenyläthylaminlactat. Am isolierten Uterus u. Darm von Ratte, Meerschweinchen, Kaninchen u. Katze hemmen alle Substanzen, jede einzelne in gleicher Stärke, die durch gleichwirksame Dosen von *Hypophysenhinterlappenextrakten*, *Acetylcholin* (I), *BaCl₂*, *Adrenalin* (II), *Ergotoxin*, *Histamin*, hervorgerufenen Kontraktionen. Die II-Hemmung am Katzen-, Kaninchen- u. Meerschweinchenuterus wird nicht beeinflusst. Die Wirksamkeit nimmt mit steigender Anzahl der C-Atome in der Kette zu bis C₆, um dann wieder abzunehmen. In situ war diese Wrkg. nicht zu beobachten. Am Kaninchenblutdruck wirken die Alkoxyverb. vorübergehend sensibilisierend gegenüber II mit häufig nachfolgender Verminderung der Empfindlichkeit. Die *Vagus*- u. I-Wrkg. auf das Herz wird gehemmt, die periphere vasodilatator. I-Wrkg. wird nicht beeinflusst. (J. Pharmacol. exp. Therapeut. 86. 83—99. Jan. 1946. Univ. of Sheffield, Dep. of Pharmacol. and Therapeut.; Nottingham, Boots Pure Drug Co. Ltd.)

ALBERTY. 4628

L. J. Pollock, I. Finkelmann und E. L. Tigay, *Die Wirkung von Phenylchinoninsäure zur Verhütung experimentell erzeugter Krämpfe an Kaninchen*. 2-Phenylchinolin-4-carbonsäure verringert, intravenös oder oral gegeben (88—132 mg/kg), die Zahl u. die Stärke von Krämpfen nach intravenöser Cardiazolgabe. (J. Pharmacol. exp. Therapeut. 74. 365 bis 368. April 1942. N. W. Univ., Med. School, Dep. of Nervous and Mental Diseases.)

HOHENSEE. 4628

Gerhard Lehmann, *Die Wirkung einiger Spasmolytica auf die Motilität des Uterus*. Die Motilität von longitudinalen u. zirkulären menschlichen Uterussegmenten u. die Bewegungen von isolierten Kaninchenuteri u. am Ganztier werden durch den *Diäthylaminoäthanolester der Dihydroanthracencarbonsäure* gehemmt. *Pavatin* (I) hat diese Wrkg. nur am humanen Uterus, bei Kaninchen erzeugt I Kontraktionen. *Atropin* wirkt am Menschen nur auf die zirkuläre Muskulatur spasmolytisch. (J. Pharmacol. exp. Therapeut. 83. 86 bis 89. Jan. 1945. Louisville, Ky., Univ., School of Med., Dep. of Pharmacol.)

HOHENSEE. 4628

Sandro Bürgi und F. Böhm, *Der Einfluß von Atropin und Pilocarpin auf das Elektretinogramm des Meerschweinchens*. Beim Meerschweinchen setzt sich die retinale Antwort auf einen Lichtreiz aus folgenden Komponenten zusammen: einer kleinen negativen a-Senkung folgt eine positive b-Erhebung (b⁺), dann eine negative Nachphase (b⁻), u. schließlich eine langsam ansteigende c-Erhebung. — Das Elektretinogramm des nicht narkotisierten Meerschweinchens wird durch subkonjunktivale Injektion vegetativ akt. Pharmaka beeinflusst. Die Experimente beschränken sich auf die Prüfung des Antagonistenpaares *Atropin* (I) u. *Pilocarpin* (II) bei Anwendung eines gleichmäßigen Reizes durch einzelne Lichtblitze. Nach I (1%) nehmen alle Potentiale außer der Initialschwankung gleichmäßig ab. II (2%) verkleinert die b⁻- u. vertieft die b⁻-Welle. Außerdem zeigt die c-Welle bei verkürzter Latenzzeit einen steileren u. oft höheren Anstieg. Ergebnisse aus 400 Kurven von 20 verschied. Versuchen. Zuweisung einzelner Bestandteile des ERG zu bestimmte Vorgängen in der Retina ist noch nicht möglich. (Helv. physiol. pharmacol. Acta 2. 541—47. Dez. 1944. Zürich, Univ., Physiol. Inst.)

HELLMANN. 4628

Sigeru Morimoto, *Beiträge zur vasodilatatorischen Wirkung des Senföls*. Beim Frosch bewirkt Reizung des peripheren Teils der durchschnittlichen hinteren Rückenmarkswurzel (hRMW.), des durchschnittlichen Ischiadicus u. örtliche Reizung der Schwimmbhaut mit *Senföl* (I) Gefäßerweiterung. Liegt die Durchschneidung (DS.) 12 Tage zurück, so fällt der Reizvers. negativ aus, nach 10—12 Min. erweitern sich die Gefäße ein wenig, u. das Gewebe wird sofort ödematös. Beim Kaninchen kann lokale I-Einw. auf die Cornea nach DS. des Trigemini u. beim Hund nach DS. der hRMW. mehrere Tage bis zu einigen Monaten nach der Operation die Hyperämie nur verlangsamt auslösen. Die Ödembildung ist schwächer als sonst. (Tohoku J. exp. Med. 40. 511—34. 25/11. 1941. Sendai, Tohoku Univ., Physiol. Inst. [Orig.: dtseh.])

K. BÖHM. 4630

Robert H. Dreisbach und P. J. Hanzlik, *Antagonismen zur depressorischen Kreislaufwirkung intravenös injizierten Chinins, zu dessen cholinergischer Wirkung und über die Art und den Einfluß der Vasodilatation bei der Depression*. Die intravenöse Chinin (I)-Medikation (max. 2 g/24 Std.) am Menschen ist bei schweren Malariainfektionen manchmal zu empfehlen; als Antidot für die depressor. Wrkg. des I ist die gleichzeitige Gabe von 1 mg Adrenalin bzw. 3,5 mg Neosynephrin zu empfehlen. Die Blutdruckwrkg. des I ist kein cholinerg. Mechanismus (nicht atropinisierbar), sondern eine periphere Vasodilatation. Bei schweren Kollapszuständen nach I kann allerdings eine (dann meist irreparable) Herzbeteiligung angenommen werden. Die Tierverss. wurden an Kaninchen u. Katzen durchgeführt. (J. Pharmacol. exp. Therapeut. 83. 167—84. März 1945. San Francisco, Calif., Stanford Univ., Dep. of Pharmacol.)

HOHENSEE. 4630

M. H. Barker, H. A. Lindberg und M. H. Wald. *Thiocyanate bei Hypertension.* (Vgl. C. 1942. II. 2495.) Tägliche Gaben von 0,325 g *Thiocyanat* führten in 50% der Fälle, bei denen durch andere Behandlung keine Blutdrucksenkung erzielt werden konnte, zum gewünschten Resultat. Die besten Ergebnisse wurden mit Blutkonz. von 8—15 mg% beobachtet. Bei mehr als 20 mg% wurden ernste tox. Schäden festgestellt. Nach Einstellung des n. Blutdruckes, etwa nach 3—4 Wochen, muß eine individuell verschied. Unterhaltungsdosis verabreicht werden. (Clinical Med. 48. 215—17. Sept. 1941. Chicago.)

HILDEGARD BAGANZ. 4630

W. Kaufmann. *Die intravenöse Acetylcholin-Injektion in der Therapie der Hypertonie.* Ein Beitrag aus eigenen Versuchen, deren Erfahrungen und Resultate. Die blutdrucksenkende Wrkg. von *Acetylcholin* (I) („ROCHE“) bei intravenöser Injektion beruht auf einer Verminderung des peripheren Strömungswiderstandes, durch Erweiterung u. Öffnung von Arteriolen, u. auf einer Pulsverlangsamung. Bei Kontrollen, die sich auf einen Zeitraum bis zu 4 Wochen nach Abschluß der I-Behandlung erstreckten, konnte ein Anhalten der während der Kur erzielten Blutdrucksenkung im Ausmaß von 33—60% festgestellt werden. (Schweiz. med. Wschr. 76. 1111—13. 26/10. 1946. Bern.)

HOHENADEL. 4630

Marshall R. Warren und Harold W. Werner. *Die akute Toxizität vasopressorischer Amine.* 1. Mitt. *Die Wirkung der Temperatur.* Die Unters. von *Ephedrin* (I), *Propadrin* (II) (*dl*-1-Phenyl-2-aminopropanol-1), *Amphetamin* (III) (*dl*-1-Phenyl-2-aminopropan), *Tuamine* (IV) (*dl*-2-Aminoheptan), *Vonedrin* (V) (*dl*-1-Methylamino-2-phenylpropan) u. *Privin* (VI) (2- α -Naphthylmethylimidazol) ergab, daß beim Anstieg der Umgebungstemp. von 26° auf 32° die Toxizität für I, II u. III bei subcutaner Gabe größer wird. Diese Erscheinung ist nicht auf verschied. Resorptionsmechanismen zurückzuführen, sondern auf die durch diese Verb. bedingte Steigerung der Körpertemp.; auch das Alter der Versuchstiere (Ratten) war von Bedeutung. (J. Pharmacol. exp. Therapeut. 86. 280—83. März 1946. Cincinnati, Ohio, Merrell Co.)

HOHENSEE. 4630

Marshall R. Warren und Harold W. Werner. *Die akute Toxizität vasopressorischer Amine.* 2. Mitt. *Vergleichende Untersuchungen.* (1. vgl. vorst. Ref.) Die Zahl der untersuchten Verb. (vgl. vorst. Ref.) wurde um *Neosynephrin* (1-[*m*-Oxyphenyl]-2-methylaminoäthanol) (VII) erweitert. Die Toxizität (DL₅₀) betrug an Kaninchen (in mg/kg, 1. Zahl = intravenös, 2. Zahl = subcutan, 3. Zahl = intramuskulär): I 60; 165; 175; II 50; 255; 320; III 10; 11; 10; IV 22; 130; 85; V 72; 205; 220; VI 0,8; 0,95; 0,95; VII 0,5; 22; 7,2. Bei Mäusen u. ausgewachsenen Ratten subcutan u. intraperitoneal (1. Zahl = Mäuse, 2. Zahl = Ratten subcutan, 3. Zahl = Ratten intraperitoneal in mg/kg): I 600; 320; 165; II 600; 380; 160; III 42; 39; 30; IV 115; 160; 34; V 540; 850; 165; VI 170; 325; 50; VII 22; 33; 17. (J. Pharmacol. exp. Therapeut. 86. 284—86. März 1946.)

HOHENSEE. 4630

F. Caujolle und C. Franck. *Pharmakodynamische Wirkung von Essenzen von Salvia sclarea L. und Salvia officinalis L.* Beim Hund in Chloralhydratnarkose führt i.v. Injektion von 1—2 cem/kg einer gesätt. Lsg. einer *Salvia sclarea*-Essenz (33% A.-Geh.) zu einer deutlichen u. anhaltenden Hypertension von 20—40 mm Hg über $\frac{3}{4}$ —1 Std. Dauer. *Salvia officinalis*-Essenz macht unter gleichen Versuchsbedingungen keine deutlichen u. konstanten Veränderungen des arteriellen Druckes. (C. R. Séances Soc. Biol. Filiales 139. 1109—10. Dez. 1945. Toulouse, Fac. mixte de Méd. et de Pharmacie, Labor. de Pharmacie.)

K. BÖHM. 4630

R. R. Foote. *Starke Reaktion auf Monoäthanolaminoleat.* Im Laufe einer Krampfaderbehandlung mit *Monoäthanolaminoleat* (I) wird ein schwerer Kollaps beobachtet, der mit *Adrenalin* behoben wird. *Adrenalin* muß bei Anwendung von I stets greifbar sein u. wird zwecks schneller Wrkg. zweckmäßig direkt in eine Krampfadern injiziert. (Lancet 247. 390—91. 16/9. 1944. London.)

R. K. MÜLLER. 4630

R. Müller. *Pharmakologische Eigenschaften des Somalin im Vergleich zu ähnlich konstituierten Herzglucosiden.* Die intravenöse Toxizität am Kaninchen beträgt 1 mg/kg, die perorale 30 mg/kg; das Vergiftungsbild ist durch Lähmungssymptome u. mäßig starke klon.-ton. Krämpfe gekennzeichnet, der Exitus erfolgt an Atemlähmung. Die Toxizität an der Katze wurde mit der i.v. Infusionsmeth. zu 0,372 mg/kg gefunden. Die Letaldosis am männlichen *Rana temporaria* beträgt 1,25 mg/kg. Herzstillstand in Systole erfolgt beim isolierten Froschherzen mit $2 \cdot 10^{-6}$ Konzentrationen. Am isolierten Kaninchendünndarm u. isolierten virginellen Meerschweinchenuterus werden die ersten Anzeichen einer aktivierenden Wrkg. schon bei Konz. von 10^{-10} beobachtet. Ein Vergleich mit anderen Herzglucosiden ergibt für die Glucoside mit dem gleichen Genin (*Somalin*, *Digitoxin*, *Digitanid* A) Werte gleicher Größenordnung. Lediglich die Toxizität von *Digitoxin* am Frosch ist geringer als die von den anderen beiden. Die Herzglucoside mit verschied. Geninen u. gleichem Zuckerrest unterscheiden sich aber in allen Testen erheblich. Die

Haftfestigkeit des Somalins am isolierten Froschherzen entspricht der des Digitoxins; Verss. an der Katze bestätigen die bekannte Haftfestigkeit des Digitoxins, während Somalin schon nach 24 Std. nicht mehr am Herzmuskel fixiert ist. (Helv. physiol. pharmacol. Acta 2. 203—10. 1944.)
HELLMANN. 4630

Sigeru Morimoto und Kazuo Endo, *Digitalisbradykardie und Blutdruckzügler*. Experimente an 5 nichtnarkotisierten Hunden, welche *Digalen* (HOFFMANN-LA ROCHE) intravenös (0,5 ml/kg u. mehr) erhielten. Der Blutdruck wurde unter Lokalanästhesie in der Art. femoralis gemessen. Nach bilateraler Durchschneidung der Carotissinusnerven u. cardioarterialer Fasern wurde (wie am n. Tier) Blutdruckanstieg nach dem Glykosid beobachtet. Die beim n. Tier beobachtete Pulsverlangsamung blieb aus. Die Digitalisbradykardie wird als nervaler Reflexmechanismus aufgefaßt. (Tohoku J. exp. Med. 41. 289—97. 31/12. 1941. [Orig.: engl.]
HOHENSEE. 4630

Stephen R. Elek und L. N. Katz, *Die Wirkung von Papaverin auf das Hundeherz*. Unterss. an 69 Versuchstieren (vgl. C. 1943. II. 743) unter folgenden Bedingungen: a) bei eröffnetem Thorax, künstlicher Atmung u. artefiziellm Vorhoflattern; b) ständiger künstlicher Vorhofsreizung sonst wie a); c) wie a) mit n. spontaner Herzaktion u. d) bei Normaltieren mit uneröffnetem Thorax (alle Verss. unter 25 mg/kg Nembutal). Das *Papaverin*-(I) wurde intravenös gegeben. Ergebnisse: Durch I (10—60 mg/kg) wird das Ansprechen der Vorhöfe auf farad. Reizung vermindert bzw. aufgehoben. Kleine I-Mengen (2,0—5,0 mg/kg) verbessern, größere verschlechtern die AV-Überleitung bis zum partiellen oder kompletten Block bzw. ventrikulären Block. Die Refraktärzeit der Ventrikel u. Vorhöfe wird verlängert u. die Empfindlichkeit für äußere Reize verringert. An Versuchstieren nach d) entstand nach I flüchtige Sinustachykardie, größere Dosen (10—30 mg/kg) führten zu Sinusstillstand, Knotenrhythmus u. nodalen Extrasystolen. Der Tod nach I tritt durch Ventrikelstillstand oder ventrikuläres Flimmern ein. Die I-Wrkgg. sind als direkte Herzwirkungen anzusehen. Nach dem Ergebnis der Unterss. sind die Indikationen für I ektop. Reizblg. u. ventrikuläre Irregularitäten unter Berücksichtigung der Möglichkeiten tox. Wrkgg. durch I. (J. Pharmacol. exp. Therapeut. 74. 335—49. April 1942. Chicago, Michael Reese Hosp.)
HOHENSEE. 4630

Karam Samaan, *Über die Wirkung des Khellinins auf die Herzmuskeln*. Vf. bestimmt die Wrkg. des *Khellinins* (I) (Bestandteil von Ammi Visnaga) auf die Herzmuskeltätigkeit. I dehnt die kranzförmigen Gefäße des isolierten Kaninchenherzens aus. Die Wrkg. von I (Konz. 1:25000 bis 1:300000) wird durch teilweisen Krampf, hervorgerufen durch BaCl₂ (Konz. 1:40000), verstärkt. I hat sehr geringe Toxizität, verstärkt den Herzschlag, erhöht den Blutdruck u. ist in der Therapie verwendbar. (Quart. J. Pharm. Pharmacol. 19. 135—36. April/Juni 1946.)
KORTE. 4630

H. Ludwig, *Über die diuretische Wirkung des 2,4-Diaminotriazins am Menschen*. Vorläufige Mitt. über Erfahrungen mit 2,4-Diaminotriazin (*Formoguanamin*, G 9311 [I; GEIGY]). Verabreicht wurde I, im allg. 1 g, an a) 8 ödematöse Herzranke u. b) an 4 nicht-ödematöse Rekonvaleszenten. Es wird mit I bei a) eine durchschnittliche Zunahme der Urinausscheidung um 1400, bei b) um 800 cm³ erreicht. I wurde gut vertragen. (Schweiz. med. Wschr. 76. 822—24. 7/9. 1946. Basel, Bürgerspital.)
DOSSMANN. 4634

Otto Spühler, *Diurese und Diuretica*. Übersicht u. schemat. Darst. des W.-Haus-haltes u. seiner Regulation, um die Wrkg. einiger Diuretica, die am Gewebe, an der Zus. des Blutes u. an der Niere angreifen können, anschaulich zu machen. Besprochen werden extrarenale Diuretica (Ca, Thyroxin, Akaziengummi, Bluttransfusion) sowie renale (*Xanthine*, *Coffein*, *Theophyllin*, *Theobromin*, NaCl, K-Salze, Harnstoff, Glucose, NH₄-Salze, CaCl₂, außerdem Hg-Derivate). (Schweiz. med. Wschr. 76. 824—28. 7/9. 1946. Zürich, Univ., Med. Klinik.)
DOSSMANN. 4634

F. Roulet, *Versuche über experimentelle Magengeschwüre und deren Behandlung*. Es wird ein Verf. zur experimentellen Erzeugung von Magenulcera bei Meerschweinchen mit *Histamin* angegeben. Dabei kommt es zur Capillarlähmung in der Magenschleimhaut, wodurch sie ödematös u. für die Magensäure angreifbar wird. Therapeut. wurde zur Ausheilung der chron. Ulcera trotz weiterer Histamingabe *Robuden* verwendet, dabei kamen die Ulcera zur Ausheilung. (Schweiz. med. Wschr. 75. 912—13. 13/10. 1945. Basel, Univ., Pathol.-Anatom. Anstalt.)
BALZER. 4645

Dagobert Keiser, *Ergebnisse der Ulcusbehandlung mit Robuden*. Über 38 Fälle von Ulcus ventriculi u. duodeni wird berichtet, die ambulant mit *Robuden* (I) behandelt wurden. In 29 Fällen Besserung, in 6 Fällen Heilung, 9 Rezidive. Wegen des chron. u. zu Rezidiven neigenden Charakters der Ulcuskrankheit wird eine period.-prophylakt. Behandlung Ulcusgefährdeter mit I gefordert. (Schweiz. med. Wschr. 75. 913—14. 13/10. 1945. Zürich, Univ., Med. Poliklinik.)
BALZER. 4645

Viktors Kalnīns, *Experimente über die Wirkung der Organpräparate Vaduril und Alveoaktiv auf die Zähne und das Parodontium.* An Ratten bzw. Meerschweinchen, die mit einer eine Gingivostomatitis hervorrufenden bzw. mit einer skorbutogenen Diät gefüttert worden waren, wurde die Einw. der aus Kieferknochen u. Zahnkeimen hergestellten Organpräpp. Vaduril (I; BAYER) u. Alveoaktiv (II; Hersteller nicht angeben) auf die Zahnlockerung u. präinatale Zahnentwicklung geprüft. Röntgenlog. u. mkr. Unters. der Zähne zeigten, daß I u. II (1 bzw. $\frac{1}{2}$ cm³ jeden 2. Tag, $2\frac{1}{2}$ — $4\frac{1}{2}$ Monate lang) keine therapeut. Wrkg. auf den Verlauf der Parodontopathien haben. Dagegen wirkte I als antiskorbuticum; unter großen I-Gaben (20 cm³ pro Tag u. Tier) festigten sich locker gewordene Zähne wieder. Das Präp. enthält 3—4 mg% Ascorbinsäure. I sowohl wie II, den Ratten während der Schwangerschafts- u. Lactationsperiode zugeführt, fördern die Entw. der Jungen u. beschleunigen bei diesen den Zahndurchbruch. (Upsala Lakarefören. Förh. 51. 369—84. 15/9. 1946.)

KLESSE. 4655

Samuel Seltzer, *Der Wert verschiedener Medikamente zur Zahnhöhlensterilisierung.* MORSON'S Kreosot, 10%ig. wss. J-Lsg., reines fl. Phenol, physiol. NaCl-Lsg., isoton. J-Lsg., 50%ig. alkoh. Thymollsg., 50%ig. alkoh. Phenollsg., HOWES ammoniakal. AgNO₃ u. 95%ig. J. wurden auf ihre Fähigkeit geprüft, Zahnhöhlen zu sterilisieren. Es ergab sich, daß das Kreosot am geeignetsten war, während die Wirksamkeit der anderen Verbb. in vorst. Reihenfolge abnahm. A. erwies sich als Verdünnungsmittel unbrauchbar. Ebenso wurde AgNO₃ durch Ausfällung des Albumins unwirksam, da es dann nicht mehr in der Lage war, in den Zahnkörper einzudringen u. mit den Bakterien in Kontakt zu kommen. (J. Amer. Dental Assoc. 23. 1844—52. Nov. 1941. Philadelphia, Pa.)

G. R. Moore, *Natriumchloratvergiftung von Rindern.* Mitt. über das Auftreten von Vergiftungen durch NaClO₃, das als Unkrautbekämpfungsmittel angewandt wird. Die Toxizität beruht hauptsächlich auf der Umwandlung von Hämoglobin in Methämoglobin in unabhängiger Menge vom NaClO₃, da dieses selbst nicht verändert wird. Die schädliche Dosis variiert weitgehend, denn für das Auftreten der tox. Wrkg. spielen noch andere Faktoren eine ausschlaggebende Rolle. Zur Behandlung sind Reduktionsmittel wenig geeignet, dagegen empfiehlt sich eine Bluttransfusion zum Hämoglobinausgleich. (J. Amer. veterin. med. Assoc. 99. 50—52. Juli 1941. Manhattan, Can.)

HILDEGARD BAGANZ. 4675

O. Garth Fitzhugh, Arthur A. Nelson und C. I. Bliss, *Die chronische Giftwirkung von Selen bei oraler Aufnahme.* Vff. ermitteln die Faktoren, die für eine chron. Se-Vergiftung von Bedeutung sind. Als Versuchstiere dienten 2 Ratten des OSBORN-MENDEL-Inzuchtstammes (Alter 3 Monate). Die Diät bestand aus Roggen- u. Weizenkörnern, denen Se in verschied. Konz. zugesetzt war. In Konz. von 10 (u. mehr): 10⁶ wirkt Se innerhalb der ersten 8 Wochen tödlich. Bis herab zu Konz. von 3: 10⁶ treten chron. Vergiftungserscheinungen auf, die u. a. in vermindertem Wachstum, Nahrungsverweigerung u. pathol. Veränderungen der Leber bestehen: Lebercirrhose u. -tumoren. ♀ Ratten sind nicht so widerstandsfähig gegen Se-Einw. wie ♂, u. jugendliche nicht so wie ♀ Ratten. Ratten von verschiedenen Würfen zeigten bei gleichen Se-Dosen deutliche Unterschiede im Größenwachstum. (J. Pharmacol. exp. Therapeut. 80. 289—99. März 1944. Washington, Food and Drug Administration, Federal Security Agency, Div. of Pharmacol.)

BRACKMANN. 4675

J. M. Tobias, C. C. Lushbaugh, H. M. Patt, S. Postel, M. N. Swift und R. W. Gerard, *Die Pathologie der experimentellen Cadmiumvergiftung und ihre Behandlung mit 2,3-Dimercaptopropanol (BAL).* Vff. untersuchen an einer großen Zahl von Mäusen u. Hunden die Wrkg. von eingeatmeten Cadmium (I)-Verbb. einschließlich ihres patholog.-histolog. Wirkungsbildes. Die Tiere bekommen zuerst ein massives Lungenödem u. zeigen Symptome, die auf O₂-Mangel zurückzuführen sind. Nach einigen Tagen kommt es bei den überlebenden Tieren zu einer diffusen Pneumonie, während noch später schwere Krankheitserscheinungen von seiten des Magendarmkanals hinzutreten. Gewebsschäden nach der I-Applikation finden sich sowohl in den Lungen als auch im Magendarmkanal. Die Leber weist vergrößerte KUPFFERSche Sternzellen auf. BAL (II) besitzt eine spezif. therapeut. Wrkg. auf I-Vergiftung. Es ist aber gefährlich, wenn II prophylakt. gegeben wird. Während oder nach der Inhalation von I gegeben, setzt II in optimalen Gaben bei mehrfach wiederholten Injektionen die Mortalität von 93 auf 7% herab. Die I-Verteilung im Tierkörper wird qualitativ u. quantitativ mit Hilfe des ¹¹⁵Cd-Isotops durch ein GEIGER-Zählrohr ermittelt. Eine Anzahl weiterer Substanzen werden ebenfalls auf ihre Wirksamkeit gegen I-Vergiftung geprüft. Lediglich Se ist für diesen Zweck geeignet. Es bedarf aber in diesem Punkt noch weiterer Untersuchungen. (J. Pharmacol. exp. Therapeut. 87. 102—18. Aug. 1946. Chicago, Univ., Physiol. and Pathol. Inst.)

ARNOLD. 4675

Sven Moeschlin, *Zum Problem der Kohlenoxydvergiftung (Leuchtgas).* Bislang wurden die bei CO-Vergiftung auftretenden Symptome als Folgeerscheinungen einer durch CO-

Hämoglobin-Bldg. ausgelösten Anoxämie angesehen. Hierfür u. gegen die Hypothese einer direkten Giftigkeit des CO sprachen als experimentelle Befunde die CO-Unempfindlichkeit von Insekten u. Gewebeskulturen von embryonalem Hühnerhirn, sowie die Möglichkeit, unter O₂-Druckbegasung u. Erhöhung der Löslichkeit von O₂ im Serum die künstlich gesetzte Anoxämie zu kompensieren. Für eine direkt tox. Wrkg. des CO sprechen u. a. folgende experimentelle Befunde: Der O₂-Verbrauch bleibt trotz schwerster Vergiftungserscheinungen normal. Während bei CO-Vergiftung Schilddrüsenschwellungen, Blutdrucksenkung u. zuweilen Glykosurie die Regel sind, bleiben diese Erscheinungen bei mit N₂ gesetzten Anoxämien aus oder schlagen sogar wie im Falle des Blutdrucks, wo N₂ eine Erhöhung hervorruft, ins Gegenteil um. Vf. nimmt rein hypothet. an, daß der Angriffspunkt des CO in schwermetallhaltigen intracellulären Fermenten liegt, deren Wirksamkeit als zelleigene O₂-Überträger unterbunden wird; dies in Analogie, wenn auch nicht gleichzusetzen mit der Wrkg. des CO auf das Atmungsferment von WARBURG. Vf. plädiert im ganzen ausdrücklich für die Existenz einer direkten, außerhalb der Anoxämie stehenden CO-Intoxikation u. rückt damit zugleich das sehr umstrittene Problem der chron. u. gewerblichen CO-Vergiftung in den Vordergrund. — Therapie der Wahl ist O₂-CO₂-Beatmung, *Coramin* u. Injektion einer 0,2%ig. *Thionin*-Lsg., z. B. in Form des *Helthions* (Hersteller HELVEPHARM), deren Redoxvermögen größer u. schwererlosler ist als das des Methylenblaus. (Schweiz. med. Wschr. 76. 508—10. 8/6. 1946. Zürich, Univ., Med. Klinik.)

C. O. LAUBSCHAT. 4675

Marlies v. Hattingberg und Rudolf Schoen, Über Rauchvergiftungen. Es wird hervor gehoben, daß neben CO auch die übrigen Rauchbestandteile eine Rolle bei der Vergiftung spielen (H₂S, Cyanverbb., Pyridinbasen, nitrose Gase usw.). Anfänglich wird das Bild der Rauchvergiftung zwar von dem der CO-Vergiftung beherrscht, im weiteren Verlauf spielen jedoch die Wrkgg. der Reizgase des Rauches, deren Wrkg. um so höher in den Luftwegen einsetzt, je wasserlöslicher sie sind, eine zunehmende Rolle. Reizungen der Schleimhäute der Augen u. der Luftwege u. Erkrankungen der Bronchien u. der Lungen sind die Folgen. Es wird über 14 Fälle berichtet. 10 davon waren bewußtlos, 3 starben innerhalb 24 Std. in tiefer Bewußtlosigkeit, 2 weitere innerhalb 2—3 Wochen an Lungenembolie bzw. abscedierender Pneumonie. Von den übrigen waren 6 in 1—2 Monaten geheilt, die restlichen 3 erforderten lange Nachbehandlung. Die einzelnen Fälle werden kurz beschrieben. (Dtsch. med. Wschr. 71. 88—91. 12/7. 1946. Göttingen, Med. Klinik.)

JUNKMANN. 4675

L. Dérobert, Vergiftung mit Methylalkohol. Übersicht: Formen der Methylalkohol ingestion, Vergiftungssymptome, Toxikologie, Therapie u. Prophylaxe. (Paris méd. 33. 176—80. 10/7. 1943.)

BASFELD. 4675

A. H. Maloney, Pikrotoxin bei akuter Barbitursäurevergiftung. Die Auswertung von 120 eigenen u. 200 fremden Behandlungsberichten führte zu folgendem Behandlungsschema: Magenspülungen mit Na₂HPO₄-Lsg.; ein kleiner Rest der Lsg. verbleibt im Magen (Abführmittel, Katheterisierung), Anregung der Diurese durch intravenöse Injektion 5%ig. *Dextrose*-Lsg., endotracheale Intubation, Verabreichung von O₂, Wärmeschutz, TRENDLENBURG-Lagerung, vorsichtige intravenöse Injektion 1/1000ig. *Pikrotoxin*-Lsg. (etwa 1 ml/Min.) bis zum Eintreten der Pupillen- u. Corneareflexe. Auslösung von Convulsionen durch zu rasche u. massive Dosierung ist unbedingt zu vermeiden. Von 120 derart behandelten Suicidfällen wurden 100 gerettet. (Clinical Med. 48. 34—37. Febr. 1941. Washington, Howard Univ., Dep. of Pharmacol.)

C. O. LAUBSCHAT. 4675

F. Hatt, Nitrosegasvergiftungen bei Schweißern. Vf. beschreibt einen Fall von tödlich verlaufener Nitrosegasvergiftung, die dadurch zustande kam, daß der Verunglückte in einem engen Raum (10 m³) Schweißarbeiten ausführte. Der Vorgang der Sticcoxydbldg. wird erläutert u. das Ergebnis der eingehenden medizin. Unters. mitgeteilt. (Schweiz. med. Wschr. 76. 483—85. 1/6. 1946. Basel, Univ., Med. u. Pathol.-Anatom. Klinik.)

BRAUKMANN. 4681

Luise Holzapfel, Neue Gesichtspunkte zum Silicoseproblem. 7. Mitt. (6. vgl. C. 1943. II. 2080.) Vf. diskutiert an Hand der Erfahrungen der Literatur u. auf Grund eigener älterer u. neuer Befunde die mögliche Rolle von organ. Si-Verbb. beim Zustandekommen der Silicose. Verbesserung der Nachweismethoden für Si (Veraschung mit HNO₃+H₂O₂, Berücksichtigung des Si-Geh. der Reagenzien) u. Modellverss. an selbst gewonnenen organ. Si-Verbb. bestärken Vf. in ihrer Meinung, daß organ. Si-Verbb. beim Zustandekommen ber Silicose eine wesentliche Rolle spielen. (Staub 1944. 141—51. 1/11. 1944.)

JUNKMANN. 4681

Erich Beintker, Über Lungenveränderungen durch Zinnoxid. An Hand von Röntgenbildern werden Lungenveränderungen beschrieben, die auf Einatmung von Zinnoxidstaub zurückgeführt werden. Der betreffende Mann hat von 1920—1939 ausschließlich

Zinnoxid hergestellt. Über Beschwerden wurde nicht geklagt. Die Schädigung wurde bei Röntgenreihenunterss. entdeckt. (Arbeitsschutz 1944. 37—38. 25/3. 1944. Münster/Westf.) GRIMME. 4681

T. V. Letonoff und Seymour S. Kety, *Die Wirkung einer Natriumcitrat-Injektion auf die Ausscheidung von Blei im Urin und in den Fäces.* (Vgl. C. 1944. I. 946.) 9 Patienten mit chron. Pb-Vergiftung erhielten 3 mal täglich 5 g Na-Citrat. Der Pb-Geh. in Urin u. Faeces wurde vor Beginn u. in regelmäßigen Abständen während der Therapie bestimmt. Die Pb-Bestimmungsmeth. wird nicht beschrieben. Das Ergebnis der Unterss. war: Während der Citrattherapie wurde eine bemerkenswerte Vermehrung von Pb im Urin u. in den Faeces sowie eine Erhöhung der Gesamtausscheidung an Pb festgestellt. Die mittlere Erhöhung der Gesamtausscheidung an Pb betrug in 24 Std. $0,652 \pm 0,271$ mg. (J. Pharmacol. exp. Therapeut. 77. 151—53. Feb. 1943. Philadelphia, General Hospital, Div. of Biochemistry.) BRAUKMANN. 4681

Lawrence T. Fairhall und Paul A. Neal, *Industrielle Manganvergiftung.* Es werden behandelt: Vork., Verwendung, physiol.-chem. Eigg., analyt. Bestimmungen des Mn, Entstehung der Vergiftung durch Einw. über den Atmungsapp., die Toxikologie (industrielle u. experimentelle Mn-Vergiftung, Mn-Pneumonie, Symptome der industriellen Mn-Vergiftung, Differentialdiagnose der chron. Mn-Vergiftung, Absorption u. Ausscheidung von Mn), Behandlung der chron. Mn-Vergiftung, maximal zulässige Mn-Konz. u. Maßnahmen zur Verhinderung der industriellen Mn-Vergiftung. Die von 1837—1940 beobachteten Fälle von Mn-Vergiftung sind tabellar. zusammengefaßt. — Über 200 Literaturangaben. (Nat. Inst. Health Bull. 1943. 1—24. Washington, Federal Security Agency, U. S. Public Health Service, Div. of Ind. Hygiene, Nat. Inst. of Health.) BRAUKMANN. 4681

Leon A. Heppel, Paul A. Neal, T. L. Perrin, K. M. Endicott und V. T. Porterfield, *Die Toxikologie des 1,2-Dichloräthans (-Äthylens).* 3. Mitt. Seine akute Toxizität und Antidotversuche. Eine 7std. Inhalation von Dichloräthan (I) (D. 1,257; Kp. 83,7°) in einer Konz. von 12,4 mg/Liter war für Meerschweinchen, Ratten, Mäuse u. Kaninchen fast immer tödlich. 0,9 g/kg waren oral für Mäuse tödlich, subcutan 0,75 g/kg u. intraperitoneal 0,62 g/kg. Methionin u. p-Aminobenzoesäure waren die besten Antidota (außerdem Anilin u. Sulfanilamid). (J. Pharmacol. exp. Therapeut. 84. 53—63. Mai 1945. Bethesda, Md., Nat. Health Inst., Ind. Hygiene Res. Labor.) HOHENSEE. 4681

W. Gärtner und K.-H. Elsaesser, *Gewerbliche Ortho-Trikresylphosphatvergiftung.* Es wird ein typ. Fall von o-Trikresylphosphat (I)-Vergiftung an Hand einer Krankengeschichte beschrieben. Die Berichte einer Reihe weiterer Autoren über I-Vergiftungen werden kurz referiert. (Arch. Gewerbepathol. Gewerbehyg. 12. 1—9. 1943. Halle/Saale, Univ., Nervenklinik.) BRAUKMANN. 4681

F. Pharmazie. Desinfektion.

G. G. Kaaber, *Herstellung von Tabletten ohne Bindemittel.* Um Tabletten ohne Bindemittel (Tylose) herzustellen, verwendete Vf. bei der Unterss. von ca. 50 Tablettengruppen als Granulierungsmittel nur flüchtige Hilfsstoffe (dest. W., A., Ae.), in denen die Tablettenkomponenten schwer- oder unlösl. sind. Vf. gibt von einer größeren Zahl von untersuchten Tabletten die Bruchstärke, Zerfallszeit u. Dosierungsgenauigkeit (2—4% Abweichung) an u. schließt, daß 90% der geprüften Sorten ohne Bindemittel hergestellt werden können, ohne daß die Qualität leidet. 10% enthalten Stoffe, die sich mit dest. W., A. oder Ae. nicht granulieren lassen. (Farmac. Tid. 55. 123—30. 17/4. 1945.) GEITZ. 4766

Dragutin Tomić, *Das aufrechte Fingerkraut (Potentilla recta L.).* Herba *Potentillae rectae* enthält in der Trockensubstanz 6,6 (%) Asche, davon 6,2 Unlösl. in 10%ig. HCl, 27,0 wasserlösl. Extraktstoffe, 18,6 alkohollösl. Extraktstoffe u. 5,5 Gallotannin nach der Hautpulvermethode. (Farmac. Glasnik 1. 96—106. 1945. Zagreb, Univ., Pharmakol. Inst.; Sep.) BECKMANN. 4782

Z. Supek und D. Tomić, *Pharmakologisch-chemische Untersuchung der Berberitze (Berberis vulgaris L.).* In der Wurzelrinde von *Berberis vulgaris* wurden 6,1% Berberin in der Trockensubstanz gefunden, im Wurzelholz nur 0,4%. — *Cortex radices Berberidis* wirkt auf den isolierten Uterus des Meerschweinchens qualitativ gleich, aber stärker als *Rhizoma Hydrastidis*, deren Wrkg. ebenfalls auf den Berberingeh. zurückzuführen ist, da sie auch ohne Hydrastin wirksam ist. (Liječnički Vjesnik 68. 16—18. 1946. Zagreb, Med. Fak., Pharmakol. Inst.; Sep.) BECKMANN. 4782

E. George, *Die Werte des Palisadenverhältnisses von Atropa Belladonna und Atropa acuminata.* Die Best. des Palisadenverhältnisses ergab für *Atropa Belladonna* einen Mittelwert von 6,0, *Atropa acuminata* (ind. Handelsware) 8,2, *Atropa acuminata* (in England

gewachsen) 4,7 u. *Phytolacca*-Arten 3,5. Mit einiger Wahrscheinlichkeit beruhen die beiden abweichenden Werte für *Atropa acuminata* auf Hybridenbildung mit *Atropa Belladonna*. (Quart. J. Pharmac. Pharmacol. 19. 144—54. April/Juni 1946.) NEUWALD. 4782

Sven Ancher Kvorning, *Balsamum Copaivae*, ein Arzneibuchpräparat. Vf. lehnt Copaivabalsam als Arzneimittel ab, da er prakt. keine Heilwrg. hat, wohl aber tox. wirkt. (Nordisk Med. 32. 2439—40. 25/10. 1946. Kopenhagen, Univ., Pharmakol. Inst.) BECKMANN. 4782

Erich Boehm und Reginald Williams, *Schutz des Äthers gegen Peroxydbildung*. Ausführliche Wiedergabe der C. 1945. I. 695 referierten Arbeit. (Quart. J. Pharmac. Pharmacol. 17. 171—77. Juli/Sept. 1944.) HOTZEL. 4786

A. H. A. Abbott und Betty H. Hooper, *Die Stabilität äthylmtrithaltiger Präparate*. Ausführliche Wiedergabe der C. 1945. I. 695 referierten Arbeit. (Quart. J. Pharmac. Pharmacol. 17. 177—82. Juli/Sept. 1944.) HOTZEL. 4790

—, *Neue Arzneimittel. Amin-Glukokosan* (M. WOELM, Eschwege): β -Imidazolylaminhydrochlorid in Lsg. zu 2,7 u. 10%, gegen Glaukom. — *Antex* (ZSCHIMMER & SCHWARZ, Dörlau): Kontaktinsektizid. — *Balnacid forte*, Balnacid mit Campher u. äther. Ölen. — *Balnacid*salbe ist 7%ig. — *Basal Z & S* (ZSCHIMMER & SCHWARZ, Dörlau): $Al(OH)_3$. Antacidum. — *Beta-Opeavin K* (M. WOELM, Eschwege): Acetylsalicylsäure, Phenacetin. — *Carbo composita* (DRÄGERWERK, Lübeck): Kohle, $CaCO_3$, Bolus, MgO_2 , Ag, Cu. Gegen Darmerkrankungen. — *Carbo Tannin* (Hersteller wie vorst.): Kohle, Cu, Ag, Eiweißannat. Gegen Durchfälle. — *Dermasan* (CHEM.-PHARM. FABRIK, Ludwigslust): In Paraffinöl gelöste Kresole u. chlorierte Phenole. Gegen Räude bei Tieren. — *Dräger Hustensaft* (DRÄGERWERK, Lübeck): Pflanzenschleim, 1% NH_4Cl , KJ 0,1%, Citronensäure, Na-Benzozat. — *Efivalin* (M. WOELM, Eschwege): Extractum Quebracho, Extractum Saponariae, Ephedrin, Menthol, Phenyl dimethylpyrazolon cum Coffeino citrico. Antiasthmaticum. — *Eoden-Tabletten* (Hersteller wie vorst.): Acetylsalicylsäure, Chinidin, Li-Citrat. Grippe-mittel. — *Gynal-Tabletten* (WEISS & Co., Döbeln): Borsäure, Dextrose, Calcium. Gegen Fluor albus. — *Haemalgor* (M. WOELM, Eschwege): Resorcin, ZnO, Anästhesin, Dermatol, Perubalsam. Hämorrhoidalzäpfchen. — *Links-Glukokosan* (Hersteller wie vorst.): Lsg. von Adrenalin u. Methylaminoacetobrenzcatechin. Gegen Augenerkrankungen. — *Lysolin* (CHEM.-PHARM. FABRIK, Ludwigslust): Kresol u. Phenol enthaltendes Desinfektionsmittel. — *Milbantin* (ZSCHIMMER & SCHWARZ, Dörlau): Krätzmittel. — *Mesocarbon*; (MESOPHARMA, Meißen): Carbo, Bolus, Xeroform, S u. Fenchelöl. Gegen Darmerkrankungen. — *Mesopekt* (Hersteller wie vorst.): Perkolat aus Thymus, Radix liquiritiae, mit Kreosot, Saponin, NH_4Cl , Bromsalzen. — *Omnivit* (DIWAG AG., Berlin): Acetoxydimethylaminothymoläther, Paeyl u. Furfurylpropylbarbitursäure. Gegen Erregungszustände, Basedow, Tachykardie, spast. Migräne, klimakter. Störungen. — *Perscolat* (BÖHME FETTCHEMIE GMBH., Chemnitz): Liniment mit DDT. — *Perxanthin* (DR. K. THOMAE, Bibrach): Tabletten mit 0,16 g Theophyllin u. 0,04 g Papaverin. — *Purton-Nährkalk* (ZSCHIMMER & SCHWARZ, Dörlau): Milcheiweiß, Ca-Salze u. Vitamine der Milch. — *Scabiesan-Salbe* (CHEM.-PHARM. FABRIK, Ludwigslust): Chlorierte Phenole, Kresole u. S. Scabiesmittel. — *Sekundal* (M. WOELM, Eschwege): Bromisovalerianylharnstoff, Bromdiäthylacetylcarbamid, Phenacetin. — *Stomigen* (DEUTSCHE ARZNEIMITTELGESELLSCHAFT, Berlin): Kohle, Bismutum subnitricum, $NaHCO_3$. Antacidum. — *Sulfurettin* (H. FEILBACH K.G., Flörsheim): Tabletten mit koll. S u. Thiosulfat. Laxans u. Blutreinigungsmittel. (Pharmazie 1. 238—40. Okt. 1946.) HOTZEL. 4800

P. F. Hahn, *Ein einfaches Präparationsverfahren von kolloidalem Ferroeisen zur intravenösen Anwendung*. Einer $FeCl_3$ -Lsg. wird Ascorbinsäure („cevitamic acid“, 3 mg je mg Fe) zugegeben, dann dasselbe Vol. 6%ig. Gelatine-Lsg. zugefügt. Nach Zugabe von 10- bis 20%ig. NaOH bis zum pH 5—6 wird eine tiefbraune, bei Raumtemp. stabile u. für Injektionszwecke geeignete Lsg. erhalten. An Hunden konnten ohne tox. Erscheinungen in dieser Form 30—50 mg Fe wiederholt gegeben werden. (J. biol. Chemistry 163. 435. 2/5. 1946. Nashville, Vanderbilt Univ., Dep. of Biochem.) JUNG. 4804

George A. Storey, *Eine Bemerkung über die Hydrolyse von Diamorphinhydrochlorid in wässriger Lösung*. Ausführliche Wiedergabe der C. 1945. I. 824 referierten Arbeit. (Quart. J. Pharmac. Pharmacol. 17. 225—26. Juli/Sept. 1944.) HOTZEL. 4806

H. Berry und G. B. West, *Die Haltbarkeit von Adrenalin-Lösungen*. I. Mitt. *Lösungen von Adrenalinhydrochlorid*. Ausführliche Wiedergabe der C. 1945. I. 695 referierten Arbeit. (Quart. J. Pharmac. Pharmacol. 17. 242—48. Juli/Sept. 1944.) HOTZEL. 4808

E. Lester Smith, *Die britische Penicillinproduktion*. Zur Technik der Penicillin-gewinnung u. dessen Isolierung. — Zusammenfassender Bericht hauptsächlich über das Oberflächenverfahren. (J. Soc. chem. Ind., Trans. and Commun. 65. 308—14. Okt. 1946. London.) J. KEIL. 4810

Richard W. Porter, *Technische Herstellung von Streptomycin*. Schilderung der neuzeitlichen *Streptomycin*(I)-Herst. im großtechn. Maßstabe. Zunächst wird ein Nährboden aus 1% Glucose, 0,5% Pepton, 0,5% Fleischextrakt u. 0,5% NaCl mit *Streptomyces griseus* geimpft. Hierbei ist auf strengste Sterilität zu achten. Aus der Kultur wird das Mycelium abfiltriert, das I durch Adsorption an akt. Kohle daraus gewonnen u. das aus der Kohle herausgewaschene I durch Verdampfung u. Entwässerung konzentriert. Aus diesem Konzentrat wird das gewünschte Prod. durch Fällung mit einem Lösungsm. abgeschieden, abfiltriert u. im Vakuum getrocknet. In dem getrockneten Prod. sind 25% I enthalten. Das Rohprod. wird durch mehrfaches Umlösen u. Umfällen gereinigt u. von giftigen Verunreinigungen befreit. Schließlich wird unter strengster Sterilität nochmals durch Sublimation bei einem Vakuum von 100 μ gereinigt, in einer Kugelmühle gemahlen u. abgefüllt. (Chem. Engng. 53. Nr. 10. 94—98. Okt. 1946.) FRIEDEMANN. 4810

R. Maxwell Savage, *Die sterilisierende Wirkung von Dampf in Mischung mit Luft und anderen Gasen*. Ausführliche Wiedergabe der C. 1945. I. 696 referierten Arbeit. (Quart. J. Pharmac. Pharmacol. 17. 165—71. Juli/Sept. 1944.) HOTZEL. 4832

A. Tizzano, *Über die Beziehungen zwischen baktericider Wirkung und Konzentration von Desinfektionsmitteln*. In Verss. wird für die Desinfektionswrkg. verschied. Stoffe gegenüber *Bacterium coli* die Gültigkeit der Gleichung $C^n \cdot t = P$ (C = Konz., t = Zeit, n = „Verdünnungskoeff.“) bestätigt. Im einzelnen werden folgende Werte für n erhalten: Propionsäure 3,02, Buttersäure 2,05, Milchsäure 1,58, Pikrinsäure 1,76, Essigsäure 1,09, Formalin 1,16, H_2O_2 1,18, $KMnO_4$ 4,47, Methylalkohol 7,13, A. 10,39, Propylalkohol 3,58. Verss. mit verschied. Konz. werden mit Formalin u. mit A. durchgeführt. Ob der Gültigkeit obiger Gleichung ein Adsorptionsmechanismus zugrunde liegt, oder ob sie nur auf Zufall beruht u. in sich heterogene Prozesse vereinigt, kann noch nicht entschieden werden. (Atti Accad. naz. Lincei, Rend., Cl. Sci. fisiche, mat. natur. [8] 1. 225—31. Febr. 1946.) R. K. MÜLLER. 4832

David P. Evans und Arthur G. Fishburn, *Der Mechanismus der Desinfektion mit wasserlöslichen Baktericiden*. Einfluß der Konzentration. Es ist anzunehmen, daß sich die Wrkg. eines Desinfektionsmittels in 2 Phasen abspielt. Zunächst tritt eine Adsorption ein, der dann eine Rk. mit dem Eiweiß des Bakteriums folgt. Vff. untersuchten den Verlauf der Adsorption in Modellverss. mit Tierkohle. Aus Lsgg. gleicher Konz. wurden im Sinne folgender Reihe steigende Mengen adsorbiert: Phenol(I) < o-Kresol < m-Kresol < 3,5-Xylenol < 2,6-Xylenol < p-Kresol(II) < 3,4-Xylenol < 2,4-Xylenol < Chlorkresol. Diese Reihe entspricht im wesentlichen der Wirksamkeit der Mittel. Bezieht man jedoch die adsorbierten Mengen (in Mol) auf äquimolare Ausgangslsgg., so zeigt sich, daß z. B. II weniger adsorbiert wird als I. Wenn II trotzdem stärker keimtötend wirkt, muß das an der stärkeren Reaktionsfähigkeit gegenüber dem Eiweiß liegen. (Quart. J. Pharmac. Pharmacol. 16. 201—07. Juli/Sept. 1943. Cardiff, Techn. Coll.) HOTZEL. 4832

C. C. Twort, A. H. Baker, S. R. Finn und E. O. Powell, *Raumdesinfektion mit germiciden Aerosolen*. Beschreibung eines Ultramikroskopes, mit welchem man die Verdampfung von germiciden Substanzen auf Phenolbasis in verschied. Lösungsmm. hinsichtlich ihres physikal. Verh. wie auch in baktericider Hinsicht längere Zeit hindurch beobachten kann. Es wurde gezeigt, daß die Leistungsfähigkeit germicider Aerosole teilweise eine Funktion ihrer Flüchtigkeit ist. — Es wurden verschied. Germicide mit verschied. Lösungsmm. bakteriell untersucht. — Eine 10%ig. Hexylresorcin-Lsg. in Propylenglykol (+ 0,05% sulf. Lorol „S“) wird in der Praxis die größte Wirksamkeit hinsichtlich der germiciden Wrkg. zugeschrieben. (J. of Hyg. 40. 253—342. Mai 1940. Portslade, Sussex, Portslade Labors Ltd.) RANGNICK. 4832

Harry Brindle und Gerald Rigby, *Die Herstellung von nichtpyrogenem Wasser und Infusionsflüssigkeiten unter Verwendung von Aktivkohle*. Pyrogen (I) aus dest. W. oder aus Glucose(II)-NaCl-Lsgg. läßt sich durch Schütteln mit 0,1% Aktivkohle beseitigen. Stark verunreinigte Proben können höhere Aktivkohlemengen benötigen. Andere Methoden: Behandlung mit Cl_2 3:100000, Filtration durch granulierten Holzkohle, längeres Autoklavieren bei 10 u. 15 lbs./sq.in. Druck u. Filtration durch DOULTON- oder SEITZ-Bakterienfilter erwiesen sich als unzureichend. II oder NaCl aus pyrogenem W. krist. kann nach nachträglicher Aufslg. ebenso mit Holzkohle vom I befreit werden. Bei Lagerung der Lsgg. nimmt die pyrogene Aktivität ab. Aus physiol. NaCl-Lsg. werden durch 0,1% Kohle 3% des vorhandenen NaCl adsorbiert, aus 5%ig. II-Lsg. 28% der vorhandenen II. Aus 1,0, 0,5 oder 0,1%ig. Procain-HCl-Lsg. wurden 5,5 bzw. 5,8 bzw. 27,0% des vorhandenen Anästheticums durch die Kohle entfernt. Es wird angenommen, daß 1%₀₀ Kohle nie mehr als 35 mg aus 100 cem Lsg. adsorbiert, meist jedoch weniger. Nach der Kohlebehandlung muß innerhalb 12 Std. Sterilisation erfolgen, wenn nicht neuerlich I

entstehen soll. Als Ursache der I-Bldg. wurden grampositive Staphylokokken, die nicht näher identifiziert wurden, aufgefunden. Die MOLISCH-Rk. war auch in angereicherten I-Proben negativ, der NH_3 -Geh. u. der Geh. an durch Red. freisetzbarem NH_3 war in pyrogenen Proben erhöht, so daß die angenommene Kohlenhydratnatur u. N-Freiheit des I zweifelhaft ist. (Quart. J. Pharmac. Pharmacol. 19. 302—09. Juli/Sept. 1946. Manchester, Univ., Dep. of Pharmacy and Pharmacol.) JUNGMANN. 4832

Karel Jiřina, *Ein biologischer Test zur Wertbestimmung von Digitalispräparaten*. Vf. beschreibt Darst. des internationalen Standardpräp. 1936 u. die Definition der internationalen Einheit (I.E.). Die Testung erfolgt an Meerschweinchen nach der Meth. von KNAFFL-LENZ. Den mit Urethan betäubten Tieren wird in die freigelegte Halsschlagader eine Lsg. des Standardpräp. (10 cm³ alkoh. Lsg., welche 12,5 I.E. enthalten, werden mit 90 cm³ physiol. NaCl-Lsg. verd.) eingegeben. Ermittelt wird die tödliche Dosis (in I.E. pro kg Lebendgewicht) durch Beobachtung des freigelegten Herzens. Künstliche Atmung ist notwendig, um vorzeitigen Stillstand des Herzens durch Lähmung des Atemzentrums zu verhindern. Eine 10%ig. Lsg. des Testpräp. wird ebenso appliziert. Durch Vgl. beider Präpp. kann der Einheitswert des Testes bestimmt werden. (Zvefolekařské Rozpravy 16. 83—87. 1942. Sep.) R. DIETRICH. 4880

Jack Marris Rowson, *Die Bestimmung von Hyoscin, Hyoscyamin und Atropin*. Vf. prüfte die Bestimmungsmeth. von KUHN u. SCHÄFER (C. 1938. II. 2791) nach u. fand sie ungeeignet. Er schlägt vor, die gesamten Alkaloide (I) aus ammoniakal. Lsg. mit Chlf. zu extrahieren. Dann wird die opt. Drehung in alkoh. Lsg. bestimmt u. der Geh. an I durch Titration ermittelt (Methylrot). Man neutralisiert genau mit NaHCO_3 u. schüttelt mit Chlf. aus. Die Titration des in Chlf. gelösten Teils ergibt den Geh. an *Hyoscin* (II). Der Geh. an *Hyoscyamin* ergibt sich aus der Drehung von I u. der Titration von II. Die Differenz entspricht dem *Atropin* (III). Zum Nachw. von II u. III eignet sich Kaliumwismutjodid besser als Kaliumquecksilberjodid. (Quart. J. Pharmac. Pharmacol. 17. 226 bis 233. Juli/Sept. 1944. Manchester, Univ., Dep. of Pharmacy.) HOTZEL. 4880

Jack Marris Rowson, *Die Untersuchung von Belladonna und einigen anderen Solanaceendrogen* — Bestimmung von *Hyoscyamin*, *Atropin* und *Hyoscin*. Ausführliche Wiedergabe der C. 1945. II. 35 referierten Arbeit. (Quart. J. Pharmac. Pharmacol. 17. 234—37. Juli/Sept. 1944.) HOTZEL. 4880

George Andrew Guthrie und **Harry Brindle**, *Bestimmung des Cantharidins*. *Cantharidin* (I) läßt sich bei pH 8 quantitativ als Ba-Salz fällen. — Die Lsg. wird auf pH 8 gebracht (Phenolphthalein) u. tropfenweise mit BaCl_2 gefällt. Man läßt über Nacht stehen, wäscht mit W. u. trocknet bei 110°. — Zur Best. von Mengen unter 0,1 mg I eignet sich eine maßanalyt. Methode: Man fällt mit einer 0,02%ig. Lsg. von BaCl_2 , gießt durch Watte u. versetzt einen aliquoten Teil des Filtrats mit $\text{n}/250 \text{K}_2\text{CrO}_4$ -Lösung. Nach 3 Std. wird zentrifugiert u. ein aliquoter Teil nach Zugabe von KJ u. HCl mit $\text{n}/500$ Thiosulfat titriert. — Aus galen. Präpp. muß I zunächst isoliert werden: Man schüttelt nach dem Ansäuern mit Chlf. aus, löst das Rohprod. in Aceton u. sublimiert I bei 110°. Man löst das Sublimat in Aceton-W. u. Alkali, bringt auf pH 8 u. titriert wie oben. (Quart. J. Pharmac. Pharmacol. 16. 249—55. Juli/Sept. 1943. Univ. of Manchester, Dep. of Pharmacy.)

HOTZEL. 4880

Arthur E. Teeri und **Stanley R. Shiner**, *Eine colorimetrische Bestimmungsmethode für Nicotinsäure*. Die Meth. besteht darin, eine *Nicotinsäure* (I) enthaltende Lsg. mit Bromcyan, m-Phenylendiamin u. reichlich 20%ig. HCl zu versetzen u. die Intensität der entstandenen Färbung bei 400 μ auszuwerten. Außer der Verwendung von m-Phenylendiamin, das gegenüber früher verwendeten Aminem gewisse Vorteile besitzt, ist die Konz. der HCl von ausschlaggebender Bedeutung für die Beständigkeit der zu messenden Färbung; in genügend sauren Lsgg. läßt sich diese 20 Min. konstant halten. — Für die Best. der I in Vitamintabletten u. in Blut wird eine Meth. der Auswertung gegen Blindproben mitgeteilt. (J. biol. Chemistry 153. 307—11. April 1944. New Hampshire, Durham, Univ. Agric. Exp. Station, Chem. Labor.) GOLD. 4880

J. Jarrouse, *Anwendung der Methode von Wieland zur Bestimmung von β -Methylnaphthochinon*. β -Methylnaphthochinon (I), die einfachste Verb. mit der antihämorrhag. Vitamin K-Wrkg., wird nach WIELAND (Ber. dtsch. chem. Ges. 43. [1910.] 715) durch Red. mit Zn -Pulver in saurer Lsg. u. Titration des gebildeten Hydrochinonderiv. (II) mit J_2 in bicarbonatalkal. Lsg. bestimmt. Die einzige Schwierigkeit hierbei beruht auf der großen Schnelligkeit, mit der das gebildete II durch Luft- O_2 reoxydiert wird. Bei der Best. ist ein zu saures Milieu zu vermeiden, da hierdurch I unter Bldg. einer gefärbten Lsg. zers. wird, die J_2 -Oxydation sehr rasch u. unmitttelbar nach der Red. auszuführen u. ein zu großer Überschuß CH_3OH beim Lösen von I zu vermeiden, weil sonst I teilweise in Lsg. bleibt u. in Ggw. von Bicarbonat selbst etwas J_2 verbraucht. — 0,15—0,2 g I in 15 cm³

CH₃OH unter leichtem Erwärmen lösen, mit NaOH entfettetes Zn-Pulver zugeben, mit Gemisch von 0,6 cm³ H₂SO₄ u. 15 cm³ dest. W. ansäuern, 30 Min. im Dunkeln stehen lassen, auf 100 cm³ verdünnen, filtrieren, 50 cm³ in Bicarbonat-J₂-Lsg. (4 g KHCO₃, 20 cm³ 0,1n J₂, 50 cm³ dest. W.) geben, mit 4 cm³ Eisessig ansäuern, u. mit 0,1n Hyposulfit in Ggw. von Stärke titrieren. Kontrollbestimmungen, wobei methanol. I-Lsg. zu überschüssiger J₂/KHCO₃-Lsg. gegeben wurde, ergaben einen zu vernachlässigenden J₂-Verbrauch, wenn I infolge Ggw. von reichlich W. sofort ausfiel. Die Meth. kann auch im Halbmikromaßstab (Verwendung von 0,01n Lsgg.) ausgeführt werden. (Ann. pharmac. franç. 3. 128—31. Juli/Dez. 1945. Services scientif. des Laborr. A. Bailly.) K. MAIER. 4880

Karel Jiřina, *Die Wertbestimmung von Pituitrinpräparaten*. Es wird die Darst. des internationalen Pituitrin (I)-Standardpräp. 1926 aus Hinterlappen der Hypophyse von Ochsen u. die Definition der internationalen Einheit (I.E.) beschrieben. 1 ccm 0,25%ig. Essigsäure-Lsg., welche als Standardlsg. 2 I.E. enthalten soll, wird zur Wertbest. mit 99 ccm W. verd., so daß 1 ccm 0,02 I.E. enthält. Mit dem Testpräp. wird ebenso verfahren. Die Wertbest. des oxytoc. Anteils erfolgt durch Auswertung der Kontraktion des unbefruchteten Uterus eines Meerschweinchens nach Zugabe von 0,3 ccm Standard- bzw. Testlösung. Eine einfache App. zur Wertbest. wird beschrieben. Genauigkeit $\pm 20\%$. — Zeigt ein Präp., dessen I mit n/2 NaOH zers. wurde, nach Neutralisation mit n/2 Essigsäure Kontraktion am Uterus, so ist als Verunreinigung Histamin vorhanden. — Vf. beschreibt auch die Einheitswertbest. des diuret. Anteils, welcher meist dem oxytoc. entspricht. Die Best. wird an Ratten durch volumetr. Messung der fl. Ausscheidungen nach subcutaner Applikation von 0,004 I.E. pro 100 g Lebendgewicht durchgeführt. Genauigkeit $\pm 23\%$. (Zvěrolékařský Obzor 36. 216—27. 1943. Sep.) R. DIETRICH. 4880

Karel Jiřina, *Die Wertbestimmung von Mutterkornpräparaten*. Der Wirkungswert von Mutterkornextrakten (I) ist durch ihre geringe Beständigkeit sehr verschieden. Wertbestimmungen sind deshalb sehr wichtig. Sie erfolgen durch den Hahnenkammtest (Farbvertiefung nach Injektion von I). Als besser erweist sich die Meth. nach BLOOM u. CLARK (1923). Die Kontraktion eines Kaninchenuterus, hervorgerufen durch Adrenalin, wird durch Zugabe von I gedämpft. Vf. gibt eine genaue Anweisung für diese Meth. unter Verwendung der App., welche zur Wertbest. des Pituitrins (vgl. vorst. Ref.) beschrieben wurde. — Als Standard-präp. für beide Methoden dient Ergotoxinäthansulfonat. (Zvěrolékařský Rozpravy 17. 125bis 130. 1943. Sep.) R. DIETRICH. 4880

Karel Jiřina, *Die Wertbestimmung von Insulin*. Kurzer Überblick über die physikal., chem. u. physiol. Eig., Definition der Internationalen Einheit u. die Applikation des Insulins (I), Darst. des internationalen Standardpräp. u. Bereitung einer nationalen Standardlösung. Die Wertbest. von I u. anderen handelsüblichen Präpp. von I erfolgt nach der Meth. von MARKS (1926) durch Best. des Blutzuckers nach HAGEDORN-JENSEN an Kaninchen. (Zvěrolékařský Rozpravy 17. 57—74. 1943. Sep.) R. DIETRICH. 4880

G. Analyse. Laboratorium.

W. E. Forsythe und E. Q. Adams, *Kalibrierung und Gebrauch des optischen Pyrometers mit unsichtbar werdendem Glühfaden*. Zusammenfassender Bericht über Pyrometer (22 Literaturzitate). Genaue Beschreibung eines Pyrometers, dessen wesentlicher Bestandteil eine spezielle Wolfram-Drahtlampe ist. Die Helligkeit, d. h. Temp., einer definierten Stelle des Glühfadens wird als Funktion der Stromstärke ermittelt. Durch eine einfache Optik werden die Bilder der zu untersuchenden Fläche u. des Fadens in die gleiche Ebene übereinander gelegt. Durch Helligkeitsregulierung des Fadens wird dieser auf dem Untergrund zum Verschwinden gebracht. Kalibrierung wird bis zum F. von Pd mittels rotierendem Sektor u. Vgl. mit schwarzem Körper durchgeführt. Für höhere Temp. Extrapolation nach Strahlungsgesetz u. Benutzung von schwächenden Filtern. Bes. geeignet zur Temperaturmessung kleiner Flächen (\varnothing 0,015 mm). Bei Berücksichtigung aller möglichen Fehlerquellen betrug die maximale Ungenauigkeit in der Temperaturbest. 15°, die mittlere erheblich weniger. (J. sci. Lab. Denison Univ. 39. 1—48. Juni 1945. Denison Univ.) LINDBERG. 5016

José Piazza, *Laboratoriumspiezometer*. In ein zylindr. Glasgefäß, an dessen oberem Ende ein unten offenes Rohr R eingeschmolzen ist, tritt durch ein seitliches Ansatzrohr ein Gasstrom ein, der nach Passieren einer seitlichen Öffnung in R durch das obere Ende von R entweicht. Die Steighöhe der am Gefäßboden befindlichen Fl. in R gibt das Maß für den Gasdruck. Durch Einführung eines Stabes in die Öffnung kann die Empfindlichkeit variiert werden. (An. Soc. ci. argent., Secc. Santa Fé 13. 16—18. 1941.)

R. K. MÜLLER. 5016

Guillermo Berraz, *Experimentelle Untersuchung eines thermoelektrischen Vakuummeters*. Das aus zwei kreuzweise verlöteten Metalldrähten bestehende thermoelektr. Vakuummeter, bei dem die Temp. der Lötstelle bei Stromdurchgang durch zwei benachbarte Drahhälften gemessen wird, ist von einfacher Konstruktion u. robust in der Handhabung, bedarf aber der Anwendung von Präzisionsampèremeter u. millivoltmeter u. der Eichung für jedes Gas u. jedes Gerät. Anwendungsgebiet: 0,001—1 mm, Empfindlichkeitsoptimum 0,02—0,2 mm. (An. Soc. ci. argent., Secc. Santa Fe 13. 15—16. 1941.) R. K. MÜLLER. 5026

Charles B. Willingham und **Frederick D. Rossini**, *Aufbau, Prüfung und Betrieb hochwirksamer Labordestillationskolonnen*. Vff. beschreiben die Einrichtungen eines vollständigen Destillationslabors, das für die Durchführung einer größeren Arbeit zur Analyse u. Reinigung von KW-stoffen errichtet wurde. An Hand von Abbildungen werden ausführlich eine Kolonne, ihre Einzelteile (Kolben, Rektifiziersäule, Mäntel, Rückflußregulator, Kühler u. Vorlage, elektr. Heizsyst., Thermometersyst. u. Druckregelsyst.) u. die Anordnung der Kolonnen u. sonstigen Apparate im Raum beschrieben. Die Ausprüfung der App. wurde mit Mischungen von *n*-Heptan u. Methylcyclohexan (I) bzw. von 2,2,4-Trimethylpentan u. I vorgenommen. Die Ausführung der Prüfungen u. die analyt. Ermittlung der Resultate (teils ultrarotspektrograph.) werden besprochen. Die Resultate ergaben z. B. für 13 mm Durchmesser bei 1,83 m Länge u. Packung mit Heligrad 94 theoretische Böden. Ergebnisse der Auftrennung von Erdölprodd. mit solchen Kolonnen werden mitgeteilt. Abschließend werden Bedienungsvorschriften für die Kolonnen für reguläre bzw. für azeotrop. Destillationsvorgänge angegeben. (J. Res. nat. Bur. Standards 37. 15—29. Juli 1946. Washington, Nat. Bureau of Standards.) GERHARD GÜNTHER. 5038

F. L. M. Schouteden, *Molekulardestillation*. Die geschichtliche Entw. der Molekül-Dest. sowie die Unterschiede zwischen dieser u. der Vakuumdest. werden beschrieben: Der stationäre Druck im Destillationsgerät wird beträchtlich unter den Dampfdruck gesenkt; die Fl. zeigt keinen bestimmten Kp., sondern dest. über ein größeres Temperaturgebiet; die von den Dampfml. zurückzulegende Entfernung wird sehr klein gehalten. Die für die Mol.-Dest. verwendeten Geräte (Pumpen, Entgasung, eigentliches Destillationsgerät) werden im einzelnen beschrieben. Die Mol.-Dest. ist auf Grund der niedrigen Dest.-Temp. u. der kurzen Erhitzungsdauer zur Unters. wärmeunbeständiger Verbbl., bes. auf dem Gebiet der Biochemie, geeignet. (Meded. vlaamsche chem. Vereen. 6. 49—63. Mai 1944. Antwerpen, N. V. Gevaert Foto-produkten.) WESLY. 5038

E. Harold Farmer und **D. A. Sutton**, *Einfacher Laboratoriumsapparat für die Molekulardestillation mit herabfließendem Flüssigkeitsfilm*. Für die nichtkontinuierliche Kurzwegdest. wird ein völlig aus Glas bestehender, vom Glasbläser herstellbarer Labor.-App. (maßstäbliche Abb.) beschrieben. Das benutzte Vakuum von 10^{-5} — 10^{-6} mm Hg wird mit einem PIRANI-Manometer gemessen, als Verteiler wird ein geriefelter Stahlbecher benutzt. (J. Soc. chem. Ind., Trans. and Commun. 65. 164—66. Juni 1946. Welwyn Garden City, Brit. Rubber Producer's Res. Assoc.) HENTSCHEL. 5038

Koichi Sato, *Eine neue Methode zur Bestimmung des wahren spezifischen Gewichtes der quellbaren Pulver*. Das wahre spezif. Gewicht von quellbaren Pulvern oder Gallerten läßt sich mit dem WARBURG'schen Manometer einfach u. schnell bestimmen. (Bull. chem. Soc. Japan. 19. 99—101. Mai 1944. Itabashi, Tokio, Musashi Hochschule Nedzu-Chem. Labor. [Orig.: deutsch.]) ELCHLEPP. 5042

Giorgio Torzo und **Donato Raimondi**, *Ein bis auf Hundertstel-Grad genaues Registrierthermometer*. Beschreibung eines empfindlichen Widerstandsthermometers in Brückenschaltung mit einem Galvanometerausschlag von 200 mm/ $^{\circ}$ C zur Thermostatensteuerung. (Ric. sci. Ricostruzione 16. 659—61. Mai/Juni 1946. Turin.) HENTSCHEL. 5046

Milton Orchin, *Modifizierter Tropftrichter*. Kurze Beschreibung mit Abbildung. (Ind.-Engng. Chem., analyt. Edit. 17. 99. Febr. 1945. Pittsburgh, Pa., Bureau of Miner. Central Exp. Stat.) WINIKER. 5048

Kenzo Toishi, *Ein Lichtkollektor zur Konzentrierung der Strahlen durch den Spalt des Spektroskops*. Beschreibung der Anordnung. (Sci. Pap. Inst. phys. chem. Res. [Tokyo] 40. Nr. 1115, 151—56. Dez. 1942. [Orig.: engl.]) GEHLEN-KELLER. 5063

Betty Jane Oestmann, *Der Spektrograph und seine Anwendung in der spektrochemischen Analyse*. Vf. behandelt die theoret. u. prakt. Grundlagen der Spektralanalyse (SpA.). Nach einem histor. Überblick über die Entw. der SpA. werden die Arbeitsweise u. der Bau der Spektrographen im allg. u. der Prismen- u. Gitterspektrographen im bes. beschrieben. Vf. geht dann auf die Vorteile der photograph. Aufnahme der Spektren u. die verschied. Arten der SpA. ein. Der Bau u. die Anwendung des kleinen LITROW-Spektrographen (Abb.) werden geschildert. Zum Schluß beschreibt Vf. die Einrichtung einiger amerikan. spektrograph. Laboratorien. (J. sci. Lab. Denison Univ. 39. 113—33. Juni 1946.) SCHLEGEL. 5063

J. C. Henderson-Hamilton und A. Lourie, *Eine Methode zur Ausschaltung von Rechnungen in der quantitativen spektrographischen Serienanalyse mittels einer gekrümmten Galvanometerskala*. Es wird eine Meth. mitgeteilt, welche die Ergebnisse einer spektrograph. Analyse direkt in %-Gehh. mittels eines Mikrophotometers abzulesen gestattet, das zu diesem Zweck mit einer Speziālskala ausgerüstet wird. Die üblicherweise mit einer ebenen, linearen Skala erhaltenen Galvanometerablesungen sind eine Funktion der relativen Intensitäten der Spektrallinien u. somit der Konz. der Komponenten einer Probe. Bekanntlich stellen die so erhaltenen Ablesungen, wenn man ihre logarithm. Werte gegen die Logarithmen der relativen Intensitäten aufträgt, die „density curve“ dar. Diese Kurve kann zur Berechnung der Analysenwerte aus den Ablesungen am Mikrophotometer dienen. Es wird nun gezeigt, daß Zwischenberechnungen vermieden werden können, wenn man eine gekrümmte Skala verwendet, deren Herst. theoret. u. prakt. erläutert wird. Diese Einrichtung erspart bei Serienanalysen einen erheblichen Teil der aufzuwendenden Zeit, was bes. den Bedürfnissen der Betriebspraxis entgegenkommt. Mit ihrer Hilfe ist es möglich, unabhängig von der verwendeten Type der photograph. Platte den genauen Analysenwert direkt zu erhalten. (J. Soc. chem. Ind., Trans. and Commun. 64, 309—12 Nov. 1945. Birmingham, B. K. L. Alloys, Ltd.) SCHÖTTLER. 5063

J. Ewles und C. Curry, *Bemerkung über die quantitative Spektralanalyse von Lösungen, die nur bei sehr kleinen Mengen anwendbar ist*. Zur quantitativen Best. von Ca im Bereich von 0,01—0,04 g/100 ml werden zwei einfache Methoden beschrieben, die mit nur 1 ml Lsg. Funkenspektren meßbarer Intensität ergeben. Bei der Capillarröhrenmeth. dient eine ca. 1 cm lange, unten geschlossene, dickwandige, mit einer Bohrung von 3 mm versehene Capillare, in die axial ein Pt-Draht eingeschmolzen ist, als untere, ein zweiter Pt-Draht in 4 mm Abstand als obere Elektrode. Für die zweite Meth. wird dicht gerolltes Filtrierpapier von ca. 4 mm Durchmesser u. 1 cm Länge in den unteren Elektrodenhalter gespannt u. in 4 mm Abstand ein Pt-Draht als Gegenelektrode geschaltet. Der Verbrauch je Belichtung beträgt im ersten Falle 0,1 ml, im letzteren 0,25 ml Lösung. Die Intensitäten der Ca-Linien λ 3934, 3969 u. 4227 Å werden verglichen mit den Bezugslinien von Cr λ 4255 Å oder Al λ 3944 bzw. 3962 Å. Cr oder Al werden in Form von Chromalaun bzw. Kalialaun mit stets konstanten Voll. u. gleichen Konz. den zu untersuchenden Ca-Lsgg. zugesetzt. (Proc. Leeds philos. lit. Soc., sci. Sect. 4, 299—302. Dez. 1946. Leeds, Univ., Phys. Labors.) SCHLEGEL. 5063

A. A. Weech, *Ein photoelektrisches Mikrophotometer*. Vf. beschreibt ein Mikrophotometer, dessen Absorptionsküvette bei einer Länge von 50 mm einen Inhalt von nur 1 cm³ aufweist. Hierdurch ist es möglich, mikrophotometr. Bestimmungen auch von schwach gefärbten Lsgg. zu machen. Je nach der Konz. der Lsg. liegen die Fehler einer Carotinbest. z. B. bei $\pm 0,65\%$ bzw. $\pm 0,24\%$. (Proc. Soc. exp. Biol. Med. 45, 858—61. Dez. 1940. New York, Columbia Univ., Coll. of Physicians and Surgeons, Dep. of Pediatrics.) GABRIELE GÜNTHER. 5064

W. E. Forsythe und E. Q. Adams, *Photometrie: Feldhelligkeit und Augenadaptation*. Überblick über die verschied. Photometertypen, ihre Anwendung u. Fehlermöglichkeiten. Zusammenfassende Mitt. von Untersuchungsergebnissen verschied. Vff. über das Auge als Meßinstrument in der Photometrie. Der untere Schwellenwert des Auges wird nach TAYLOR (Illum. Eng. 37, [1942.] 19) zu $1,8 \cdot 10^{-7}$ Millilambert bei 2std. Dunkeladaptation angegeben. Bei Feldhelligkeiten wesentlich unter 0,5 Millilambert ändert sich die spektrale Charakteristik des Auges; es gibt nicht mehr die gleichen relativen Werte der Lichtausbeute für Quellen verschied. spektraler Charakteristik. — 33 Literaturzitate. J. sci. Lab. Denison Univ. 39, 55—83. Dez. 1945. Denison Univ.) LINDBERG. 5064

H. König, *Colorimetrie mittels Vakuumzelle und Kombinationsfilter*. Mittels des vom Vf. schon früher (Helv. physica Acta 16, [1943.] 421) beschriebenen Mehrfilter- oder Kombinationsfilter-Prinzips wird ein objektiver Empfänger angegeben, für dessen Aufbau eine K-Vakuumzelle u. eine Auswahl SCHOTTscher Glasfilter benötigt werden. Die Empfindlichkeitskurve eines solchen Empfängers stimmt mit den von der IBK festgesetzten Normalreizkurven weitgehend überein. Die Anordnung zeichnet sich durch größere Empfindlichkeit gegenüber App. mit schmalen Eingangspalt aus. Ein weiterer Vorzug ist der niedrige Dunkelstrom der K-Zellen, der die Verwendung hoher Widerstände bei guter Nullpunktslage gestattet. Pigmente können ohne große Projektionslampen untersucht werden. Ein Vgl. mehrerer K-Zellen zeigte gute Übereinstimmung der Empfindlichkeitskurven, Abweichungen der Werte traten nur im äußersten Rot auf. Die Anordnung ist also von der Wahl individueller Zellen u. Filter ziemlich unabhängig u. stellt somit ein sogenanntes „künstliches Präzisionsauge“ dar, dessen Herst. prinzipiell jedermann möglich ist. — Eine Prüfung der Leistungsfähigkeit des Colorimeters durch vergleichende Best. der Farborte einiger Farbgläser ergibt Abweichungen der Koordinatenwerte von

den internationalen Sollwerten von nur 0,003. (Helv. physica Acta 17. 571—79. 1944. Bern, Eidgen. Amt. für Maß u. Gewicht.) SCHÖTTLER. 5065

Walter R. Carmody, *Wasserfreies Natriumcarbonat als Bezugsstandard in der Acidimetrie*. Im Zusammenhang mit in letzter Zeit aufgetretenen Unklarheiten über Herstellungsbedingungen u. Reinheitsgrad von Na_2CO_3 als Bezugssubstanz in der Acidimetrie führt Vf. eine genaue Unters. durch. Er findet, daß bei der Zers. von NaHCO_3 im erhaltenen Prod. ca. 0,1% W. zurückbleibt, das selbst bei einer Temp. von 300° nur langsam entweicht. Liegt die Erhitzungstemp. unterhalb 300°, so läßt sich kein NaOH nachweisen. Derart hergestellte Proben weisen einen für eine Ursubstanz genügenden Reinheitsgrad auf. (Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. 17. 577—79. Sept. 1945. Chestnut Hill, Mass., Boston Coll.) GERTRUD WOLFF. 5066

R. Renaud, R. Thomas und R. Gibert, *Beitrag zur Untersuchung der Bestimmung des Kohlenoxyds in der Atmosphäre*. Erfahrungen bei der Best. 1. mittels Pd-Chlorid u. CuCl_2 , 2. mit dem genaueren, aber langsameren Verf. durch Oxydation des CO zu CO_2 mittels gelbem Hg-Chlorid bei 100° u. Titration des CO_2 , 3. laufend durch Beobachtung der Wärmeentw. bei Oxydation mit Luft- O_2 (Hopcalit als Katalysator). Letzteres Verf. kann 4. zum Zweck der Alarmgebung mit 2 Thermoelementen ausgeführt werden, die ein Relais (Lampe oder Glocke) betätigen. Ein anderes Alarmverf. benützt 5. die Oxydation an einem elektr. glühend gehaltenen Platindraht; das CO_2 trübt Barytwasser, eine Photozelle wird dadurch beeinflußt u. betätigt ein Relais für ein opt. oder akust. Signal. Das letzte Verf. ist auch anwendbar, wenn H_2 neben CO vorhanden ist. Die Alarmauslösung gibt das Zeichen zum Einsetzen einer neuen Auffangflasche, u. man beobachtet die Zeit bis zum zweiten Ansprechen des Alarms. — 8 Abbildungen. (Mém. Serv. chim. État 32. 36—61. 1945. Station d'Essais du Bouchet, Labor. d'Hygiène Industrielle.) PAULI. 5088

O. F. Lubatti, *Nachweis und Bestimmung von Spuren von Methylbromid*. Meth. zur Best. kleinster Mengen *Methylbromid* (I) in Luft, dad. gek., daß I-haltige Luft an einem glühenden Pt-Draht vorbeigesaugt wird, wobei I katalyt. oxydiert wird. An einem hinter dem Draht befindlichen, mit einer Fluoresceinlg. getränkten Filterpapierstreifen reagiert das freigesetzte Br_2 unter Bldg. von Eosin. Auswertung unter Festsetzung der Durchströmungsgeschwindigkeit mittels Teststreifen. (Nature [London] 155. 109—10. 27/1. 1945. London, Imp. Coll. of Sci. and Techn., Dep. of Zool. and Appl. Entomol.) KRUSEN. 5088

a) Elemente und anorganische Verbindungen.

P. Janssens, *Die spektrophotometrische Bestimmung von Stickstoffdioxid-Spuren*. Da das Absorptionsband von NO_2 mit dem Natriumdublett zusammenfällt, so wurde eine Na-Dampflampe als Lichtquelle benutzt. Die Absorption wurde in Schichtdicken von 1—4 m direkt elektrophotomet. gemessen. Unter Zuhilfenahme von Eichkurven u. unter Berücksichtigung von Temp.- u. Druckeinfl. gelingen NO_2 -Bestimmungen bis zu 1 zu 1 000 000. (Meded. vlaamsche chem. Vereen. 6. 83—96. Juni 1944. Louvain, Univ., Labor. de Spectrochim.) GOUBEAU. G 243

J. Haslam und L. R. Cross, *Die Verwendung des Polarographen bei der Bestimmung geringer Nitratgehalte in Natriumnitrit*. Die Nitrit-Nitrat-Lsg. wird mit HCl angesäuert u. das Nitrit mit NaN_3 zersetzt. Die Nitratlsg. wird eingeeengt u. mit einer *La-Acetat*-Lsg. (Herst. beschrieben) versetzt. Die Mischung wird polarographiert. Die Höhe der „Nitratstufe“ ist proportional dem Nitratgehalt. Die Meth. gab für Gehh. bis zu 1% NaNO_3 in NaNO_2 Abweichungen von maximal 0,02%. Des weiteren konnte gezeigt werden, daß $n/2 \text{NaNO}_2$ -Lsg. in Glasflaschen im Dunkeln u. im Tageslicht nur sehr langsam NaNO_3 bildet. (J. Soc. chem. Ind., Trans. and Commun. 64. 259—60. Sept. 1945. Northwich, Cheshire, I. C. I. Res. Dep. Alkali Div.) GERHARD GÜNTHER. G 243

J. Clough, *Automatische Analyse und Absorption von Schwefelwasserstoff*. Vf. beschreibt ausführlich eine App., die das Freiwerden von H_2S mittels einer Lichtzelle u. eines chem. präparierten Schirmes anzeigt u. Alarmeinrichtungen sowie eine Absorptionsanlage in Betrieb setzt. Vorbereitung, Bedienung u. Wartung der App. werden erläutert. (J. Soc. chem. Ind., Trans. and Commun. 63. 210—13. Juli 1944. Manchester.) GERHARD GÜNTHER. G 253

René Leclerc, *Über die Kohlendioxidbestimmung*. Wenn man zur quantitativen Best. CO_2 durch Barytwasser auffangen läßt, überziehen sich die Bläschen mit einer Carbonatschicht, die die restlose Bindung verhindern kann. Vf. benützt 4 Gefäße D, A, M, B. In A wird die feste oder fl. Probe, die das zu bestimmende CO_2 abgeben soll, eingebracht, in B die abgemessene Menge Barytwasser. Bei abgeschlossenem B wird NH_3 in M durch geeignete Mittel aufgefangen, während hinzugefügte NaOH das CO_2 in A bindet. Die App. wird luftleer gepumpt, CO_2 aus A durch aus D kommende H_2SO_4 ausgetrieben, danach wird vorsichtshalber noch gekocht u. dann mit CO_2 -freier Luft von Gefäß D aus alles CO_2

durch A u. M nach B getrieben. Die ERLENMEYER-Flasche B wird abgesperrt, geschüttelt, die Wände mit dest. W. abgespült u. das überschüssige Barytwasser titriert. Die Best. dauert 20—30 Minuten. (Mém. Serv. chim. État 32. 7—9. 1945/1946. Labor. Central des Services Chimiques de l'État.) PAULI. G 260

A. Sreenivasan, *Einfluß bestimmter Anionen auf die Genauigkeit der titrimetrischen Phosphorsäurebestimmung*. Unterss. mit der titrimetr. H_3PO_4 -Best.-Meth. (U. S. Dep. of Agric., Div. of Chem., Bull. 107. [1912.]) ergaben, daß die besten Ergebnisse bei der Fällung mit NH_4 -Molybdat bei Temp. von 40—45° u. durch Stehenlassen über Nacht erzielt werden. In stark verd. Lsgg. kann eine annähernd vollständige Ausfällung durch Erhöhung der NH_4NO_3 - u. NH_4 -Molybdatmenge erreicht werden. Sulfate, Chloride, wie auch HCl, H_2SO_4 u. Citronensäure verfälschen wegen ihrer Fähigkeit, den Nd. von Phosphomolybdat zu lösen, die Ergebnisse, was in gewissen Grenzen durch Neutralisation verhindert werden kann. Silicate stören die Best. u. müssen vorher völlig entfernt werden. (J. Indian Inst. Sci., A 22. 79—92. 1939.) KRUSEN. G 264

Kenjiro Kimura, Kazuo Kuroda und Teruo Tanaka, *Über die Bestimmung von Neodym und Praseodym mit Hilfe des Spektrophotometers*. Es wird eine colorimetr. Best.-Meth. für Pr u. Nd nebeneinander beschrieben; gemessen wird die Intensität der Absorptionsbanden von Nd bei 5750 u. 5200 u. von Pr bei 5900, 4750 u. 4600 Å mit einem NUTTING-Spektrophotometer an den Chloriden in neutraler oder HCl-saurer Lösung. Die Meth. liefert brauchbare Werte im Bereich von 1—10 mg Nd³⁺ bzw. Pr³⁺/cm³ Lsg., ober- u. unterhalb dieser Grenzen treten zum Teil erhebliche Abweichungen auf. NO_3^- u. SO_4^{2-} -Ion stören die Best. erheblich, die Störung durch Fremdkationen (Na^+ , Mg^{2+} , Ce^{4+} , Th^{4+}) hält sich in erträglichen Grenzen. Die Meth. wird in einer Reihe von Tabellen belegt. (Bull. chem. Soc. Japan. 18. 156—73. April 1943. Tokio, Univ., Naturwiss. Fakultät, Chem. Inst. [Orig.: deutsch.]) WEIGEL. G 306

Isaburo Wada und Raizo Ishii, *Über die Bestimmung des im metallischen Handelszirkonium in elementarem und oxydiertem Zustand vorhandenen Zirkoniums*. Die Best. des metall. Zr durch Lösen in verd. HF ohne Angriff vorhandener Zr-Oxyde wird empfohlen. (Sci. Pap. Inst. phys. chem. Res. [Tokyo] 40. Nr. 1101/04. Bull. Inst. phys. chem. Res. [Abstr.] 21. 47. Aug. 1942. [Orig.: engl.]) BLUMRICH. G 322

Raizo Ishii, *Eine praktische Methode zum Bestimmen von Zirkonium, das als Metall, Oxyd, Nitrid und Carbid in Handelsproben von Zirkoniummetall vorliegt*. Verd. HF löst Zr u. eine der beiden Arten von ZrN (α -Form). Das zurückbleibende β -ZrN u. ZrC wird von Königswasser gelöst, das ZrO_2 (bei der Herst. von Zr geglüht u. unlösl. geworden) unangegriffen läßt. Die Summe der beiden ZrN wird aus der Best. von N in der Probe durch Aufschluß mit H_2SO_4 - K_2SO_4 , Zusatz von NaOH u. Sn u. Titrieren des entstandenen NH_3 berechnet. β -ZrN ergibt sich aus der N-Best. nach derselben Meth. im HF-unlösl. Rückstand. Zr + α -ZrN wird in der HF-Lsg., ZrO_2 im Rückstand, ZrC + β -ZrN in der Lsg. in Königswasser gravimetr. als ZrP_2O_7 bestimmt. — Beleganalysen mit Best. weiterer Verunreinigungen in Proben verschied. Herkunft bei annähernd quantitativer Erfassung. (Sci. Pap. Inst. phys. chem. Res. [Tokyo] 41. Nr. 1140/1142. 1—21. Aug. 1943. [Orig.: engl.]) BLUMRICH. G 322

Pares Chandra Banerjee, *Bemerkung über die volumetrische Bestimmung von Blei*. Pb wird mit einem gemessenen Überschuß einer eingestellten KJO_3 -Lsg. als $Pb(JO_3)_2$ gefällt, die Lsg. auf ein bestimmtes Vol. aufgefüllt, in Eis gekühlt u. filtriert. In einem aliquoten Teil des Filtrats bestimmt man den Überschuß an Jodat durch Titration mit $Na_2S_2O_3$. Beleganalysen. (J. Indian chem. Soc. 19. 87—88. Febr. 1942. Dacca, Univ., Chem. Labor.) FRETZDORFF. G 328

Émile Carrière und Henri Guiter, *Untersuchung über die bei der potentiometrischen Molybdänsäurebestimmung in Gegenwart von Kationen der Erdalkalimetalle und des Bleis erhaltenen Kurven*. Die Kurven der potentiometr. Best. von Molybdänsäure mit Alkali haben in Ggw. von Ionen der Erdalkalimetalle u. des Pb verschiedenartiges Aussehen. Es wurden die p_H -Werte von Lsgg. mit verschied. Verhältnissen MoO_3 : MO ($M = Ca, Sr, Ba, Pb$) u. ihre Änderung durch Zusätze von HCl, HNO_3 , CH_3COOH u. NaOH bestimmt. Es zeigte sich, daß die Ionen der Erdalkalimetalle u. des Pb das p_H erniedrigen. Die Stellen sprunghafter p_H -Änderung beweisen die Existenz einer Reihe definierter Anionen in der Lösung. Die gefällten Salze weichen in ihrer Zus. meistens von den in der Lsg. vorliegenden Anionen ab. Die bas. Salze fallen bei einem höheren, die sauren Salze bei einem niederen p_H , als der potentiometr. Kurve entspricht, aus. (Bull. Soc. chim. France, Mém. [5] 13. 688—90. Nov./Dez. 1946.) FÜRCHÉ. G 336

Motojiro Sekino, *Über die Bestimmung von Arsen in Eisen und Stahl*. Für die Best. des As durch Dest. als $AsCl_3$ u. Titration mit J-Lsg. wurde festgestellt: Die Dest. ist mit

CuCl als Reduktor u. einer Heizbadtemp. von 135° in 4 Std., mit FeCl₂, Hydrazinsulfat oder CuCl bei 125° in 8 Std. beendet; die Verwendung von Hydrazinsulfat erhöht die Blindwerte merklich; ein Durchleiten von CO₂ oder HCl bei der Dest. wirkt nicht günstig, sondern führt zu ungenaueren Ergebnissen. (Sci. Pap. Inst. phys. chem. Res. [Tokyo] 40. Nr. 1121—1122. Bull. Inst. phys. chem. Res. [Abstr.] 22. Nr. 2. 71—76. 1/2. 1943. [Ausz.: engl.] BLUMRICH. G 354

Raizo Ishii und Sin Hara, *Bestimmung von Vanadium in viel Kobalt und Chrom enthaltendem Stahl*. Die Titration von V mit KMnO₄, die in Ggw. von Co u. Cr durch deren Färbungen gestört wird, läßt sich nach Ausfällen des V u. Fe mit NH₄Cl u. H₂O₂ enthaltendem NH₃ u. Lösen des Nd. in verd. H₂SO₄ genauer ausführen. (Sci. Pap. Inst. phys. chem. Res. [Tokyo] 40. Nr. 1121/22. Bull. Inst. phys. chem. Res. [Abstr.] 22. Nr. 2. 171—72. 1/2. 1943. [Ausz.: engl.] BLUMRICH. G 354

Jules Lamure, *Methode der Kobaltbestimmung*. Die Fällung der Co-Ionen als Co[Hg(SCN)₄] wird zur quantitativen Co-Best. herangezogen. Das Verf. ist bequem u. schnell durchführbar u. kann in Ggw. anderer Kationen angewandt werden, ausgenommen solche, die mit NH₄SCN ausfallen (wie Zn⁺⁺ u. Cu⁺⁺) oder einen lösl. Komplex bilden (wie Fe⁺⁺, Fe⁺⁺⁺, Ni⁺⁺ u. Cd⁺⁺). — Die neutrale Co-Lsg. wird zur Trockne eingedampft, der Rückstand in einer geringen Menge HgCl₂-Lsg. (27 g in 500 ccm W.) aufgenommen u. mit dem gleichen Vol. NH₄SCN-Lsg. (30 g in 500 ccm W.) versetzt. Die Kristallbildung setzt sofort ein. Wenn die Fl. noch farbig ist, wird weiteres Reagens zugegeben, wobei aber ein größerer Überschuß, der den gebildeten Komplex wieder teilweise lösen würde, zu vermeiden ist. Der Nd. wird in einem Filtertiegel gesammelt, mit 1—2 ccm einer auf das 50fache verd. Fällungslsg. ausgewaschen, mit 1—2 ccm absol. A. übergossen, 10 Min. bei 90° getrocknet u. gewogen. Der Nd. enthält 11,98% Co. Der Fehler der Best. liegt unter 0,5%. (Bull. Soc. chim. France, Mém. [5] 13. 661—63. Nov./Dez. 1946. Paris, Fac. des Sciences, Labor. de Chim. gén.) FORCHE. G 355

S. Sen, *Quantitative Bestimmung von Nickel*. Die bekannten Verf. der Fällung von Ni mit Dimethylglyoxim (I) u. anschließend entweder Wägung des Salzes oder Titration mit NaOH nach Auflösung des Nd. in überschüssiger H₂SO₄ erfordern viel Zeit bzw. überschüssiges Reagens. Vf. löst eine Probe in HNO₃, dampft ein u. verd. wieder mit W., wobei gegebenenfalls Sn ausfällt. H₂S fällt Cu u. Pb. Nach Abkochen des H₂S werden NH₄Cl, Citronensäure u. NH₄OH zugesetzt u. mit I titriert, bis die Rotfärbung verschwindet. Bis 40% Zn stören nicht, größere Fe-Mengen stören durch Färbung. — I kann durch Behandlung des Nd. mit H₂S wiedergewonnen werden. — Genauere Anweisungen werden gegeben. (J. Indian chem. Soc. 21. 311—12. Sept. 1944. Cawnpore, Indien, Artill. [Ordnance] Labors.) PAULI. G 356

Anil Kumar Majumdar, *Biguanidsulfat als Reagens zur quantitativen Nickelbestimmung*. Schwach ammoniakal. *Biguanidsulfat* fällt Ni in Ggw. von Alkali. Bei Anwesenheit anderer Elemente wie Cr, Be, Fe, Al, Ti, U u. a. werden vorher einige g Rochelle-Salz zugefügt, um jene in Lsg. zu halten. Nach Abkühlung wird 2nNaOH tropfenweise zugegeben, der Nd. wird seidig, gelb, kristallin. Noch einige ml NaOH werden zugefügt, bei Anwesenheit von Zn so viel, daß Zinkat entsteht. Kalt abgesetzt, filtriert u. mit möglichst wenig kaltem W. von Alkali befreit, wird der Nd. mit heißem W. in eine bekannte Menge H₂SO₄ eingebracht; dann wird die übrige Säure bei Zimmertemp. mit Alkali u. WESSELOWS Indicator titriert. Das Verf. ist nicht anwendbar bei Anwesenheit von Co, Cu, Pd u. a., die komplexe Verb. bilden, sowie von Mn, Mg, Cd, Sn u. Ag, die als Oxyde ausfallen würden; auch Ca, Ba, Sr u. Pb würden als unlösl. Sulfate stören, ebenso Anionen wie PO₄³⁻, FeCN₆³⁻, FeCN₆⁴⁻ u. a., die mit Ni²⁺ Ndd. bilden. Das Verf. gestattet die Trennung des Ni von Be, Zn, Fe, Al, Cr, Ti, U, As, Sb u. Bi in Ggw. von Alkalitartrat. (J. Indian chem. Soc. 20. 289—90. Aug. 1943. Calcutta, Univ. Coll. of Sci. and Technol., Inorgan. Labors.) PAULI. G 356

Priyadarajan Rây und Jaminibhusan Roy-Chowdhury, *Biguanidsulfat als Reagens zur Bestimmung von Kupfer*. Cu bildet mit *Biguanidsulfat* (I) eine weitgehend unlösl. innere Komplexverb. zweiter Ordnung, die zur Best. von Cu geeignet ist. Zn, Cd, Mo⁶⁺, W⁶⁺, Mg u. Alkalimetalle stören nicht. Die Lsg. darf jedoch kein NO₃⁻ Ion enthalten, da auch das Cu-Diguanidin-Nitrat sehr schwer lösl. ist. Der bei 50—70° getrocknete Nd. hat die Zus. [Cu(C₆N₅H₇)₂]SO₄ · 3 H₂O, u. wird als solcher gewogen. Bei Abwesenheit von größeren Mengen NH₄-Salzen u. NH₄OH kann das Verf. auch zur volumetr. Best. von Cu mit Rubeanwasserstoffsäure als äußerem Indicator dienen. Einzelheiten über die Eig. der genannten Verb. u. ähnlicher Komplexsalze sind in den Arbeiten von RÂY u. Mitarbeitern (C. 1940. II. 41) zu finden. Man erhält den Komplex als schwach rosa gefärbten seidigen Nd., wenn man eine ammoniakal. CuSO₄-Lsg. mit der I-Lsg. behandelt. Unterhalb von 90° ist die Löslichkeit des Komplexes zu vernachlässigen. Metall. Ionen,

die durch NH_4OH gefällt werden, wie z. B. Fe, Al, Cr, Bi, Sb, Hg, oder unlös. Sulfate bilden, wie Pb, Ca, Sr, Ba, stören natürlich. Co u. Ni, die mit I innere Komplexe bilden, stören ebenfalls. An Anionen sollen fehlen: NO_3^- , AsO_4^{3-} , AsO_3^{3-} , PO_4^{3-} u. $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$. Das Reagens wird folgendermaßen hergestellt: eine innige Mischung von trockenem Dicyanamid u. trockenem NH_4J (1 : 2) wird auf dem Sandbad erhitzt. Die geschmolzene M. wird 5 Min. lang bei 173° gehalten. Nach dem Abkühlen extrahiert man die M. mit W., macht sie ammoniakal., filtriert sie u. setzt das Filtrat mit ammoniakal. CuSO_4 -Lsg. um. Der ausgeschiedene Nd. wird filtriert, gewaschen u. mit 10%ig. H_2SO_4 zersetzt. Nach dem Abkühlen der Lsg. werden die ausgeschiedenen Kristalle des I von der Lsg. getrennt u. aus W. von 60° umkristallisiert. Beispiele für die Anwendung des Best.-Verf. werden gegeben. Bei der Cu-Best. in Messing wird die Einwaage von 0,3 g in HNO_3 gelöst, vorhandenes Sn u. Pb werden nach bekannten Methoden entfernt. Fe u. Mn werden durch Ammoniak bei Zusatz von H_2O_2 entfernt, u. das Cu, wie oben beschrieben, bestimmt. Bei Legierungen, die außer Cu noch W oder Mo enthalten, wird die Lsg. mit überschüssigem $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ behandelt, u. dann NH_4OH zugegeben, bis eine klare blaue Lsg. entstanden ist. Die Cu-Fällung erfolgt durch Zugabe eines starken Überschusses des Reagens. Bei der volumetr. Best. des Cu mit dem Reagens wird die Lsg. nur ganz schwach ammoniakal. gemacht, u. mit der eingestellten I-Lsg. unter starkem Rühren titriert. Der Endpunkt wird mit Rubeanwasserstoff-Papier festgestellt, indem man von Zeit zu Zeit einen Tropfen der Lsg. entnimmt u. auf das Papier bringt, welches über der Bunsenflamme getrocknet wird. Bei noch vorhandenem Cu bildet sich ein schwarzer Fleck auf dem Papier. 1 Atom Cu ist äquivalent 1 Mol I. (J. Indian chem. Soc. 18. 149—54. März 1941. Calcutta, Univ. Coll. of Sci., Inorg. Chem. Labor.) WERNER. G 358

P. Urech, *Die colorimetrische Bestimmung des Magnesiums*. Mg läßt sich in Al-Legierungen schnell u. genau photometr. mit Geräten von LANGE u. KORTÜM mit Titangelb bestimmen; die auftretenden Trübungen von $\text{Mg}(\text{OH})_2$ werden durch Zusatz eines Schutzkolloides verhindert. Genaue Temperaturkonstanz (20°) muß beachtet werden. (Mitt. Gebiete Lebensmittelunters. Hyg. [Bern] 37. 92—96. 1946. Neuhausen.) ELCHLEPP. 5282

F. W. Haywood, F. Harrison und A. A. R. Wood, *Die photometrische Schnellbestimmung von Aluminium in Magnesiumlegierungen*. Die Farb-Rk. Al-Alizarin S ist p_{H} -abhängig. Parallelvers. über den Einfl. der Temp. zeigen, daß beim p_{H} -Wert 4,0 in heißen Lsgg. eine Störung der Farb-Rk. durch Hydrolyse auftritt. Beim Einhalten gleicher Bedingungen läßt sich jedoch eine schnelle, zuverlässige Meth. für die Best. von Al in Mg-Legierungen herauschälen. Vff. arbeiten nach folgendem Schema: 0,1 g der Mg-Legierung wird in feinen Spänen in einem 400 ml-Becher mit 10 ml W. bedeckt, dann werden 5 ml 33%ig. Essigsäure zugefügt. Nach dem Lösungsvorgang wird 15—30 Min. auf $50\text{--}60^\circ$ erwärmt, um auch die Schlacken in Lsg. zu bringen. Nach dem Abkühlen wird mit W. auf 200 ml aufgefüllt. Hiervon werden bei Gehh. bis 6% Al 20 ml, bis 12% 10 ml in einem 200 ml-Meßkolben mit 100 ml W. u. 10 ml einer 0,25%ig. Alizarin S-Lsg. versetzt, mit W. zur Marke aufgefüllt. Nach 15—30 Min. wird bei Zimmertemp. innerhalb eines Temperaturbereiches von 5° im Photometer gegen W. gemessen. Nach dem gleichen Verf. werden mit Standardlegierungen bekannten Al-Geh. Eichkurven aufgenommen. Fe u. Cu stören innerhalb der in den techn. Legierungen üblichen Konz. nicht. (J. Soc. chem. Ind. 62. 187—89. Nov. 1943. Watford, Herts, Wild-Barfield Electric Furnaces Ltd.) ENDRASS. 5282

D. P. Chatterjee, *Über die Trennung von Silicium und Zinn mittels Alkalisulfat aus Zinnsiliciumlegierungen, Schweißbronzen und Siliciumbronzen*. SiO_2 u. SnO_2 reagieren äußerst schnell mit HF u. NH_4J u. können so durch HF u. NH_4J nicht getrennt werden. Wird eine Mischung von SiO_2 u. SnO_2 mit HF erhitzt, dann wird eine Mischung von SnF_4 (Kp. 705°) u. SiF_4 (als Gas) erhalten, dagegen entsteht, wenn mit NH_4J erhitzt, eine Mischung von SnJ_4 (sublimiert bei 341°) u. SiJ_4 (Kp. 290°). Wird aber die Mischung SiO_2 u. SnO_2 mit HNO_3 u. HCl erhitzt, geröstet u. mit HCl + W. verd., dann fällt H_2SiO_4 aus, u. Sn verbleibt in der Lsg.; diese wird mit einer starken Na_2SO_4 -Lsg. (15%ig.) behandelt, wobei Sn ausfällt u. beim Erhitzen reines SnO_2 ergibt. Zur Kontrolle des SnO_2 wird dieses mit NH_4J verjagt. (J. Indian chem. Soc. 18. 591. Nov. 1941. Ishapore, Bengal, Metal Factory.) PISTOR. 5282

M. H. Fletcher und Charles E. White, *Ein einfacher Test zur Bestimmung von Beryllium-Mineralen*. Eine Kristallprobe wird mit einer in einer Drahtschlinge befindlichen Perle aus Na_2CO_3 u. Boraxglas (3 : 1) erhitzt. Die Perle wird in 6—8 Tropfen HCl (1 : 1) aufgelöst, die Lsg. abgekühlt, u. es werden 2 Tropfen Chinizarin oder 1-Amino-4-Oxyanthrachinon (je 0,03% in Aceton) hinzugefügt. Dann wird NaOH hinzugefügt, bis die Lsg. purpurfarbig ist. Bei Belichtung mit UV zeigt eine starke orangerote Fluoreszenz bei $5700\text{--}6400 \text{ \AA}$ die Anwesenheit von Be. (Amer. Mineralogist 31. 82—83. Jan./Febr. 1946. Maryland, U. S. Bureau of Mines, Coll. Park.) LINDBERG. 5292

b) Organische Verbindungen.

Lila Miller und Jean Anne Houghton, *Die Mikro-Kjeldahlbestimmung des Stickstoffgehaltes von Aminosäuren und Proteinen*. Vff. untersuchten eingehend die Einfl. von Katalysator, Aufschlußdauer u. Destillationsbedingungen auf die bei der Mikro-KJELDAHL-Best. erhaltenen N-Werte u. beschreiben ein Verf. zur N-Best. in Aminosäuren u. Proteinen, bei dem HgO als Katalysator verwendet wird. Beleganalysen werden angegeben für: Alanin (I), Argininhydrochlorid, Cystin, Glutaminsäure, Glutathion, Histidinhydrochloridmonohydrat, Isoleucin, Leucin, Lysinidihydrochlorid (II), Phenylalanin, Tryptophan, Tyrosin, Valin, β -Lactoglobulin (III), Eieralbumin, Gliadin, Sojabohnenglobuline, Glycinin u. Zein. CuSO₄ ist als Katalysator für II u. III ungeeignet. I gibt mit CuSO₄ die gleichen Resultate wie mit HgO. (J. biol. Chemistry 159. 373—82. Juli 1945. Ann Arbor, Univ. of Mich., Med. School, Dep. of Biol. Chemistry.) FORCHE. 5352

Maurice Pesez, *Bestimmung von Wasser in Pyridin*. Die Meth. beruht auf der Zers. von 1 Mol. Essigsäureanhydrid (I) zu 2 Moll. CH₃COOH (II) durch W., während alle anderen mit I reagierenden Lösungsm. nur 1 Mol. II frei machen. — Ausführung: 5 cm³ Pyridin werden im Acetylierungskolben mit genau 2 cm³ I (Kp. 138—139°) versetzt. 15 Min. auf kochendem Wasserbad erhitzen u. in Eis kühlen. 5 cm³ Anilin (III) zusetzen, 10 Min. unter zeitweiligem Schütteln stehenlassen, 30 cm³ W. zugeben u. mit n NaOH titrieren (Phenolphthalein). Verbrauch = n cm³. Blindvers. in gleicher Weise (ohne Erhitzen) mit 2 cm³ I u. 5 cm³ III ausführen. Verbrauch = m cm³. W.-Geh. in g/100 cm³ = (n - m) · 0,36. Die I-Menge genügt für Wassermengen bis zu 5 g/100 cm³. Es können noch einige mg W./100 cm³ festgestellt werden. (Ann. pharmac. franç. 4. 98—99. März/Mai 1946. Etablissements Roussel, Services scientifiques.) FREE. 5356

A. Leman, *Bestimmung von Essigsäureanhydrid in Gegenwart von Pyridin*. Die Hydrolyse von Essigsäureanhydrid (I) wird durch Pyridin (II) stark beschleunigt. Bei Raumtemp. ist die Hydrolyse in weniger als 30 Sek. quantitativ, wenn gleiche Voll. I u. II angewandt werden. Hierauf kann eine neue u. bequeme Best.-Meth. für I gegründet werden: Es genügt, bei der Probenahme ein gleiches Vol. II zuzusetzen, wobei sich die Probe erwärmt, u. mit kaltem W. zu verdünnen; nach 1—2 Min. kann dann mit n/10 NaOH in Ggw. von Phenolphthalein titriert werden. Die Hydrolysegeschwindigkeit, die bei niedrigeren II-Mengen meßbar wird, wird näher untersucht. Es scheint kein einfaches kinet. Gesetz vorzuliegen, was darauf zurückgeführt wird, daß die bei der Hydrolyse gebildete Essigsäure eine dem II entgegengesetzte Wrkg. ausübt. Bei einem Molverhältnis II : I = 0,44 ist die Hydrolyse bei Raumtemp. nach 2 1/2 Min. vollständig, bei einem Verhältnis von 0,18 nach 16 Min., während bei einem Verhältnis von 0,04 zwar immer noch eine beschleunigende Wrkg. des II festzustellen, die Hydrolyse aber auch nach 20 Min. noch nicht vollständig ist. (Bull. Soc. chim. France, Mém. [5] 12. 908—15. Okt./Dez. 1945. Lille, Fac. libre des Sci., Labor. de Chim. organ.) REITZ. G 810

Sven Darling, *Chromatographische Methode zur Bestimmung von Glutamin- und Asparaginsäure in Gemischen verschiedener Aminosäuren*. Das Gemisch der zu untersuchenden Aminosäuren wird an einer Al₂O₃-Säule adsorbiert. Man spült mit W. nach u. erhält in dieser Fraktion des Eluats die neutralen u. bas. Aminosäuren. Anschließend eluiert man die Aminodicarbonsäuren mit KOH. Diese werden erneut an Al₂O₃ adsorbiert. Mit verd. Essigsäure eluiert man zunächst Glutaminsäure, während Asparaginsäure mit KOH herausgewaschen wird. In den verschied. Fraktionen bestimmt man den Geh. der entsprechenden Aminosäure durch N₂-Best. nach KJELDAHL. (Acta physiol. scand. 10. 91 bis 96. 2/8. 1945.) FRETZDORFF. G 950

G. J. W. Ferrey, *Prüfung des Methylenblaus*. Methylenblau reagiert mit K₂Cr₂O₇ unter Bldg. eines Niederschlags. Zur Best. wird dieser entweder trocken gewogen oder abfiltriert u. das verbrauchte Dichromat jodometr. gemessen. (Quart. J. Pharm. Pharmacol. 16. 208—12. Juli/Sept. 1943.) HOTZEL. G 3292

G. Desseigne, *Eine neue Methode zur volumetrischen Bestimmung des Camphers*. Die neue Meth. zur Best. des Camphers (I) beruht auf dessen Oximierung mit NH₂OH · HCl in der Siedehitze in Ggw. von N-Diäthylaminoäthylalkohol u. Rücktitration der frei gewordenen HCl. Der Fehler der Meth. beträgt 1% bei Einwaagen von 1 g I u. 1,8% bei Einwaagen von 0,1 g I. Die Meth. ist auf die Best. von I in Ggw. von Nitrocellulose (nach Verseifung u. Wasserdampfbehandlung) anwendbar. Ausführung: Man erhitzt 0,2 bis 1,5 g I Probe mit 50 cm³ ca. n NH₂OH · HCl (70 g NH₂OH · HCl, p. a., werden in 100 cm³ W. gelöst u. mit reinem, über NaOH dest. 95%ig. A. auf 1 Liter verd.) u. 20 cm³ einer alkoh. n. Lsg. von N-Diäthylaminoäthylalkohol 2 Std. am Rückfluß. Nach dem Abkühlen setzt man 0,6 cm³ einer 0,02%ig. Bromphenolblauslg. hinzu u. titriert bis zur Grünfärbung mit 1 n HCl oder 1 n H₂SO₄. Gleichzeitig Blindversuch. Bei Einwaagen von 0,01

bis 0,10 g I verwendet man 10 cm³ n NH₂OH · HCl-Lsg. u. 10 cm³ einer n/10-Lsg. des tert. Amins; man titriert mit n/10-Säure zurück. (Bull. Soc. chim. France, Mém. [5] 12. 967—70. Okt./Dez. 1945. Labor. Central des Poudres.) K. F. MÜLLER. G 3600

e) Bestandteile von Pflanzen und Tieren.

Robert Paulais, *Die Mikrobestimmung von Kobalt in biologischen Substanzen*. Es wird ein Verf. zur Best. geringster Co-Mengen (0,5—10 %) in vegetabil. u. animal. Prodd. beschrieben, das in Ggw. der meisten, gleichzeitig vorhandenen Begleitmetalle ausführbar ist u. sehr genau arbeitet. — Ausführung: Die bei niedriger Temp. gewonnene Asche wird mit 2—5 cm³ konz. HCl aufgenommen, auf dem Wasserbad digeriert u. zur Trockene verdampft. Mit wenig W. aufnehmen, 1 cm³ 85%ig. H₃PO₄ zusetzen u. erhitzen, 10 cm³ W. zugeben u. in ein Dekantierglas filtrieren. Mit NaOH tropfenweise neutralisieren bis zur Bldg. eines bleibenden Nd., der in wenig CH₃COOH (II) gelöst wird. (Fe kann ungelöst bleiben.) 10 mg α -Nitroso- β -Naphthol (I), gelöst in 1 cm³ II zugeben u. $\frac{5}{4}$ Std. stehenlassen. Dreimal mit je 5 cm³ Chlf. extrahieren. Das Chlf. mit sehr verd. NaOH waschen, über Tonerde filtrieren u. mit Chlf. nachwaschen. Die Lsg. eindampfen u. den Rückstand bei 600° calcinieren. Den noch warmen Rückstand mit 0,2 cm³ 85%ig. H₃PO₄ aufnehmen, mit dest. W. auf 10—20 cm³ bringen u. in ein Dekantierglas überführen. Mit NaOH neutralisieren u. mit 2 cm³ II (10%ig.) ansäuern. Weitere 2 cm³ I-Lsg. zugeben, 30 Min. stehenlassen u. mit Chlf. extrahieren. Noch 1 cm³ I-Lsg. zugeben u. nach 30 Min. erneut extrahieren. Die Chloroformextrakte mit 20 cm³ schwach NaOH-alkal. W. waschen, über Tonerde filtrieren u. mit Chlf. nachwaschen. Die nunmehr reine Co-I-Lsg. wird im Elektrophotometer auf Farbintensität ausgemessen. Genauigkeit ca. 5%. Zur Vermeidung von Fehlern ist in jedem Fall ein Blindvers. anzusetzen. (Ann. pharmac. franç. 4. 101—10. März/Mai 1946.) FREE. 5664

Raymond Michel und Jean Schiller, *Bemerkung zur Methodik der colorimetrischen Tryptophanbestimmung*. Bei schwer alkalilösl. Proteinen (I), z. B. Fibrin, wird für die Tryptophan (II)-Best. zur Hydrolyse 5n KOH (1 cm³/100 mg I, 2 Std. bei 37°) vorgeschlagen. Zur II-Best. in I von pflanzlichem Material wird Trockenpulver (500 mg) 2 Std. bei 37° mit 5 cm³ 5n KOH behandelt, nach Neutralisation mit HCl zentrifugiert, der Nd. mit 0,2n KOH (2 cm³), dann mit W. je 2 mal gewaschen u. II nach BLOCK colorimetr. bestimmt (Genauigkeit $\pm 2\%$ bei 0,4—1,4 mg II). II-Geh. verschied. Ölkuchen (entölt): Erdnuß 2,01, Raps 1,19, Kopra 1,61, Lein 2,53, Zwergpalme 1,68, Senf 0,78, Sesam 1,98, Soja 2,18, Sonnenblume 1,31 (% der Gesamt-I). (Bull. Soc. Chim. biol. 27. 456—58. Juli/Sept. 1945. Marseille, Fac. de Méd. et de Pharmacie, Labor. de Chim. biol.) K. MAIER. 5666

d) Medizinische und toxikologische Analyse.

Philip Hitchcock und Erwin E. Nelson, *Der Stoffwechsel von Paraldehyd*. 1. Mitt. *Bestimmung von Paraldehyd in Geweben, Blut und Atemluft*. Die Best. von Paraldehyd (I) im Blut wurde nach EGGRIWE durch Depolymerisation des I zu CH₃CHO u. Kondensation des letzteren mit Oxidiphenyl in Ggw. von konz. H₂SO₄ zu einem gelben Prod. u. colorimetr. Messung desselben bestimmt. Um eine Zers. von Blutmilchsäure zu Acetaldehyd zu verhindern, mußte im Eisbad gearbeitet werden. Für den Nachw. von I in Gewebe u. Atemluft war die Meth. unzulänglich. In diesen Fällen wurde I mit H₂SO₄ depolymerisiert, der resultierende CH₃CHO in NaHSO₃-Lsg. überdest. u. jodometr. bestimmt. (J. Pharmacol. exp. Therapeut. 79. 281—85. Dez. 1943. New Orleans, Tulane Univ., Dep. of Pharmacol.) C. O. LAUBSCHAT. 5725

Michael Somogyi, *Bestimmung von Blutzucker*. Obwohl schon verschied. Blutzucker-(I)-Bestimmungsmethoden mit einer Genauigkeit von 1—2 mg% existieren, bietet doch das neue Kupfer-Phosphat-Tartrat-Reagens des Vf. bei der Best. des I Vorteile, indem es sowohl für die jodometr. als auch für die colorimetr. Best. verwandt werden kann u. für die Makro- u. Mikroanalyse brauchbar ist. Eine andere Abänderung in der Blutanalyse besteht in dem Enteiweißen des Blutes. An Stelle von NaOH verwendet Vf. Ba(OH)₂. Durch diese Variation wird nicht nur das Enteiweißen des Gesamtblutes, sondern auch die des Plasmas u. Serums ermöglicht, was bisher mit einem einzigen Reagens nicht möglich war. Die jodometr. u. colorimetr. Technik wird ausführlich beschrieben. (J. biol. Chemistry 160. 69—73. Sept. 1945.) CORDS. 5727

Lars Hagelstam, *Beitrag zur Citronensäure-Bestimmungsmethode von Thunberg*. Wie Vf. früher schon gezeigt hat, ruft die Ggw. eines künstlichen Koll. einen systemat. Gang in der THUNBERG-Citronensäure (I)-Kurve hervor. Es wird die Frage diskutiert, ob dieser Einfl. des Koll. durch ein Gesetz bestimmt wird u. ob dieses Gesetz auch die I-Best. im Blutsrum betrifft. Verschied. koll. Lsgg. (Eieralbumin, Gummi arabicum u. Schweine-

galle) in gleicher Konz. verursachen einen systemat. Gang der I-Kurve von verschied. Ausmaß. Der Gang wächst mit der Konz. des zugesetzten Kolloids. Aus dem Verhältnis des Grundlinienniveaus der unbekannt. Kurve zum Grundlinienniveau der Standardkurve läßt sich ableiten, welches Röhrchen betrachtet werden muß, um zu einwandfreien Ergebnissen zu gelangen. Dieser systemat. Gang der I-Kurve wird verursacht durch eine Beschleunigung der Rk. im oberen Teil der Kurve u. durch eine entsprechende Verzögerung der Rk. in dem unteren Teil der Kurve. Parallelbestimmungen mit der Meth. von THUNBERG u. der Meth. von PUCHER, SHERMAN u. VICKERY zeigen gleiche Ergebnisse. (Acta physiol. scand. 10. 42—61. 2/8. 1945. Helsingfors, Univ., Dep. of Med. Chem.)

FRETZDORFF. 5728

Per W. Krog, *Bestimmung der Citronensäure im Blutserum als Aceton*. Das Serum wird mit Metaphosphorsäure enteiweißt u. durch Erhitzen mit verd. H_2SO_4 von anderen Aceton liefernden Stoffen befreit. Nach Einstellen auf p_H 2 wird die Citronensäure (I) durch tropfenweise Zugabe von 0,005n $KMnO_4$ -Lsg. in Aceton überführt. I wird abdest., mit Salicylaldehyd u. starker KOH versetzt u. die sich entwickelnde rote Färbung im Stufenphotometer gemessen. Mit dieser Meth. fand Vf. niedrigere I-Werte als mit dem Pentabromacetonverf., da I-vortäuschende Substanzen weitgehend ausgeschaltet sind. (Acta physiol. scand. 9. 68—74. 21/2. 1945. Stockholm, Univ., Biochem. Inst.)

KRUSEN. 5728

K. E. Thulin, *Serienbestimmungen von Penicillinkonzentrationen im Serum*. Durch Best. einer Anzahl von Penicillin-Standardlsgg. erhält man eine Normaltabelle, in der das Bakterienwachstum von der Totalhemmung bis zu 200 Kolonien eine gewisse Penicillinkonz. angibt mit einer Kolonienzahl, die innerhalb der Grenzen 0—10, 11—49, 50—200 gruppiert sind. Diese Zahlen kann man für den Teststamm bei einem Standardbakterienokulat von 1000 Bakterien als konstant ansehen. Dadurch wird die Ausrechnung vereinfacht. Die Bestimmungen selbst erfolgen nach O. MÖLLER. (Nordisk Med. 32. 2826—28. 6/12. 1946.)

B. KRAFT. 5728

J. Gillis, *Bestimmung des Quecksilbers in der Luft verschiedener Laboratorien und im Urin von in diesen Räumen beschäftigten Personen*. Die Luft vieler Laborr. ist reich an Hg-Dampf u. übertrifft die als Schwellenwert für chron. Hg-Vergiftung angegebene Menge von $20 \gamma/m^3$. Meistens besteht eine Wechselbeziehung zwischen dem Hg-Geh. des Urins von in solchen Räumen tätigen Personen u. der Art u. Dauer der von ihnen ausgeführten Arbeiten. Der Hg-Geh. des Urins unterliegt bei einer Person großen Schwankungen. Die von STOCK aufgestellten Normen für den Hg-Geh. des Urins sind nur als eine Andeutung für die Diagnose der chron. Hg-Vergiftung anzusehen. Um die Diagnose mit Sicherheit zu stellen, müssen andere Vergiftungsmerkmale gesucht werden. (Meded. vlaamsche chem. Vereen. 7. 300—09. Dez. 1945. Gent, Univ., Labor. voor Analyt. Scheikunde.)

WESLY. 5732

J. D'Hoore, *Eine neue Vorbehandlung des Urins für die mikroanalytische Quecksilberbestimmung nach Stock*. (Vgl. vorst. Ref.) Man versetzt 500 cm^3 Urin mit 5 mg Cu in Form einer $CuSO_4$ -Lsg. u. 25 cm^3 H_2O_2 (40%ig.), erhitzt auf dem sd. Wasserbad bis zum Aufhören der Gasentw., versetzt im Falle zu starken Schäumen mit 1 Tropfen Ae. oder mit kaltem, dest. W., läßt auf 50° abkühlen, versetzt mit 5 cm^3 H_2O_2 (40%ig.), erhitzt erneut bis zum Aufhören der Gasentw., versetzt, ohne abzukühlen, mit 50 cm^3 11n HCl, 2 cm^3 H_2O_2 (40%ig.), läßt bis zum Aufhören der Gasentw. (mindestens 1 Std.) auf dem Wasserbad stehen, läßt die klare, farblose Lsg. auf Zimmertemp. abkühlen, leitet 1 Std. H_2S ein, läßt über Nacht stehen, zentrifugiert den Nd. ab, wäscht mit dest. W., löst die Sulfide mit 1 cm^3 H_2O_2 (40%ig) u. 3 cm^3 11n HCl, verreibt den Nd., erhitzt auf dem Wasserbad bis zum Aufhören der Cl_2 -Entw., filtriert durch ein Glasfilter, wäscht den Nd. mit warmem, dest. W., bis das Vol. des Filtrats 50 cm^3 beträgt, u. bestimmt darin das Hg elektrolyt. mit einer Cu-Kathode 2—3 Std. bei 2 V u. darauf 15—16 Std. bei 4 V. Beleganalysen beweisen die Brauchbarkeit des Verfahrens. (Meded. vlaam. chem. Vereen. 6. 78—81. Mai 1944.)

WESLY. 5732

J. Ensleme, *Über die Bestimmung der Bernsteinsäure im menschlichen Urin*. Bernsteinsäure (I) wird aus saurer Lsg. mit Ae. extrahiert u. in Phosphatpuffer (p_H 7,4) in Ggw. von Herzmuskelextrakt (Hund) manometr. nach WARBURG durch Messung des O_2 -Verbrauchs bestimmt (mittl. Fehler 3,1%). Die Meth. eignet sich zur Best. von Konz. < 0,02%₀₀. (Bull. Soc. Chim. biol. 27. 450—56. Juli/Sept. 1945. Lyon, Fac. de Méd., Labor. de Chim. biol. et méd.)

K. MAIER. 5732

Sture Helander, *Bestimmung von Chemotherapeuticis in dünnen Gewebsschnitten mit Hilfe der Fluoreszenzmikroskopie*. Die in fl. Luft getrockneten Gewebe werden bei -40° über P_2O_5 im Vakuum getrocknet u. geschnitten. Alle anders als blau fluoreszierenden Stoffe können direkt im Fluoreszenzmikroskop erkannt werden, z. B. *Prontosil rubrum*

nach einer Konz. von 10^{-10} γ in μ^3 . Blau fluoreszierende Substanzen müssen durch Erhitzen zu andersfarbiger Fluoreszenz gebracht werden. *Sulfathiazol* wird nach 5 Min. bei 170° gelb, *Inulin* nach 3 Min. bei 200° gelb, *Penicillin* nach 5 Min. bei 175° gelbbraun fluoreszierend. (Nature [London] 155. 109. 27/1. 1945. Stockholm, Karolinska Sjukhuset, Med. Clin.)

KRUSEN. 5750

H. Angewandte Chemie.

IV. Wasser. Abwasser.

H. R. Eggleston, *Wasserreinigung in Marietta, insbesondere hinsichtlich der horizontalen Type des Spaulding-Precipitators*. Nach längerer Betriebserfahrung mit einer neuen horizontalen Type des Spaulding-Precipitators konnten bei dem aufbereiteten Mg-reichen Brunnenwasser die Chemikalienzusätze vermindert u. die Resthärte gesenkt werden; mit Na-Aluminat wurde bei gleichzeitigem Zusatz eine bessere Klärwrkg. als mit Alaun bei späterem Zusatz erzielt. Die Schlammzone ist hinsichtlich Ausdehnung u. Feststoffgeh. (zumeist 1 bis maximal 2,5%) gegenüber Änderungen der Rohwasserzus. u. des Durchsatzes empfindlich u. stellt sich erst nach Std. auf einen neuen Beharrungszustand ein. Zur Stabilisierung des recarbonisierten u. gefilterten W. werden 5 mg/Liter Na-Monopyrotetrametaphosphat zugesetzt. (Annu. Rep. Ohio Conf. Water Purificat. 20. 21—30. 1940. Marietta, Water Purification.)

MANZ. 6024

Frank S. Taylor, *Anwendung der Knickpunktchlorung in Defiance zur Geruchsbeseitigung*. Der auf Algen, Kokerei- u. Zuckerraffinerieabwässer zurückgeführte u. bei niedriger Wasserführung verstärkte Geruch des W. wurde in 2 Fällen durch stark erhöhte Chlorung bei ausgesetzter bzw. red. Beigabe an Enthärtungsmitteln behoben. (Annu. Rep. Ohio Conf. Water Purificat. 20. 50—55. 1940. Defiance, Water Dep.)

MANZ. 6024

J. A. Marsh und F. W. Klingman, *Untersuchungen über Verhinderung von Chlorphenolgeschmack mittels Ammoniak, Kohle und Überschußchlor*. Bei einem Phenolgeh. von 0,5 mg/Liter u. hohen Cl-Gaben zur Entkeimung verminderte Zusatz von Ammoniak die Intensität, aber verhinderte das Auftreten des Chlorphenolgeschmacks nur bei hohem NH_3 :Cl-Verhältnis. Aktivkohle in prakt. möglichen Gaben entfernt nur einen Teil dieser Phenolmenge, so daß von 0,36 mg/Liter Cl-Zusatz an starker Geschmack auftritt. Die Pulverkohle nimmt vorgebildetes Chlorphenol auf; nach erneuter Cl-Zugabe tritt der Geschmack wieder auf. Mit überschüssigem Cl über 6 mg/Liter u. 2 Std. Kontaktzeit trat im Eriesee-wasser kein Geschmack mehr auf. Freies Rest-Cl wirkt bes. bei niedrigen Wassertemp. von 6—18° stärker auf die in Lactosebrühe wachsenden Keime als Chloraminchlor. (Annu. Rep. Ohio Conf. Water Purificat. 20. 68—72. 1940. Cleveland, Baldwin-Division Ave. Filtration Plant.)

MANZ. 6024

E. B. Evans und B. S. Shuey, *Alkalitäts- und p_{H} -Studien mit verschiedenen Flockungsmitteln*. Laboratoriumsreihenvers. zur Ermittlung des Zusammenhanges von Restalkalität u. p_{H} -Wert in Abhängigkeit vom Kalk- u. Flockungsmittelzusatz (FeSO_4 , $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, Alaun) mit $\frac{1}{2}$ std. Durchrühren u. 2 Std. Absetzen in Anlehnung an die Verhältnisse bei der Klärung von Ohio-Flußwasser. Für das im Netz zur Vermeidung von Korrosionen gewünschte p_{H} von 8,4—8,6 bzw. 8,8 vor den Filtern ist bei einem Flockungsmittelzusatz bis zu 20,5 g/m³ 13,7—17,1 g/m³ 88%ig. CaO, zur Erzielung einer Phenolphthaleinalkalität ein Zusatz von 6,8—10,2 g, zur Einstellung kaust. Alkalität 34,2—51,4 g/m³ erforderlich. Von den Fe-haltigen Flockungsmitteln waren 10,3—13,7 g/m³ zu guter Flockenbildg. notwendig; Ferrisulfat u. Alaun flocken bei geringen Kalkgaben, dagegen FeSO_4 bei höherem p_{H} besser; bei hohem p_{H} -Wert ist bei Zusätzen von 10,3 g Ferrisulfat dem Alaun überlegen. (Annu. Rep. Ohio Conf. Water Purificat. 20. 79—86. 1940. Cincinnati, Filtration Plant.)

MANZ. 6024

J. R. Collier, reported by Milton Spiegel, *Abwasserreinigung mittels Belebtschlammverfahren*. Diskussionsbericht über Betriebserfahrungen an nach dem Belebtschlammverf. arbeitenden Abwasserreinigungsanlagen. U. a. wird auf die Wichtigkeit der Best. des gelösten O_2 an verschied. Punkten der Anlagen hingewiesen, wobei 2 mg/Liter O_2 als unbedingt notwendig zur Aufrechterhaltung der Oxydationsvorgänge angesehen werden. Bei Gefahr der Blähschlammbildg. sowie zur Vermeidung von Fäulnisvorgängen kann eine Chlorung des Rücklaufschlammes mit höchstens 10 mg/Liter Cl₂ Erfolge bringen. Regelmäßige mkr. Unters. des belebten Schlammes werden allg. für notwendig gehalten. Schließlich wird auf die Betriebsschwierigkeiten aufmerksam gemacht, die durch Ablassen des Schlammwassers aus den Faulbehältern entstehen können. Ein genauer Kostenvgl. muß in diesen Fällen ergeben, ob eine Extrabehandlung dieses W. zweckmäßiger ist oder ob man größeren Luftbedarf u. längere Belüftungszeit in Kauf nehmen will. (Ohio Conf. Sewage Treatment, annu. Rep. 1939. Nr. 13. 124—26. Chicago, Ill., Chicago Pump Co.)

NIEMITZ. 6048

R. A. Allton, *Schlamm-Ausfäulung, -Filtration und -Verbrennung*. Diskussionsbericht über Betriebserfahrungen an Schlammbehandlungsanlagen, im einzelnen Schlamm-Ausfäulung, -Filtration durch Saugzellenfilter u. -Verbrennung. U. a. wird als Material mit geringster Korrosionsgefahr für Schlammheizanlagen Cu empfohlen, bei der Schlammfiltration wird besondere Beachtung der Filtrierbehandlung gewidmet mit dem Ziel, die Lebensdauer desselben zu verlängern, als günstigste Einwirkungszeit der Fällungschemikalien werden wenige Min. bis höchstens 15 angesehen u. bzgl. der Schlammverbrennung wird betont, daß im allg. bei wesentlich höherer Temp. verbrannt wird als notwendig ist. (Ohio Conf. Sewage Treatment, annu. Rep. 1939, Nr. 13. 127—29. Columbus, Ohio, Sewage Treatment Plant.) NIEMITZ. 6048

V. Anorganische Industrie.

John W. Hassler und **William E. McMinn**, *Die Natur der aktiven Kohle*. Holzkohle wurde durch vorsichtige Oxydation mit Wasserdampf oder mit CO_2 bei 850—900° bzw. mit Luft bei niedrigerer Temp. aktiviert u. ihr Adsorptionsvermögen an Standardlsgg. von Farbstoffen, Phenol, Jod, Karamel u. Melasse geprüft. Individuelle Abänderung des Aktivierungsverf. hat charakterist. Einfl. auf das Adsorptionsvermögen. Bestimmte Verbb. werden von eigenen akt. Zentren aufgenommen. Auf der Oberfläche der A-Kohle gibt es nebeneinander verschied. akt. Zentren, von deren Anzahl u. Verhältnis zueinander das gesamte Adsorptionsvermögen der Stammkohle abhängig ist. Experimentell wurde die Aktivierungszeit ermittelt. Es wurde ein Verf. zum Hervorrufen spezif. Adsorptionsvermögens ausgearbeitet u. der Einfl. der Zerkleinerung der Kohle sowie der verschied. Chemikalien u. Lösungsm. auf das Adsorptionsvermögen der A-Kohle überprüft. (Ind. Engng. Chem., ind. Edit. 37. 645—49. Juli 1945. Tyrone, Pa., West Virginia Pulp & Paper Co.) STEINER. H 260

J. K. Chowdhury, **K. M. Chakravarty** und **A. K. Bhattacharyya**, *Herstellung von Aktivkohle aus Reis- und Betelnußschalen*. 1. Mitt. *Aktivierung mit Zinkchlorid*. Vff. stellen aus Reis- u. Betelnußschalen unter Verwendung von ZnCl_2 -Lsgg. Aktivkohle (I) her u. variierten dabei Temp., Einwirkungsdauer u. Konz. der ZnCl_2 -Lösungen. Die Aktivitäten der I wurden mit Hilfe von deren Adsorptionsvermögen für Jod, Essigsäure oder Methylenblau gemessen. Es wurden Abhängigkeiten der Aktivitäten von den Aktivierungsbedingungen entsprechend den Erwartungen gefunden. Des weiteren wurde gefunden, daß zwischen Aktivität u. C/H-Verhältnis der I ein enger Zusammenhang besteht. (Ind. News Edit. J. Indian chem. Soc. 4. 72—76. 1941. Dacca, Univ., Dep. of Ind. Chem.) GERHARD GÜNTHER. H 260

J. K. Chowdhury, **K. M. Chakravarty** und **A. K. Bhattacharyya**, *Herstellung von Aktivkohle aus Reis- und Betelnußschalen*. 2. Mitt. *Aktivierung mit Dampf und Kohlendioxyd*. (1. vgl. vorst. Ref.) Vff. aktivierten mit Borsäure-Lsgg. vorbehandelte Reis- u. Betelnußschalen vorerst ohne Verwendung von Wasserdampf oder CO_2 u. behandelten die so gewonnenen Proben von meist mittlerer Aktivität noch nachträglich mit Wasserdampf oder CO_2 oder Mischungen davon. Es wurden hierbei Steigerungen der Aktivität auf fast das Doppelte erreicht. Bei Verwendung von CO_2 allein waren die Oxydationsverluste sehr hoch. Bei Verwendung von Wasserdampf- CO_2 -Gemischen ergaben sich sehr günstige Aktivierungszeiten u. -ausbeuten, so daß Vff. dieses Verf. zur industriellen Anwendung empfehlen. (Ind. News Edit. J. Indian chem. Soc. 4. 77—82. 1941.) GERHARD GÜNTHER. H 260

G. A. Fester, **F. A. Bertuzzi**, **J. Huck** und **N. de la Puente**, *Die Darstellung von Blei- und Calciumarseniat*. An Stelle von HNO_3 oder NaNO_3 wird (nach Arg. P. 48 226) zur Verarbeitung von As_2O_3 auf $\text{Na}_2\text{H}_2\text{AsO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ (I) als Oxydationsmittel vorteilhaft NaClO in wss. Lsg. verwendet. 200 kg As_2O_3 werden in 270 Liter NaOH (484 g/Liter) + 40 Liter W. gelöst u. die Lsg. mit 1430 Liter NaClO -Lsg. (110 g akt. Cl im Liter) verzurrt; die entstehende I-Lsg. wird in mehreren Stufen eingedampft u. von NaCl durch Zentrifugieren getrennt, auf höchstens 30° abgekühlt, im Kristallisiergefäß weiter auf 0° gekühlt u. die ausgeschiedenen I-Kristalle umkristallisiert. Zur Darst. von PbH_2AsO_4 wird I in wss. Lsg. mit $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ -Lsg. umgesetzt. $\text{Ca}_3(\text{AsO}_4)_2$ (II) wird als Nebenprod. aus den Endlsgg. sowie aus dem NaCl mit Kalkmilch gewonnen. Zur Darst. von II als Hauptprod. wird As_2O_3 direkt mit $\text{Ca}(\text{ClO})_2$ -Lsg. oder mit Kalkmilch + Cl_2 umgesetzt; man erhält II mit 40—42% As_2O_5 . (Rev. Fac. Quím. ind. agric., Santa Fé, Argentina 14. 3—16. 1946.) R. K. MÜLLER. H 265

—, *Der Witherit*. Neben BaSO_4 spielt die Gewinnung von BaCO_3 wegen seiner leichten Umwandlung in andere Salze eine bedeutende Rolle. *Witherit* wird in größeren Mengen nur in zwei Gruben in England (Northumberland) gewonnen u. bergmänn. ab-

gebaut. Vork., Abbauverf. u. Aufbereitung werden beschrieben, ebenso die Umsetzung des Carbonats in andere Salze, die eine vielseitige techn. Verwendung finden. (Bull. Imp. Inst. 40. 308—11. Okt./Dez. 1942.)
ZEDLITZ. H 285

J. L. Sarin und I. S. Kukeraja, *Einige nordindische Bleicherden*. Natürliche Bleicherden von guter Qualität stehen im Norden Indiens zur Verfügung. Da Indien bzgl. Bleicherden bisher ganz auf fremde Hilfsquellen angewiesen war, wurden Verss. zur Aufarbeitung dieser Erden im Labor. u. in halblechn. Maßstab durchgeführt, über die berichtet wird. Diese Verss. zeigten, daß diese Erden nach der üblichen Säurebehandlung ein ebenso gutes Bleichvermögen besaßen wie das bisher eingeführte Material. (Ind. News Edit. J. Indian chem. Soc. 4. 184—88. 1941.)
DIETL. 6156

VI. Silicatchemie. Baustoffe.

P. Gilard, *Oxydations-Reduktions-Reaktionen im Glas*. Zusammenfassende Darst. über die Rolle der Gase im Glas u. die Oxydations-Reduktions-Gleichgewichte in farbigen Gläsern; spezielle Behandlung der Gleichgewichte $\text{FeO}-\text{Fe}_2\text{O}_3$, $\text{MnO}-\text{Mn}_2\text{O}_3$, $\text{Fe}-\text{Mn}$, $\text{Mn}-\text{Ce}$, $\text{CrO}_3-\text{Cr}_2\text{O}_3$, $\text{Fe}-\text{Se}$. (Verre Silicates ind. 11. 62—70. Nov./Dez. 1946.)
K. SEIDEL. 6200

Kuan-Han Sun und Maurice L. Huggins, *Dichteänderung von Silicatgläsern infolge von Änderungen in ihrer Zusammensetzung*. Von GHERING u. KNIGHT sowie von ELLIOTT sind Näherungsgleichungen zur Berechnung der Dichteänderung eines Glases bei geringen Änderungen in seiner Zus. angegeben worden. Dieselben werden diskutiert u. mit den von den Vff. unter strengeren Voraussetzungen abgeleiteten u. experimentell geprüften Gleichungen verglichen; es wird darauf hingewiesen, daß die Gleichungen der Vff. nicht viel komplizierter als die Näherungsgleichungen sind. (J. Amer. ceram. Soc. 29. 232—34. 1/8. 1946. Rochester, N. Y., Eastman Kodak Co.)
HENTSCHEL. 6200

G. R. Rigby und A. T. Green, *Prüfung des Angriffs von Eisenoxydschlacken auf Magnesitsteine*. Die petrolog. Unters. von Magnesitsteinen, die der Auskleidung eines Metallmischers entnommen worden sind, wird beschrieben. Die Rkk., die an der Oberfläche dieser Steine stattfinden, ähneln denen von Magnesitolivinstein in Siemens-Martinöfen. — Schriftumsübersicht. (Iron Steel Inst., spec. Rep. Nr. 32. 287—91. 1946.)
HANS HOFFMANN. 6218

A. Bijls, *Moderne Zementtechnik*. Besprochen wird der Stand der Technik in England. Der Einfl. sämtlicher Eigg. des Zementes wird untersucht. Eingegangen wird ferner auf die zukünftigen Verwendungsmöglichkeiten von Spezialzementen. (Techn.-wetensch. Tijdschr. 14. 25—28. April/Juni 1945.)
P. ECKERT. 6222

N. R. Damle, R. B. Forster und K. G. Kudva, *Die Wirkung von Zement auf Ultramarinblau*. Um die Erscheinung des Ausbleichens von Ultramarinblau in Zement in nicht an der Oberfläche liegenden Stellen, die auf eine Rk. mit dem CaO des Zementes zurückgeführt wurden, zu klären, sind, nachdem die Wrkg. einer Anzahl von Substanzen in gefärbten Zementkörpern untersucht war, mit einer Reihe von Oxyden u. Ultramarinblau Verss. in wss. Suspension gemacht worden. Dabei zeigte sich, daß durch das Alkali der S entfernt wird u. dadurch völlige Entfärbung eintritt. Der Angriff auf SiO_2 u. Al_2O_3 ist abhängig von der Art des Alkali, Konz., Temp. u. angewandten Menge. Der Einfl. schwächerer Basen $[\text{Ca}(\text{OH})_2]$, $[\text{Sr}(\text{OH})_2]$ ist heftiger als der der stärkeren $[\text{Ba}(\text{OH})_2]$, $[\text{KOH}]$. Die Erscheinung der Entfärbung von Ultramarinblau beruht also auf der Rk. des freien Kalkes im Zement mit dem Pigment u. kann durch die Anwesenheit von CO_2 verhindert werden. (Ind. News Edit. J. Indian chem. Soc. 5. 221—25. 1942. Bombay, Univ., Dep. of Chem. Technol.)
DICKHAUT. 6222

Duncan McConnell und William H. Irwin, *Über die Reaktion der Zuschlagstoffe mit Zement im Beton*. An Hand umfangreicher Verss. wird festgestellt, daß gewisse Silicathydrat oder Tonerdehydrat enthaltende Zuschlagstoffe (Opal, Phyllit, vulkan. Gesteine u. Alunit) mit Zementen reagieren, die einen hohen Alkaligeh. aufweisen. Die Rk. macht sich bes. durch Treiben des Betons bemerkbar, der dadurch Risse bekommt u. zerstört wird. Es wird die Quellung einiger Mörtel angegeben, die mit den entsprechenden Zuschlagstoffen angemacht worden sind u. in feuchter Luft bei 100° F lagerten. (Amer. Mineralogist 30. 78—80. Jan./Febr. 1945. Denver, Colorado, Bureau of Reclamation.)
K. SEIDEL. 6224

VII. Agrikulturchemie. Schädlingsbekämpfung.

J. Hubert Hamence, *Das Vorkommen von Auxinen in organischen Düngemitteln*. Vff. untersucht eine Anzahl natürlicher organ. Düngemittel nach einer früher beschriebenen Meth. (C. 1945. II. 259) u. findet, daß die meisten von ihnen Wuchsstoffe enthalten.

Interessant ist der hohe Geh. an Auxinen in 2 Wochen altem Hühnermist u. der relativ geringe in Torf. — Die Wuchsstoffe liegen nicht immer als Heteroauxin vor. Nur in einigen Fällen ist der Gesamtgeh. an Wuchsstoffen gleich der Menge Heteroauxin. Andere Beispiele zeigen eine beträchtliche Differenz. Bei einer Reihe von Proben läßt der Perchlorsäure-Test (C. 1944. II. 860) vermuten, daß diese Differenz auf den Geh. an β -Indolylpropionsäure zurückzuführen ist. (J. Soc. chem. Ind., Trans. and Commun. 64. 147—48. Mai 1945. London, Eastcheap, Dr. Bernard Dyer and Partners, Laboratory.)

E. HAAS. 6294

Jouko Vuorinen, *Einfluß der Kultur auf die Bodenfruchtbarkeit*. Von erheblichem Einfl. auf die Bodenfruchtbarkeit ist das p_H der Oberkrume. Moorböden haben in der Regel p_H 5,0, Lehmböden 5,5, leichte u. schwere Tonböden 6,0. Mit steigender p_H -Zahl steigt der Geh. an K_2O u. P_2O_5 . Bei Humus sinkt das C/N-Verhältnis mit abnehmendem Säuregeh. des Bodens. Je intensiver die Bodenkultur, desto besser u. sicherer die Erträge. Tiefgründigen des Bodens gestaltet die Erträge gleichmäßiger. Die Pflanzdichte ist ebenfalls von gewissem Einfl. auf den Ertrag. Näheres im Original. (Maatalouskoelaitoksen Maatutkimusosasto, agrogeol. Julkaisuja 1946. 7—60. Helsinki.)

GRIMME. 6304

Thomas Walsh, *Untersuchungen über Bodenfruchtbarkeit*. 1. Mitt. *Anschauungen über die Bodenfruchtbarkeit*. Krit. Sichtung des Schrifttums über Bodenfruchtbarkeit u. optimales Nährstoffverhältnis für die wichtigsten Kulturpflanzen. (J. Dep. Agric. [Dublin] 39. 84—99. März 1942. Dublin, Univ. Coll., Soil Sci. Dep.)

GRIMME. 6304

Thomas Walsh, *Untersuchungen über Bodenfruchtbarkeit*. 2. Mitt. *Ermittlung der Bodenfruchtbarkeit*. (1. vgl. vorst. Ref.) Vf. bespricht an Hand des Schrifttums die verschied. Methoden zur Best. des Nährstoffgeh. des Bodens. Neben den Hauptnährstoffen werden auch die wichtigen Spurenelemente berücksichtigt. Besprochen werden Topf- u. Feldverss., biochem. Verss. u. Blattanalysen. (J. Dep. Agric. [Dublin] 39. 277—306. Sept. 1942.)

GRIMME. 6304

N. R. Dhar, **E. V. Seshacharyulu** und **N. N. Biswas**, *Neue Anschauungen über Stickstofffixierung und -verlust im Boden*. Die N-Fixierung durch Azotobacter ist im Lichte größer als in der Dunkelheit. Gewisse Spurenelemente (Zn, Al, Fe, Ni, Co, Mn usw.) begünstigen die N-Fixierung im Lichte, desgl. die Anwesenheit von lösl. Kohlenhydraten und Zuckern. (Proc. nat. Inst. Sci. India 7. 115—31. 31/7. 1941.)

GRIMME. 6304

F. Fromm und **Irma M. Vidal**, *Die chemische Bekämpfung von Hundszahn („Bermuda grass“) und Eleusine indica („Crowfoot grass“)*. Die Wrkg. von $Ca(SCN)_2$ (1,25-mol. bzgl. SCN^-) als Mittel zur Beseitigung von Hundszahn wird durch Regen beeinträchtigt u. ist nur bei vorherigem Schnitt zuverlässig, wenn gleichzeitig *Eleusine indica* zugegen ist. NH_4 -Sulfamat in mol. Lsg. wirkt gegen Hundszahn schon in Mengen von 0,6—1 Liter/m², aber ebenfalls zuverlässig nur bei trockenem Wetter. (Science [New York] 99. 478. 9/6. 1944. San Germán, Puerto Rico, Polytechn. Inst.)

R. K. MÜLLER. 6312

Hubert Martin, *Insekticide: Chemische Zusammensetzung und Giftigkeit*. Eine umfangreiche krit. Sichtung des Schrifttums über die Zusammenhänge zwischen chem. Zus., Struktur, physikal. Zustand u. Giftigkeit von Insekticiden. Bes. berücksichtigt werden *Nicotin* u. seine Analogen, *Pyrethine* u. ihre Synergisten, die aliphat. *Thiocyanate*, sowie *DDT* u. seine Analogen. — 43 Literaturnachweise. (J. Soc. chem. Ind., Trans. and Commun. 65. 402—05. Dez. 1946. Bristol.)

GRIMME. 6312

Hjalmar Jensen, *Versuch zur Herstellung nicotinhaltiger Spritzflüssigkeiten in Dänemark*. Durch Extraktion lufttrockener Tabakblätter (zweckmäßig *Nicotiana rustica*) mit sd. Leitungswasser kann man 91%, bei Zusatz von gepulverter Kreide 100% des Nicotin(I)-Geh. gewinnen. Durch Verdünnen der Lsg. mit der vierfachen Menge W. erhält man eine Spritzfl. mit 0,1% I. Beim Silieren des Tabaks gehen über Winter ca. 9% I verloren, bis Ende Juli ca. 40%; die erhaltene Lsg. mit sehr unangenehmem Geruch enthält zwar nur ca. 0,06% I, wirkt aber, vielleicht durch Geh. an anderen insekticiden Stoffen, noch genügend gegen Blattläuse. (Akad. tekn. Vidensk., Beretn. 1944. 31—36.)

R. K. MÜLLER. 6312

G. C. Sherrard, *Chlorpikrin als Vorwarngas bei der Schiffsdurchgasung*. Bei Schiffsdurchgasungen mit HCN hat sich eine Vorwarnung mit *Chlorpikrin* (I) 30 Min. vor Beginn bewährt. I wird in dünnen Holzschiffscheiben aufgesaugt, die in Büchsen eingelötet werden u. nach dem Öffnen eine dosierte, gleichmäßige Verteilung gestatten. Es werden die für verschied. Temp. nötigen Mengen zur Erzielung einer genügenden Reizwrkg. angegeben. Die letale Minimaldosis war bei Ratten ca. 16 mal so hoch. Ein für Geschmack u. Aussehen schädlicher Einfl. auf Lebensmittel war nicht festzustellen; ein poliertes Cu-Blech blieb blank. — Berichte über prakt. Erfahrungen. (Publ. Health Rep. 54. 2297 bis 2302. Dez. 1939. United States Public Health Serv.)

SCHULENBURG. 6312

G. Waegemans und **L. de Leenheer**, *Die Bestimmung von austauschfähigen Basen und ihre Verteilung in einigen Böden des Lufiratales (Katanga)*. Die Verss. wurden ausgeführt

nach der Perkolationsmeth. von PRILWITZ, der Barytmeth. von SCHACHTSCHABEL, wobei jedesmal mit dem Gesamtboden sowie dem durch Behandeln mit H_2O_2 (15%ig.) von organ. Substanz befreiten reinen Mineralboden gearbeitet wurde. Die erhaltenen Werte werden tabellar. u. kartograph. wiedergegeben. (Bull. agric. Congo belge 37, 127—49. März 1946. Tervuren u. Gand.) GRIMME. 6324

A. C. Oertel und H. C. T. Stace, Fehler bei der spektrochemischen (Flammen-)Analyse. Die bei der Best. austauschbarer Kationen in Böden, vor allem von Ca, Mg, K u. Na, mit Hilfe einer Luft-Azetilenflamme als Anregungsquelle u. einem Quarzspektrographen mit großer Dispersion (Wellenbereich 8000—3200 Å, Länge des Spektr. 67 cm) auftretenden Fehler wurden durch eine statist. Analyse untersucht. Selbst bei Anwendung einer einfachen Technik (z. B. keine Kontrolle des Gasdrucks) wurden Fehler von weniger als 4% erhalten. Ferner wurden die Faktoren bestimmt, die den Gesamtfehler beeinflussen: Ablesefehler am Mikrophotometer, Helligkeitsschwankungen der Flamme, Änderungen in der photograph. Emulsion bei sensibilisierten u. nicht sensibilisierten Platten. Den größten Einfl. zeigten die Änderungen in der photograph. Emulsion, u. es war daher nicht gleichgültig, an welcher Stelle der Platte das Eichspektrogramm saß. Es wurde festgestellt, daß sich ganz allg. Quarzspektrographen mit großer Dispersion für die Anregung mit einer Luft-Azetilenflamme nicht eignen, da sie sehr lichtschwach sind u. sehr lange Belichtungszeiten oder Lsgg. von unprakt. hoher Konz. erfordern. (J. Soc. chem. Ind., Trans. and Commun. 65, 350—54. Nov. 1946. Adelaide, South Australia, C. S. I. R. c/o Waite Inst., Div. of Soils.) SCHLEGEL. 6324

R. O. Scott, Die spektrographische Bestimmung von Spurenelementen im Kathodenschichtbogen durch die veränderbare innere Eichmethode. Bei der Unters. von Pflanzenaschen, Böden oder Bodenextrakten ist die Wahl einer geeigneten inneren Eichsubstanz oft schwierig, da keines der in größeren Mengen anwesenden Elemente in einem konstanten Verhältnis vorkommt. Es wird daher die Anwendung von Fe als veränderbare innere Eichsubstanz zur Best. von Spurenelementen untersucht, wobei Fe in Konz. von 2—100% Fe_2O_3 geändert wird. Zur Best. im Kathodenschichtbogen nach DAVIDSON u. MITCHELL sind 2 Kurven erforderlich: eine Arbeitskurve für ein Spurenelement mit konstantem u. eine Korrektionskurve mit wachsendem Fe-Gehalt. Geradlinige Arbeitskurven mit annähernd einheitlicher Neigung bis zu wenigstens 0,05% werden für die meisten Spurenelemente erhalten, wenn man den Log. des Intensitätsverhältnisses mit Korrektur für den Untergrund gegen den Log. der Konz. aufträgt. Auch die Kurven für verschied. Fe-Gehh. verlaufen parallel, sind aber vertikal verschoben. Geradlinige Korrektionskurven werden durch Auftragen dieser Verschiebung der Arbeitskurve, die auf die Veränderung des Fe-Geh. zurückzuführen ist, gegen den Log. der Fe-Konz. erhalten. Vf. schlägt 2 vereinfachende Methoden für die Ableitung der Kurven vor. (J. Soc. chem. Ind., Trans. and Commun. 65, 291—97. Okt. 1946. Craigiebuckler, Aberdeen, Macaulay Inst. Soil Res., Spectrogr. Dep.) SCHLEGEL. 6324

V. V. K. Sastry und B. Viswanath, Methoden zur Bestimmung von Spurenelementen in Böden und Pflanzen. 1. Mitt. Bestimmung von Bor und Mangan. Zur Best. des B- u. Mn-Geh. wird das zu untersuchende Material mit reichlich Soda geschmolzen, die erkalte Schmelze in mit H_2SO_4 versetztem 70%ig. A. aufgenommen u. ausgefallenes Na_2SO_4 entfernt. Die klare Lsg. wird eingedampft u. der Rückstand noch einmal zur Entfernung flüchtiger organ. Verbb. verascht. Der Veraschungsrückstand wird in 0,36N H_2SO_4 aufgenommen u. auf ein bestimmtes Vol. aufgefüllt. In einem aliquoten Teil dieser Lsg. bestimmt man das B colorimetr. mit konz. H_2SO_4 u. Chinalizarin. Ein weiterer aliquoter Teil wird für die Best. des Mn mittels der Perjodatmeth. verwandt. (J. Indian chem. Soc. 21, 370—75. Nov. 1944. New Delhi, Imp. Agric. Res. Inst.) FRETZDORFF. 6324

D. J. D. Nicholas, Die Anwendung chemischer Schnellmethoden bei der Diagnose von Mineralstoffmängeln bei Kartoffelpflanzen. Blattunterss. sind geeignet zum Nachw. von Mangelerscheinungen an K, Mg, Ca, PO_4 , NO_3 u. Cl. Pflanzen zeigen bei reiner N-P-Düngung höheren Geh. an Ca, Mg u. NO_3 , reine K-P-Düngung drückt den Ca-Geh., reine Ca-Düngung vor allem den Mn-Spiegel. (Annu. Rep. agric. horticult. Res. Stat., Long Ashton, Bristol 1945. 60—80.) GRIMME. 6324

E. S. Twyman, Manganarme Böden. Die von LEEPER ausgearbeitete Meth. zur Mn-Best. im Boden gestattet gleichzeitig die Best. von Mn-Mangel in neutralen u. alkal. Böden, desgl. in stark sauren Böden, welche bei der Kalkung das Mn unausnutzbar festlegen, sowie die Feststellung von leicht austauschbarem Mn. Zur Ausführung der Best. genügen 20 g Boden. (Nature [London] 154, 336. 9/9. 1944. Birmingham, Univ., Dep. of Botany.) GRIMME. 6324

M. B. Roy, Neues colorimetrisches Verfahren zum Nachweis von Chlorat-Ion. Das Verf. beruht auf der Bldg. einer konstanten Violettfärbung einer Lsg. von Pyridin in konz.

H₂SO₄ bei Ggw. von ClO₃-Ion. Zur Ausführung des Nachw. werden zu 3 ccm Pyridin in einem Reagensglas 9 ccm konz. H₂SO₄ tropfenweise unter starkem Schütteln zugesetzt. Zum Nachw. des ClO₃-Ions wird die zu prüfende Substanz zur Trockne in einem kleinen Porzellantiegel eingedampft u. 1—2 Tropfen des beschriebenen Reagenses zugegeben, worauf eine beständige, intensive Violettfärbung entsteht. Je nach der vorhandenen Menge ändert sich die Farbe von violett (bei etwa 0,01—1 mg/ccm) über tiefviolett (1—10 mg/ccm) nach fast schwarz (10 mg/ccm u. mehr). Die Rk. wird nicht gestört durch folgende Ionen: Cl⁻, Br⁻, J⁻, ClO₄⁻, NO₃⁻, S₂O₈⁻, PO₄⁻. Gefärbte Ionen, wie CrO₄⁻ u. Cr₂O₇⁻, verdecken die Farbe. BrO₃⁻ u. JO₃⁻ geben eine ähnliche Farbe mit dem Reagens wie ClO₃⁻. Bei Anwesenheit störender Ionen kann die Rk. auch zur quantitativen Best. des ClO₃⁻-Ions verwendet werden. Das Verf. wurde zur Best. u. zum Nachw. von ClO₃-Ion in gewissen Unkrautvertilgungsmitteln verwendet. (J. Indian chem. Soc. 18. 165—66. März 1941. Calcutta, Bengal Immunity Res. Labor.) WERNER. 6328

F. P. W. Winteringham, *Mikrobestimmungsverfahren für die Sorption von Vergasungsmitteln*. Es wird die Benutzung einer Sorptionsapp. mit zwei Behältern für die Mikrobest. der Sorption von als Vergasungsmittel gegen Getreideschädlinge dienenden Stoffen genauer beschrieben. Der Erfolg der Meth. hängt weitgehend von der Genauigkeit der analyt. Best. der Konz. an Vergasungsmittel im App. ab. Zur Einführung bestimmter Mengen Vergasungsmittel in die App. wird ein Dosierungsverf. beschrieben, das gegenüber dem Verf. mit Ampullen Vorteile besitzt. Bes. wird die Anwendung der Rk. mit Monoäthanolamin bei der Best. von *Methylbromid* in dem Zweikammerapp. beschrieben. Ferner werden die analyt. Fehlerquellen u. die Ermittlung der durchschnittlichen Konz. im toten Raum der App. erörtert. (J. Soc. chem. Ind., Trans. and Commun. 165. 48—51. Febr. 1946. Slough, Bucks.) HENTSCHEL. 6328

VIII. Metallurgie. Metallographie. Metallverarbeitung.

L. P. Barrett, *Zukunft der Eisengebiete von Lake Superior bei der gegenwärtigen Förderung*. Nach Erörterung der Art u. Menge der im Lake-Superior-Gebiet vorkommenden Eisenerze wird festgestellt, daß bei der gegenwärtigen Förderung der Vorrat an hochwertigen Eisenerzen in den nächsten 40 Jahren noch nicht erschöpft sein wird. Diskussion. (Blast Furnace, Coke Oven, raw Mater. Committee Iron Steel Divis., Amer. Inst. Mining metallurg. Engr., Proc. 5. 70—81. 1946.) HOCHSTEIN. 6354

Walter L. Maxson, *Güte und Kennwerte des zukünftigen Eisenerzvorrates*. Der zukünftige Erzvorrat vom Lake-Superior-Distrikt wird allmählich steigende Anteile an teuren, tiefliegenden Erzen u. teuren Konzentraten enthalten, während der Anteil von billigen Erzen aus dem Tagebau abnehmen wird. Schließlich wird das Lake Superior-Eisenerz hauptsächlich aus teuren Konzentraten bestehen, die nur noch einen geringen Anteil an Erzen aus dem Untertagebau enthalten. Bei den tiefliegenden Erzen unterscheidet man 3 Sorten, u. zwar solche mit 51,16 (%) Fe, 20,29 SiO₂, mit 56,85 Fe, 11,30 SiO₂ u. mit 62,25 Fe, 2,6 SiO₂. Typ. Flotationsverss. mit diesen Erzen ergaben Resultate von 56 Fe u. 12,5 SiO₂ mit einem Fe : SiO₂-Verhältnis von 4,48 : 1. Eine weitere große, zukünftige Eisenerzreserve stellen die feinstückigen Taconiterze mit einem Fe : SiO₂-Verhältnis von 5,67 : 1 dar. Diese Erze müssen wegen ihrer Feinheit vor der Beschickung agglomeriert werden. — Diskussion. (Blast Furnace, Coke Oven, raw Mater. Committee Iron Steel Divis., Amer. Inst. Mining metallurg. Engr., Proc. 5. 81—85. 1946.) HOCHSTEIN. 6354

John S. Stevenson, *Wolframlagerstätten in British-Columbien*. Nach einem Überblick über die W-Mineralien, ihre Geologie, Auffindung, Verarbeitung, Verwendung u. Verteilung auf der Erde werden die W-Lagerstätten British Columbiens eingehend behandelt. (Brit. Columbia Dep. Mines Bull. Nr. 10. 1—174. 1943.) GEHLEN-KELLER. 6354

Albert Detroz, *Die Entwicklung der Industrie des belgischen Erzbergbaus*. Berücksichtigt werden hauptsächlich Fe, Pb u. Zn. (Ann. Mines Belgique 45. 173—97. 1944.) GOY. 6360

C. V. Firth, *Agglomeration von feinem Eisenerz*. Beschrieben wird ein Agglomerierungsverf. von Feinerz in harte, poröse Kugeln, die den besten Sorten von Ofenerz im Aufbau, Reduktionsfähigkeit u. Abriebsfestigkeit äquivalent sind. Das Verf. u. das resultierende Prod. sind denen des GRÖNDAL-Verf. ähnlich. Im GRÖNDAL-Verf. war das angefeuchtete Erz in einer Presse zu Ziegeln geformt u. die Ziegeln auf eine Temp. unterhalb des F. in einem tunnelartigen Trockenofen erhitzt worden. Im neuen Verf. wird das angefeuchtete Erz in einer Drehtrommel zu Kugeln geformt u. die Kugeln auf eine Temp. unterhalb des F. in einem senkrechten Schachtofen erhitzt. Beschrieben werden die Einrichtungen zum Formen der Kugeln u. des 35-t-Agglomerierungsofens u. angegeben werden die Resultate des agglomerierten Produktes. Es wird gezeigt, daß unter Agglomeration

im Gegensatz zum Sintern das Aneinanderbinden der Erzteilchen in einer oxydierenden Atmosphäre u. unter dem F. verstanden wird. Plan-Zeichnungen für einen 200-t-Karussell-Ofen werden erörtert. — Schrifttumsangaben. Diskussion. (Blast Furnace, Coke Oven, raw Mater. Committee Iron Steel Divis., Amer. Inst. Mining metallurg. Engr., Proc. 4. 46—69. 1944. Minnesota, Univ.) HOCHSTEIN. 6360

T. B. Counselman, *Neue Entwicklungen in der Verbesserung von Eisenerzen*. Besprochen werden die Verringerung des SiO_2 -Geh. in den verwendeten Konzentraten durch Zerkleinern, Scheidung u. Klassifizierung, die Steigerung der Fe-Rückgewinnung bei der Aufbereitung u. die magnet. Aufbereitung eisenarmer Erze (Takonite). — Diskussion. (Blast Furnace, Coke Oven, raw Mater. Committee Iron Steel Divis., Amer. Inst. Mining metallurg. Engr., Proc. 4. 91—110. 1944. Dorr Comp.) HOCHSTEIN. 6360

J. Maria Villamil, *Die Anreicherung von Erzen durch Flotation*. 1. Mitt. Zusammenfassende Darst. der Grundlagen der Flotation: Kolloidchemie in der Flotation, Einfl. chem. Rkk., physikal. Einfl. bei der Flotation, Flotationsreagentien, Sammler, regelnde Zusätze, Flotationsgifte, techn. Durchführung, Vorversuche. (Dyna [Bilbao] 19. 55—60. Febr. 114 bis 118. März 1944.) R. K. MÜLLER. 6362

Gust. G. Bring, *Die Bedeutung der Pulpekonzentration und der Mischungszeit bei der Hämatitflotation*. Mit steigender Pulpekonz. u. längerer Mischungszeit nimmt die Konzentratmenge u. die Fe-Ausbeute bei der Hämatitflotation (mit Ölsäure in saurer Pulpe nach Zusatz von Wasserglas u. H_2SiF_6) zu, am stärksten bei geringem Oleinzusatz. Mit der Verdünnung der Pulpe nimmt der P-Geh. im Konzentrat zu, der Fe-Geh. etwas ab. Zusatz von Mittelöl u. Rotsprit zur Herabsetzung der Erstarrungstemp. des Oleins u. dessen Ersatz durch Tallöl ist ohne wesentlichen Einfl. auf den P-Geh. des Konzentrats. (Jernkontorets Ann. 128. 63—76. 1944.) R. K. MÜLLER. 6362

F. Gaty, H. de Rycker und H. Thyssen, *Flotationsstudien an Galmeierzen im metallurgischen Institut der Lütticher Universität*. Die besten Ergebnisse für die Konzentratblgd. oxyd. Erze wurden durch Sulfidieren erzielt. Im Beisein von H_2S , eines lösl. Sulfids oder eines Polysulfids wurden Mercaptane der Primärreihe als Sammler verwandt. Hiervon erwiesen sich Hexyl- u. Heptylthiol als die besten. Erze, wie Fe- bzw. Mn-haltige, erfordern ganz bestimmte Reagenzien. Übermäßige Anwesenheit Fe-haltiger Schlämme macht erst eine Entschlammung notwendig. Auch ist häufig das Mercaptan kombiniert mit einem weiteren Sammler günstig; bes. wenn die Galmeierze einen bestimmten Pb-Geh. aufweisen. Dann ist ratsam, die Pb-Mineralien erst mittels weniger kostbarer Reagenzien u. dann die Zn-Mineralien nach gewohnter Art zu flotieren. (Rev. univ. Mines, Métallurg., Trav. publ., Sci. Arts appl. Ind. [9] 2. (89) 155—66. 1946.) OLBRICH. 6362

Maria D. Astudillo, *Allgemeine Flotationsmethode und Stand der Flotation sulfidischer Erze in Spanien*. 2. Mitt. (1. vgl. C. 1943. I. 2027.) Es werden die Einww. der lösl. Salze bei der Flotation sulfid. Erze untersucht. Das aus der Oxydation der Pyrite stammende $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ beschleunigt die Oxydation anderer Sulfide (PbS, ZnS). Von den Mineralien der Gangart ist Gips bei der ZnS-Flotation bes. schädlich, nicht aber bei der PbS-Flotation. Die schädliche Wrkg. von Gips kann durch BaCO_3 weitgehend aufgehoben werden. BaCO_3 wirkt auch auf die durch oberflächliche Oxydation der Sulfide gebildeten Sulfate, legt die Oberfläche der Sulfide für eine Einw. der Sammler frei u. erhöht so das Ausbringen. (Invest. y Progr. 14. 246—53. Juli/Aug. 1943. Madrid.) R. K. MÜLLER. 6362

L. H. Borgström, *Sinterung der Eisenerze bei der Reduktion mit Kohle*. Beim Erhitzen von feingepulverten Eisenoxiden (Magnetit u. Hämatit) mit zur Red. ungenügenden Mengen feinverteilter Kohle (Ruß, gemahlener Koks oder Graphit) auf 1000—1200° tritt eine starke Schrumpfung ein, deren Ausmaß von der Korngröße des Eisenerzes abhängt u. bei sehr feiner Verteilung (Korngröße < 0,001 mm) bis zu 40% betragen kann, bei grobem Material dagegen nur unbedeutend ist. Bei Erhöhung der zugesetzten Kohlemenge, so daß sie zur Red. ausreicht bzw. darüber hinaus, wird die Schrumpfung geringer, das Prod. wird mehr schwammig bzw. locker, schwarz, pulverförmig. Die Temp. hat innerhalb 1000—1300° nur geringen Einfluß; bei höherer Temp. tritt die Sinterung u. Schrumpfung etwas deutlicher hervor. Bei längerer Dauer des Erhitzens (3 Std.) war die Schrumpfung stärker u. das Vol.-Gew. des Prod. etwas höher. Zusatz von einigen % gepulvertem Quarz u. Kalksteinmehl begünstigt die Sinterung beträchtlich. Die Prodd. wurden analysiert u. mkr. untersucht. (Suomen Kemistiseuran Tiedonantoja 54. 39—52. 1945.) BECKMANN. 6378

A. E. McRae Smith, *Rückblick über die wesentlichen Fortschritte in Grauguß-Betrieben während der Jahre 1914—1944*. (Foundry Trade J. 77. 371—77. 27/12. 1945.)

HABEL. 6382

Margaret Price und Alexander I. Krynitsky, *Feinheitsprobe für Formsand*. Es werden 3 Verff. zur Ermittlung der Korngrößenzus. beschrieben, u. zwar die übliche Pipettenmeth.,

die ANDREASEN-Pipettenmeth. u. die Hydrometernmethode. Die letztere ist die einfachste. Es handelt sich im wesentlichen um das Sedimentieren der Korngrößen unter 0,05 mm in W., wobei noch Korngrößen von 0,001 mm nach dem STOKESSchen Gesetz errechnet werden konnten. Die Korngrößenverteilung über 0,05 mm wurde wie üblich durch Absieben ermittelt. Um die Verff. miteinander vergleichen zu können, wurden 2 Formsande nach den 3 Verff. untersucht u. die Summenkurven auf halblogarithm. Papier aufgetragen. Die Kurven stimmen nahezu überein, daher sind die 3 Verff. als gleichwertig anzusehen. — Abb., Kurven u. Tabellen. (J. Res. nat. Bur. Standards 36. 521—41 Juni 1946.)

BÜLTMANN. 6382

Knut Winge, *Die gespaltene Eisenlupe im Museum des Regierungsbezirks Örebro*. Bohrproben aus einer in einem Moor gefundenen Fe-Lupe ergeben folgende Analyse: 0,60(%) C, 0,10 Si, 0,02 Mn, 0,005 P, < 0,001 S. Es handelt sich anscheinend um unvollständig gefrischte Teile aus im Herdofen erhitztem Roheisen, die infolge ihrer Leichtschmelzbarkeit von dem C-ärmeren u. daher schwererschmelzbaren Eisen bei dessen Herausnahme aus dem Herdofen abgeflossen sind. (Bl. Bergshandterings Väner 26. 65—69. 1943.)

R. K. MÜLLER. 6390

T. L. Joseph und Gust Bitsianes, *Einige Vergleiche zwischen Eisenerz, Sinter und Drusen als Hochofenbeschickung*. Der C im Hochofenkoks wird am wirksamsten verbraucht, wenn der größte Betrag der aufgegebenen Kohle die Blasformen erreicht. Die Vergasung der Kohle oberhalb der Blasformen mit dem O₂ aus der Beschickung verringert als Resultat der unvollkommenen Verbrennung den für die Erzeugung der Hitze im Ofen verfügbaren Betrag bei den Blasformen. Obgleich ein großer Teil der im Hochofenherd benötigten Wärme mit dem Wind eingeführt werden kann, wird die größte therm. Wrkg. erzielt, wenn der C-Verbrauch über den Blasformen durch eine gute Gasverteilung u. durch Verwendung von leicht reduzierbaren eisenhaltigen Materialien verringert wird. Materialien von hoher Stückdichte erleichtern die Beschickungsweise u. fördern die Wärmeübertragung von den Gasen auf die Beschickung. Der Ersatz von leichteren Materialien so wie Sinter für Feinerz verringert die wesentlichsten Unregelmäßigkeiten in der Gasverteilung u. verbessert den Ofengang. Obwohl die Drusen- u. kugelförmigen Erze vom Gesichtspunkt der Stückdichte u. Reduktionsfähigkeit gegenüber Sinter einige Vorteile aufweisen, empfiehlt es sich, diese Materialien zusammen mit Sinter zu verwenden. — Diskussion. (Blast Furnace, Coke Oven, raw Mater. Committee Iron Steel Divis., Amer. Inst., Mining metallurg. Engr., Proc. 4. 70—91. 1944. Minnesota, Univ.) HOCHSTEIN. 6400

J. F. Meissner, *Mischung von Schüttgut*. Beschreibung der Größe, Leistung u. Betätigung von mehreren Behälterschütteinrichtungen, bes. der nach dem BOYNTON-Syst. für Hüttenwerke. — Diskussion. (Blast Furnace, Coke Oven, raw Mater. Committee Iron Steel Divis., Amer. Inst. Mining metallurg. Engr., Proc. 4. 151—82. 1944. Chicago, Ill., Robins Conveyors. Inc.) HOCHSTEIN. 6400

T. J. Wells, *Einige Einflüsse auf die Verteilung der Beschickung im Hochofenkopf*. Die Kontur der Beschickung im Hochofen wird mehr durch die Plastizität des Erzes als durch andere Faktoren beeinflusst. Die Begichtungsglocke des Ofens soll solange verändert werden, bis die Geschwindigkeit, die die beste Verteilung der Beschickung im Ofen ergibt, gefunden worden ist. Die radiale Verteilung der Beschickung im Ofen wird durch eine Vereinigung von mehreren Faktoren u. nicht durch einen Faktor allein bestimmt. — Diskussion. (Blast Furnace, Coke Oven, raw Mater. Committee Iron Steel Divis., Amer. Inst. Mining metallurg. Engr., Proc. 4. 134—48. 1944. Steel Comp. of Canada Ltd.) HOCHSTEIN. 6400

Marcel Steffes, *Erhöhung der Verbrennungstemperatur des Hochofengichtgases beim Betrieb mit an Sauerstoff angereicherter Gebläsewind*. An Hand von theoret. Berechnungen, Tabellen u. Diagrammen zeigt Vf. den Einfluß einer schrittweisen Anreicherung des Gebläsewindes an O₂ auf die Verbrennungstemp. des entstehenden Gichtgases. Auf die Verwendung der heizkräftigeren Gase für Walzwerks- u. Martinöfen wird hingewiesen. (Rev. techn. luxembourg. 38. 4—8. April/Juni 1946.) HAUG. 6400

R. G. McElwee und Tom E. Barlow, *Gefügeregelung von Grauguß Eisen*. 1. Mitt. Impfung steigert die Wrkg. der Legierungselemente, umgekehrt verbessert die Zugabe von Legierungselementen die allg. physikal. Eigg. geimpfter Eisen. Sie hat die Wrkg. einer Umkehr des Eutektikums oder der D-Graphitstruktur (I) in eine n. mit wahllos verteilten Graphitflocken. Die schädlichen Eigg. der I u. ihre Nachweismöglichkeiten werden beschrieben. (Vanocran Rev. 4. Nr. 2. 6—21. Frühjahr 1945. Vanadium Corp. of America; Battelle Memorial Inst.) KÖHN. 6402

R. G. McElwee und Tom E. Barlow, *Gefügeregelung von Grauguß Eisen*. 2. Mitt. 1. vgl. vorst. Ref.) Behandelt werden Impfmateriale. Das stabilisierende V-5 ist eine Cr-Si-Mn-Ca-Ti-Legierung u. hauptsächlich in Mengen von 0,5—3% verwendet für

Eisen mit hohem C-Äquivalent (I). Das graphitierende *Graphidox* ist eine Si-Ca-Ti-Legierung u. wird verwendet in Mengen von 0,1—0,2% für Eisen mit niedrigerem I. Verschied. Zugabemethoden u. die Verwendung zur Verbesserung des Gefüges werden beschrieben. (Vancoram Rev. 4. Nr. 3. 8—19. Sommer 1945. Detroit, Mich., Vanadium Corp. of America; Columbus, Ohio, Battelle Memorial Inst.) KÖHN. 6402

R. G. McElwee und Tom E. Barlow, *Gefügeregelung von Graugußeisen*. 3. Mitt. (2. vgl. vorst. Ref.) Beschrieben wird der Einfl. der Temp., der Zeit u. des Schmelzprozesses auf die Eigg. gepimpter Eisen. Günstigste Gießtemp. ist 2700° F. (Vancoram Rev. 4. Nr. 4. 7—21. Winter 1945/1946.) KÖHN. 6402

R. G. McElwee und T. E. Barlow, *Die Bedeutung von Vanadin im Grauguß*. 1. Mitt. Behandelt wird der Einfl. des V auf die Carbidstabilisierung, das Gefüge (bes. von Perlitgußeisen) u. die Verbesserung der physikal. Eigg. sowie seine Wrkg. in Verb. mit Cr, Mo, Co u. Ni. (Vancoram Rev. 5. Nr. 1. 14—20. 1946. Detroit, Vanadium Corp. of America; Columbus, Ohio, Battelle Memorial Inst.) KÖHN. 6402

Ichiro Itaka, *Die Wirkung verschiedener Elemente auf die Form des Graphits im Gußeisen*. Der Einfluß der Elemente Mn, P, S, Ni, Cr, Mo, Ti, V, Cu u. Al auf die Graphitform beim Gußeisen wird geprüft. Unter idealem Graphit versteht Vf. Flocken- u. Klumpengraphit. Dieser wird in starkem Maße durch Cu u. Al begünstigt, in geringem Maße durch Ni u. V. Die anderen Elemente besitzen keinen günstigen Einfluß. Ni, Cu u. Al beschleunigen auch die Graphitisierung. (Sci. Pap. Inst. physic. chem. Res. [Tokyo] 39. Nr. 1086—1087. Bull. Inst. physic. chem. Res. [Abstr.] 22. 27—28. Mai 1942. [Orig.: engl.]) FAHLENBRACH. 6402

G. Nève, *Herstellung von Qualitätswalzen, Wahl des Einsatzmaterials und des Schmelzofens*. Die Ausbildg. des Graphits wird bestimmt durch die Zus., Abkühlungsgeschwindigkeit, den Hochofergang u. den Schmelzofen. Das Roheisen soll mit ausgesuchten Erzen, gutem Koks, niedriger Blastemp. u. niedrigem Winddruck in kleinen Öfen hergestellt werden. Zus. u. Gefüge von Hämatitsorten aus Belgien u. Schweden. Einfl. von Cr, Si u. Mo auf Härte u. Festigkeit. Als Einschmelzofen wird der Regenerativflamofen bevorzugt. (Rev. univ. Mines, Métallurg. Trav. publ., Sci. Arts appl. Ind. [9] 1. (88). 89—95. 15/8. 1945. Société Safak.) K. STEIN. 6402

J. Varlet, *Formen und Gießen von Walzwerkswalzen*. Behandelt werden halbharte, dreiviertelharte u. Hartgußwalzen. (Rev. univ. Mines, Métallurg. Trav. publ., Sci. Arts appl. Ind. [9] 1. (88). 112—18. 15/8. 1945. Société d'Espérance Longdoz.) K. STEIN. 6402

J. Varlet, *Behandlung der Warmwalzen für Feinbleche*. Hartgußwalzen sind sehr empfindlich. Die Oberflächenhärte beträgt 420—435 B., die Härte der Zwischenschicht 265—280, die Kernhärte 220—240. Härte, Scher- u. Zerreißfestigkeit bei 20—500°. Wichtig ist die Einhaltung des gleichen Drehsinnes beim Walzen. Langsames u. vorsichtiges Anwärmen der Walzen, bis im Kern eine Temp. von 400° erreicht ist. Nach dem Walzen, vor dem Ausbau, gleichmäßig abkühlen. (Rev. univ. Mines, Métallurg. Trav. publ., Sci. Arts appl. Ind. [9] 1. (88). 118—21. 15/8. 1945. Société d'Espérance Longdoz.) K. STEIN. 6402

Oscar E. Harder und James T. Gow, *Schrotkugeln für Metallkalthämmern*. Bei der Kaltbearbeitung von Metalloberflächen durch Beaufschlagen mit Schrotkugeln werden 3 Arten von Schrotkugeln verwendet, nämlich Hartgußkugeln, getemperte Hartgußkugeln u. bes. wärmebehandelte Kugeln. Im allg. sind die Hartgußkugeln zu spröde u. die völlig getemperten zu weich. Die wärmebehandelten Kugeln werden der Wärmebehandlung unterworfen, um die massiven Carbide zu zersetzen, u. darauf so abgekühlt, daß erwünschte Härtwerte zwischen 200 u. 500 Brinell erhalten werden. Auch können sie zu einem martensit. Gefüge abgeschreckt u. darauf auf die gewünschte Härte angelassen werden. Es werden für die Kugeln typ. Zuss. u. Härtwerte angegeben u. mkr. Aufnahmen von den verschied. Materialien gezeigt. Die wärmebehandelten Kugeln haben eine verbesserte Bruchfestigkeit u. können für die Bearbeitung von Metallen mit bis zu 50 bis 55 ROCKWELL-Härte verwendet werden. — Diskussion. (Trans. Amer. Soc. Metals 35. 390—401. 1945. Columbus, Ohio, Battelle Memorial Inst.) HOCHSTEIN. 6404

J. B. Caine, *Korngrößenüberwachung*. Nach Erörterung der Bedeutung des Rest-Al-Geh. auf die Herst. eines feinkörnigen, sauren Elektrofenstahls wird die Feinkörnigkeit von Stahl dahingehend definiert, daß solche Stähle widerstandsfähiger gegen Kornwachstum bei hohen Temp. sind als sogenannte grobkörnige Stähle. Feinkörnige Stähle mit Rest-Al-Geh. zeigen ein feineres Korn nach einer Wärmebehandlung als die grobkörnigen, mit Si beruhigten Stähle. Bei der Herst. von feinkörnigem Stahl im sauren Siemens-Martin-Ofen muß darauf geachtet werden, daß Al u. andere die Feinkörnigkeit unterstützende Desoxydationselemente wie Ti, V u. Zr in ausreichendem Maße u. derart zugesetzt werden, daß nicht alles oxydiert wird. Es muß eine Spur von Metall Al im Stahl

verbleiben. Erörtert werden die verschied. Verff. zur Best. der Austenit-Korngröße. — Diskussion. (Electr. Furnace Steel Conf., Proc., Iron Steel Divis., Amer. Inst. Mining metallurg. Engr. 2. 228—33. 1944.) HOCHSTEIN. 6408

Federico de Esnarrizaga, *Anschauungen und Bemerkungen über Rißbildungen beim Härten von Werkzeugen*. Überblick über die Ursachen der Rißbildg. beim Härten (Spannung durch Gefügeänderung, Abkühlverf., ungeeigneter Stahl, unzweckmäßige Formgebung bzw. Vorbearbeitung, Stahlfehler) u. über Abhilfemaßnahmen. (Dyna [Bilbao] 19. 66—70. Febr. 1944.) R. K. MÜLLER. 6408

Charles Staley, *Wirtschaftlichkeit der Herstellung von nichtrostendem Stahl*. Es werden zwei Beschickungsverff. erörtert. Bei dem ersten werden Stahlschrott, Kalk, Nickel, Ferrosilicium, Spat u. legierter Schrott nacheinander in den Ofen eingesetzt, u. nachdem $\frac{2}{3}$ der Schmelze eingeschmolzen ist, wird noch Ferrosilicium zur Schlacke zugesetzt, um eine vollständige Cr-Red. in der Schlacke zu erhalten. Beim zweiten Beschickungsverff. wird Stahlschrott, hochlegierter Schrott, Ferrochrome, gebrannter Kalk, Spat u. Silicium zu gleicher Zeit eingesetzt. Dies Verff. wird bes. bei der Herst. von nichtrostendem Stahl mit 0,1—0,12% C angewendet. Dieses Verff. ergibt die größte stündliche Stahlproduktion. — Diskussion. (Electr. Furnace Steel Conf., Proc., Iron Steel Divis., Amer. Inst. Mining metallurg. Engr. 4. 129—35. 1946. Middletown, Ohio, American Rolling Mill Co.) HOCHSTEIN. 6410

M. J. Meinen, *Die Möglichkeit der Verwendung von Schleifstaub bei der Herstellung von nichtrostendem Stahl*. Auf mehreren Elektrostahlwerken ist nichtrostender Schleifstaub in Elektroöfen verwendet worden. Die anfangs angewendete Trennung des festen Metalleinsatzes vom Schleifstaub erwies sich als nicht erfolgreich. Wenn jedoch der Schleifstaub von nichtrostenden Stählen auf die oxydierende Schlacke geworfen wird, so gelangt er in wenigen Minuten durch die Schlacke. Wenn die Schlacke mit feinem Ferrosilicium red. wird, dann findet keine C-Aufnahme durch den Schleifstaub statt. Die Metallrückgewinnung aus dem Schleifstaub beträgt ca. 70%. Da n. der Staub von nichtrostendem Stahl ein Abfallprod. ist, entspricht die Verwendung von 5% Schleifstaub vom wirtschaftlichen Standpunkt einem Einsatz von ca. 15% nichtrostendem Stahlschrott bei den gegenwärtigen Schrottmärkten. Nichtrostender Schleifstaub kann nur bei der Herst. von nichtrostendem Stahl verwendet werden. (Electr. Furnace Steel Conf., Proc., Iron Steel Divis., Amer. Inst. Mining metallurg. Engr. 4. 136—37. 1946. Steel Products of the Conco Steel Co.) HOCHSTEIN. 6410

C. Grenier, *Die französischen rostfreien Stähle*. Es werden die Entwicklungsgeschichte, die Eigg. u. die industriellen Verwendungsmöglichkeiten der neueren französ. rostfreien Stähle behandelt. Die Ausführungen beziehen sich auf die ferrit., martensit. u. austenit. Stähle. Die beiden erstgenannten Stähle sind in der Hauptsache mit Cr legiert, während es sich bei der letzten Gruppe um die bekannten Cr-Ni-Stähle handelt, welche gegebenenfalls noch Si, W oder Mo enthalten können. In Tabellen u. Diagrammen wird das Korrosionsverh. dieser Stähle ausführlich erörtert. (Chim. et Ind. 56. 456—62. Dez. 1946.)

WERNER. 6410

Einar Öhman, *Die Carbide im System Eisen-Mangan-Kohlenstoff*. Durch Lösen von C in geschm. Mn kann man die mit den Cr-Carbiden isomorphen Carbide $Mn_{23}C_6$ (kub., $a = 10,564 \text{ \AA}$) u. Mn_7C_3 (trigonal, $a = 13,87 \text{ \AA}$, $c = 4,53 \text{ \AA}$) darstellen, die aber unter Zerfall in ein oxyd. braunes Pulver an der Luft schnell korrodiert werden. Sie kommen in C-reichem Ferromangan vor, Mn_7C_3 bei Mn-Gehh. über 80%, $Mn_{23}C_6$ bei Fe-Gehh. bis 50% u. C-Gehh. unter 6%, bis zu 70% Mn-Geh. tritt Zementit neben $Mn_{23}C_6$ auf, oberhalb 50% Fe-Geh. nur Zementit. Ein in Legierungen mit 65—85% Mn nachgewiesenes monoklines Fe-Mn-Carbid ergibt bei Röntgenunters. $a = 5,05 \text{ \AA}$, $c = 11,61 \text{ \AA}$, $b = 4,56 \text{ \AA}$, $\beta = 97,63^\circ$, Raumgruppe C_{2h}^{2h} . (Jernkontorets Ann. 128. 13—16. 1944. Stockholm, Techn. Hochschule, Inst. f. allg. u. anorgan. Chem. u. Metallograph. Inst.) R. K. MÜLLER. 6410

T. W. Merrill, *Vanadinlegierte Baustähle für kleinere Querschnitte*. 1. u. 2. Mitt. Zus., Wärmebehandlung u. Festigkeitswerte von weichen, mittelharten u. höhergeköhlten Cr-V-Stählen für Zahnräder, Wellen, Kolbenbolzen, Kurbelwellen u. andere kleinere Schmiedestücke. Im 2. Teil werden behandelt V-Stähle mit 0,15, 0,35 u. 0,5% C, Mn-V-, Cr-Mn-V-, Mo-V- u. Cr-V-Stähle. (Vancoram Rev. 4. Nr. 4. 14—15. Winter 1945/1946. 5. Nr. 1. 10—11, 21. 1946.)

KREITZ. 6410

Erik O. Lissell, *Amerikanisches Nichteisengußmaterial*. Überblick über neuere Fortschritte. (Tekn. Tidskr. 73. B 91—98. 13/11. 1943.)

R. K. MÜLLER. 6420

W. Boas und **R. W. K. Honeycombe**, *Ermüdung von Metallen durch Wärmebehandlung*. Cd-Proben, die im Ausgangszustand frei von Gleitlinien waren, wurden in einem Ölbad zehnmal langsam von 30 auf 150° erhitzt u. darauf im Bad wieder abgekühlt. Mkr. Aufnahmen zeigen nach dieser Behandlung Gleitlinienbildg. u. Korngrenzenwanderung. Unter-

suchungen zeigten, daß die durch die Gleitlinienbildung aufgetretene Verformung infolge der Behandlung auf die Anisotropie der Wärmeausdehnung in den Kristallen von nichtkub. Metallen zurückzuführen ist. Röntgenunters. lassen erkennen, daß die Gitterverzerrungen, die durch die Verformung im Metall zurückbleiben, durch die Anzahl der cycl. Wärmebehandlungen größer werden. Dies ist der Fall für Zn, Cd u. auch für Sn, obwohl im letzteren Metall die äußeren Anzeichen der Verformung weniger als im Zn u. Cd sind. (Nature [London] 154. 338. Sept. 1944. Melbourne, Univ.) HOCHSTEIN. 6420

W. T. Pell-Walpole, V. Kondic und P. G. Forrester, *Die Einflüsse von Aluminium auf die Beschaffenheit und die Bearbeitungseigenschaften von Zinn-Bronze*. Für Al-Sn-Bronzen im Konzentrationsbereich von 5–18% Sn u. 0–8% Al wurden die Soliduslinien u. Grenzen der α -Löslichkeit bestimmt. Die beim Warm- u. Kaltwalzen der α -Legierungen auftretenden Schwierigkeiten werden auf eine „interdendrit. Porosität“ zurückgeführt, die bei bestimmten Legierungen bes. stark durch Erhitzen des Werkstoffes vor der Bearbeitung auftritt. Die Ursache dieser Porosität dürfte auf Gasabsorption oder auf Schrumpfungerscheinungen zurückzuführen sein, die durch eine auf Grund von Oxydhäutcheinschlüssen zähflüssige Metallschmelze verstärkt wird. Durch Entgasung der geschmolzenen Cu-Sn-Legierung u. weiterem Zusatz von zuvor entgastem Al, kann die Porosität soweit herabgesetzt werden, daß ein Warm- u. Kaltwalzen der Legierungen im α -Gebiet möglich ist. Beim Gießen muß fernerhin der Zusammenhang der oxyd. Haut erhalten bleiben. Die Kaltverfestigungs- u. Anlaßmerkmale der versch. untersuchten Legierungen sind generell denen der bin. Sn-Bronzen gleich. Die mechan. Eigg. wechseln sowohl mit dem Sn- als auch mit den Al-Geh., wobei 1% Al annähernd 2% Sn äquivalent ist. Erzielte Zugfestigkeitshöchstwerte sind: kaltgewalzt: 66 tons/sq.in. (102,3 kg/mm²), mit 2% Dehnung; kaltgewalzt u. bei 400° C angelassen: 40 tons/sq.in. (62 kg/mm²) u. 40% Dehnung u. bei 700° C angelassen 34 tons/sq.in. (52,8 kg/mm²) u. 65% Dehnung. Die Legierungen rekristallisierten vollkommen bei Glühung von 1 Std. bei 350–400° C. Mit Erhöhung der Anlaßzeit u. -temp. fielen Festigkeit u. Härte bei gleichzeitigem Anstieg der Duktilität. Ein Anlassen hartgewalzter Legierungen bei 50–250° C hatte eine geringe Härtung zur Folge, die von einer interkristallinen Ausscheidung begleitet mit zunehmendem Al-Geh. anstieg. Die D. der Knetlegierungen im angelassenen Zustand fällt linear mit den Al-Gehh. ab. (J. Inst. Metals 72. 293–316. Mai 1946. Birmingham, Univ., Metallurgy Dep. u. Tin Res. Inst.) GOY. 6432

—, *Chemisch-technische Eigenschaften des Nickels*. Überblick. (Int. Nickel Co., Inc., techn. Inform. Bull. T-15. 3–18. Dez. 1938.) GEITZ. 6434

M. G. Fontana, *Neue Legierungen für scharfe Korrosionsbeanspruchung*. Chlorimet 2 u. 3 (DURIRON Co.) sind korrosionsfeste Ni-Legierungen. Chlorimet 2 enthält 63 (%) Ni, 32 Mo, 1 Mn, 1 Si u. 0,15 C, Chlorimet 3 60 Ni, 18 Mo, 18 Cr, 1 Si, 1 Mn u. 0,07 C. Die Eigg. der Legierungen werden noch durch Warmbehandlung verbessert (1 Std. je Zoll Dicke bei 2050° F u. nachfolgendes Abschrecken in Wasser). Chlorimet 2 kann durch Erwärmen auf 1290° F von 220 bis auf 500° BRINELL gehärtet werden; Chlorimet 3 durch 15std. Erwärmung auf 1590° F nur von 220 auf 280° BRINELL. Die Korrosionsfestigkeit wird dabei nicht wesentlich verändert. Chlorimet 2 u. 3 sind beständig, z. B. gegen H₂SO₄ aller Konz., HCl, nasses Cl₂, Bleichlsgg. u. heiße Essigsäure. (Chem. Engng. 53. Nr. 10. 114–15. Okt. 1946. Columbus, Ohio, Ohio State Univ.) FRIEDEMANN. 6434

J. R. Rait, *Röntgenographische Untersuchung von Chromerzen*. Es wurden röntgenograph. Photographien gemacht an Pulvern aus Chromerzen im rohen Zustande u. nach dem Erhitzen unter oxydierenden u. reduzierenden Bedingungen, desgeichen an den Spinellen MgO · Al₂O₃, MgO · Cr₂O₃, MgO · Fe₂O₃, FeO · Al₂O₃, FeO · Cr₂O₃, FeO · Fe₂O₃ u. ihren festen Lsgg. untereinander. Auch wurden die festen Lsgg. von Al₂O₃, Cr₂O₃ u. Al₂O₃, Fe₂O₃ untersucht. Die Ergebnisse werden erläutert. Die Chromerze werden klassifiziert bzgl. ihres Zerbröckelns beim Erhitzen. Ein handelsüblicher Chrom-Magnetitstein zeigte beim Erhitzen auf 900° in reduzierender Atmosphäre kein Wachsen, wurde aber trotzdem zerstört. (Iron Steel Inst., spec. Rep. Nr. 32. 175–209. 1946.) HANS HOFFMANN. 6436

N. E. Dobbins und W. J. Rees, *Der Einfluß der Vorerhitzung auf das Zerbröckeln von Chromerzen*. In einem gasbeheizten Laboratoriumsofen wurden verschied. Korngrößen eines Transvaal-Chromerzes, welches beim Brennen zerbröckelt, im Gemisch mit Serpentin, Serpentin u. Magnesit, Dolomit, stabilisiertem Dolomit u. mit Kalk 2 Std. lang auf 1550° erhitzt. Siebanalysen der zerkleinerten Prodd. wurden gemacht, ferner wurde die Ausdehnung oder die Schrumpfung eines unter Zuhilfenahme von feingemahlenem Magnesit hergestellten Klinkers sowie die Ausdehnung der erhaltenen Prodd. unter dem Einfl. von Eisenoxyd bestimmt. In einem Drehrohrföfen wurde ein Klinker aus Chromerz u. fein-

gemahlenem Serpentin hergestellt u. ebenfalls untersucht. Die Versuchsergebnisse werden besprochen u. der Reaktionsmechanismus an Hand von röntgencograph. Unterss. festgestellt. — Schrifttumsübersicht. (Iron Steel Inst., spec. Rep. Nr. 32. 211—33. 1946.)

HANS HOFFMANN. 6436

L. E. Benson, *Untersuchungen über innere Spannungen an wärmebehandelten Aluminium-Legierungsproben*. Durch Abschrecken von Al-Legierungen nach dem Lösungsglühen können starke innere Spannungen entstehen. Es wurde festgestellt, daß die in den Proben aus *D. T. D. 410* (Al-Legierung (Cu 1,8—2,8%, Ni 0,6—1,4%, Mg 0,65—1,2%, Fe 0,6—1,2%, Si 0,55—1,25%, Ti 0,05—0,15%)) durch Wasserabschreckung hervorgerufenen Spannungen durch eine spätere Ausscheidungshärtungsbehandlung unbeeinflusst bleiben, da die Temp. gewöhnlich zu niedrig ist u. die Ausscheidungshärtung nicht mit stärkerer Volumenveränderung verbunden ist. Es werden 2 mögliche Methoden zur Reduzierung der Abschreckspannungen durch Abwandlung der Wärmebehandlung gegeben: 1. das behandelte Werkstück wird einer abschließenden Behandlung zur Spannungs-beseitigung unterworfen; 2. das Abschrecken wird weniger schnell durch Erhöhung der Temp. des Ablöschmittels durchgeführt. Nach Versuchsangaben wiesen die in W. von 100° abgeschreckten Proben keine Spannungen mehr auf. Schon eine Erwärmung des Abschreckwassers auf 85° hatte eine bemerkenswerte Verminderung der inneren Spannungen zur Folge. (J. Inst. Metals 72. 501—10. Juli 1946. Manchester, Metropolitan-Vickers Electrical Co., Ltd.)

GOY. 6442

G. Forrest, *Einige Versuche über die Wirkung von Restspannungen auf die Ermüdung von Aluminium-Legierungen*. An 2 Al-Knet- u. einer Al-Gußlegierung, von denen die Proben in jedem Falle gewisse, vom Abschrecken herrührende Restspannungen aufwiesen, wurden Ermüdungsverss. durchgeführt. Die Spannungen hatten geringe Wrkg. auf die Dauerfestigkeit nicht eingekerbter, glatter Proben des Knetmaterials, bei Proben mit ringförmigen Einkerbungen wurden Zunahmen bis zu 80% über die Festigkeit des keine Restspannungen aufweisenden Materials festgestellt. Ungekerbte, glatte Proben des gegossenen Materials wiesen eine 20%ig. Zunahme der Dauerfestigkeit auf, die auf das Vorhandensein von Restspannungen zurückzuführen waren. Ferner werden Ermüdungsverss. an außen kreisförmig eingekerbten Röhren beschrieben. Die Ergebnisse werden hinsichtlich der Einw. der Restspannungen besprochen. Dann wird die Wrkg. verbliebener äußerer Druckbeanspruchung, die durch Vorbelastung der Proben hervorgerufen wurden, auf die Wurzel einer kreisförmigen Kerbe behandelt. Des weiteren werden noch Verss. über die Dauerfestigkeit von punktgeschweißtem Material beschrieben. (J. Inst. Metals 72. 1—17. Jan. 1946. Banbury, Northern Aluminium Co., Ltd.)

GOY. 6442

P. T. Stroup, G. F. Sager u. J. B. West, *Magnesium-Blech*. Es wird eine Beziehung der mechan. Eigg. von Mg-Blech in Abhängigkeit von seinem Al- u. Zn-Geh. sowie von der Kaltverformung gegeben. Der verbesserte Korrosionswiderstand rührt von der Abnahme im Fe-Geh. her. Spannungskorrosionsrisse können durch Farbanstriche u. Überzüge vermieden werden. Mg-Bleche sind gegen Kerbwirkungen sehr empfindlich. Bei ihrer Herst. müssen daher Kratzer, Einkerbungen, Grate u. dgl. sorgfältig vermieden werden. Die Kaltverformbarkeit der Bleche ist gering. Es werden die wesentlichen Verff. für die Formgebungs- u. Anstückungsoperationen beschrieben. — Ausführliche Schrifttumsangaben. Diskussion. (Trans. Amer. Soc. Metals 35. 195—224. 1945. New Kensington, Pa., Aluminium Co. of America.)

HOCHSTEIN. 6444

J. V. Winkler, *Überblick über die Herstellung von warmverformten Magnesium-Legierungen*. Es wird ein Überblick über die letzten Entwicklungen in der Herst. von warmverformten Mg-Legierungen gegeben. Es werden die Verff. für die Formgebung u. für die Herst. von Verb. zwischen Einzelteilen erörtert u. Angaben über die chem. Behandlung, den Anstrich, die maschinelle Bearbeitung, das Punktschweißen u. Nieten sowie über Gas- u. Lichtbogenschweißen gemacht. — Diskussion. (Trans. Amer. Soc. Metals 35. 225—83. 1945. Bay City, Mich., Dow Chemical Co.)

HOCHSTEIN. 6444

F. A. Fox, *Beitrag zum Einfluß von Thorium-Zusätzen zu Magnesium-Legierungen*. Bis zu ca. 1,2% Th kann leicht in Mg- u. Mg-Zn-Legierungen eingeführt werden. Die Th-Zusätze bewirken keine Kornverfeinerung wie Zr, sondern erhöhen das Auftreten der Korngrenzphase. Die Mg-Legierungen mit Th-Geh. haben geringe Festigkeit u. ergeben einen interkristallinen Bruch. Th legiert sich nicht mit Mg-Legierungen, die Al enthalten, sondern bildet unlösl. Al-Th-Verbindungen. Ebenso wie Zr u. Be neigt Th zu einer Entfernung oder Verringerung des Fe-Geh. u. vergrößert das Korn der Mg-Al-Legierungen; in beiden Fällen jedoch ist seine Wrkg. nicht so stark wie die der beiden anderen. Die bin. Mg-Th-Legierungen u. die Mg-Zn-Th-Legierungen sind techn. nicht nützlich. Die Möglichkeit der Verwendung von Th in anderen Kombinationen oder komplexeren Legierungen auf der Mg-Basis kann in Verb. mit einem härtenden u. kornver-

feinernden Element jedoch einige nützliche Eigg. erzeugen. (J. Inst. Metals 73. 223—28. Dez. 1946. Clifton Junction, Magnesium Elektron Ltd.) HOCHSTEIN. 6444

A. J. Murphy und R. J. M. Payne, Magnesium-Cer-Zirkon-Legierungen: Eigenschaften bei erhöhten Temperaturen. In Sand gegossene bin. Mg-Ce-Legierungen mit ca. 3% Ce (Mischmetall) besitzen gute Zugfestigkeit u. Dauerstandfestigkeit bei 200°. Sie sind nicht warmbrüchig u. neigen nicht zu starken Schrumpffehlern; auch lassen sie sich gut in Sandformen vergießen. Ihre mechan. Eigg. bei n. Temp. sind jedoch gering. Durch Zusatz von Zr werden Legierungen erhalten, die bei Raumtemp. Festigkeitseigg. aufweisen, welche sich mit denen von üblich vergossenen Elektronlegierungen A 8 u. AZ 91 vergleichen lassen, während ihre Dauerstandfestigkeit wesentlich höher liegt. Bei einer Prüftemp. von 200° ist die Dauerstandfestigkeit der Mg-Ce-Zr-Legierungen nur wenig schlechter als die der bekannten aushärtbaren Al-Legierungen. Durch Zusatz von Ca, Zn u. Ag wird die gute Warmfestigkeit der Mg-Ce-Legierungen nicht verringert. Eine aus einer Lösungs- u. Ausscheidungsbehandlung bestehende Warmbehandlung führt nur zu geringen Änderungen der mechan. Eigg. der Mg-Ce-Zr-Legierungen. Nachtrag über die Dauerstandfestigkeit. — Bestimmungsapparatur. Schrifttum. — Diskussion. (J. Inst. Metals 73. 105—27. Nov. 1946. 753—56. Aug. 1947. London, J. Stone and Co. Ltd.)

HOCHSTEIN. 6444

XIa. Farben. Anstriche. Lacke. Naturharze.

Mario Brambilla, Das Maisöl und seine Standölbildung. Im Gegensatz zu WILBORN erhielt Vf. nach 10std. Erhitzung auf 290—295° Öle von der Viscosität von nur 8 bis 15 Poises bei 20°. (Chim. Peintures 9. 207—11. Juli 1946.) WILBORN. 7096

Oliver Grummitt und Harold Fleming, Acetyliertes Ricinusöl. Herstellung und thermische Zersetzung. Ricinusöl (I) wird leicht u. quantitativ durch Essigsäureanhydrid acetyliert. Essigsäure (II) in Ggw. von p-Toluolsulfonsäure als Katalysator führt zur hydrolyt. Abspaltung der Glyceride, wenn nicht das Veresterungswasser sofort entfernt wird. Bei kontinuierlicher fraktionierter Dest. während der Veresterung kann I mit II acetyliert werden. Acetyliertes I zers. sich langsam bei 250° unter Bldg. von II u. einem Öl von größerer Ungesättigtheit als I. Die Zersetzungsgeschwindigkeit wurde bei 295, 300, 306, 312, 320, 330 u. 340° gemessen. Der Vorgang ist I. Ordnung mit einer Aktivierungsenergie von 44,5 kcal. Die therm. Polymerisat., die während der Rk. eintritt, kann durch hohe Temp. (320—340°) u. kurze Reaktionszeiten herabgesetzt werden. Das Prod. ist ein hellgelbes Öl, geeignet als trocknendes Öl in Schutzanstrichen. Ca. 30% Moll. enthalten ein Paar konjugierter Doppelbindungen. (Ind. Engng. Chem., ind. Edit. 37. 485—91. Mai 1945. Cleveland, Ohio, Western Reserve Univ.) GROH. 7096

Paul-J. Denis, Das Oiticicaöl. Zusammenfassende Wiedergabe bisher vorliegender Daten (Herkunft, Eigg., SZ., η_D , Gelatinierungszeit, Viscosität, Farbe, Zers.-Temp., Verkohung, Verschnittmöglichkeiten). (Chim. Peintures 9. 171—75. Juni 1946. 10. 50—52. Febr. 1947.) H. P. FIEDLER. 7096

W. J. Nijveld, Beitrag zur Kenntnis der Trocknung durch ultrarote Strahlen. Es werden verschied. pigmentierte Lacke auf Basis Holzöl-Kolophonium u. modifizierten Phthalsäureharzen bei der Trocknung im Ofen u. durch Ultrarot hinsichtlich der auftretenden Temp., der Ritzhärte u. des Glanzes verglichen (Tabellen). Es zeigen sich keine wesentlichen Unterschiede. Schwarzlacke (Asphalt-Leinöl) absorbieren die Ultrarotstrahlung in geringerem Maße als die pigmentierten, u. die auftretenden Temp. sind niedriger. Bei der durch chem. Rkk. hervorgerufenen Trocknung bewirkt das Ultrarot im Gegensatz zum UV keine Aktivierung der reagierenden, aber Temperaturerhöhung u. dadurch Vermehrung der aktiven Gruppen. (Chim. Peintures 8. 382—88. Dez. 1945.) DICKHAUT. 7106

Richard P. Carter, Entwicklung der Harzesterherstellung. (Vortrag.) Beschreibung von Hochtemp.-Reaktionsgefäßen zur Herst. von Harzestern, die unter den verschiedensten Bedingungen (Temp. bis zu 300°, Stärke der Durchmischung, unter Druck oder im Vakuum, mit schwerschmelzbaren bis zu leichtflüchtigen Reaktionskomponenten) für den Labor- oder halbtchn. Vers. u. für die Herst. im großen dienen können, so daß die Unters. der Reaktionsgeschwindigkeiten die Übertragung der Ergebnisse von kleineren auf größere Kapazitäten erleichtert. Das Beispiel der Entw. eines bestimmten Harzesters zeigt, wie die Wahl der richtigen Bedingungen zu gleicher Reaktionsgeschwindigkeit in jeder Entwicklungsstufe führt u. damit gleichbleibende Eigg. des Prod. garantiert. (Ind. Engng. Chem., ind. Edit. 37. 448—50. Mai 1945. Wilmington, Del., Hercules Powder Co.) METZNER. 7148

Bharat Bhushan, K. C. Gulati und M. L. Joshi, Untersuchungen über indisches Terpeninöl. 1. Mitt. Gewinnung von Terpinhydrat und Terpeneol. Verss. zur Gewinnung von Terpinhydrat durch Hydrolyse von Terpeninöl (*Pinus longifolia* u. *excelsa*) bzw. Pinen in Emulsionsphase unter Anwendung verschied. Emulgatoren u. H₂SO₄ wechselnder Kon-

zentration. Günstig erwies sich Tierleim u. Pflanzenschleim (gum chimba) als Emulgator. Dieser wurde in 80 g kochendem W. gelöst, 100 g Terpentinöl bei Zimmertemp. zugesetzt, unter Rühren in steigenden Portionen, dann 200 g verd. Mineralsäure zugegeben u. im Schüttelapp. behandelt, worauf filtriert u. Terpinhydrat (F. 118°) säurefrei u. mit ganz verd. Säure unter Rückfluß dehydratisiert wurde zu Terpeneol (Kp.₇₄₀ 205—220°). Die angewandte Säure konnte ständig weiter verwendet werden. Für Parfümierzwecke geeignetes Terpeneol soll noch etwas Terpinhydrat enthalten u. mit H₂SO₄ als Dehydrationsmittel dargestellt werden. (Ind. News Edit. J. Indian chem. Soc. 7. 62—64. 1944. Lahore, Forman Christian Coll., Techn. Chem. Labor.) SCHEIFELE. 7150

James Verghes, Bharat Bhushan, K. C. Gulati und M. L. Joshi, Untersuchungen über indisches Terpentinöl. 2. Mitt. Gewinnung von *p*-Cymol. (1. vgl. vorst. Ref.) Darst. von *p*-Cymol (I) aus ind. Terpentinöl (*P. longifolia*) durch Dehydrierung in Flüssigkeits- u. Dampfphase, wobei der Cyclobutanring zu monocycl. Terpen aufgespalten u. dieses weiter zu I dehydriert wird. Beim Arbeiten in Flüssigkeitsphase wurde α -Pinen (*P. excelsa*) mit alkoh. Lsgg. von Mineralsäuren u. K-Bisulfit in verschied. Konz. unter Rückfluß erhitzt. Maximale Ausbeute (14,7% theoret.) wurde mit 0,1n H₂SO₄ erzielt. Bei Behandlung in Dampfphase wurde Pinen durch elektr. beheiztes Pyrexglasrohr geleitet. Bei beiden Methoden ergab teilweise entwässert Gips als Katalysator die besten Werte. (Ind. News Edit. J. Indian chem. Soc. 7. 93—95. 1944.) SCHEIFELE. 7150

Bharat Bhushan, K. C. Gulati und M. L. Joshi, Untersuchungen über indisches Terpentinöl. Über Abfallterpentinöl. (Vgl. vorst. Ref.) Bei der Gewinnung von Terpinhydrat durch Behandeln von ind. Terpentinöl von *P. longifolia* Roxb. mit verd. H₂SO₄ fällt ein Öl an, das frei von Terpineol ist u. folgende Kennzahlen besitzt: D₂₅ 0,8710, n_D²⁵ 1,4728, JZ. (W₁₅) 166,9, SZ. 0,11, VZ. 2,50, Hydroxylzahl (ZEREVITINOFF) 1,543% (entsprechend 13,97% C₁₀H₁₇OH). Die 68% betragende Fraktion bis 170° ist ein geringwertiges Terpentinöl, die restliche Fraktion kann als Ersatz für Pineoil dienen. (Ind. News Edit. J. Indian chem. Soc. 8. 124. 1945.) SCHEIFELE. 7150

XII. Kautschuk. Guttapercha. Balata.

Michel Polonovski, Die Entstehung des Kautschuks in der Pflanze. 1. u. 2. Mitt. Von der Tatsache ausgehend, daß der Kautschuk-KW-stoff als polymeres Isopren (I) aufzufassen ist u. daß seine Molekülgröße der der Stärke vergleichbar ist, die ihrerseits nach herrschender Anschauung auf enzymat. Wege aus Glucose aufgebaut ist, wird die Möglichkeit erörtert, daß auch der Aufbau des Kautschukmoleküls in der Pflanze auf enzymat. Wege vor sich geht. Da zahlreiche natürliche pflanzliche u. tier. Stoffe (wie z. B. die Terpene u. Polyterpene) auch aus I-Resten aufgebaut sind, erhält diese Hypothese eine gewisse Wahrscheinlichkeit. Daß dennoch bislang kein freies I im pflanzlichen oder tier. Organismus nachgewiesen werden konnte, wird damit erklärt, daß die Reaktionsgeschwindigkeit der I-Bldg. klein, die der Polymerisation des I dagegen groß ist. — Es wird weiter die biol. Entstehung der Terpene in der Pflanze besprochen u. dann auf die Vorgänge beim Zapfen der Kautschukmilch eingegangen. Auf Grund einiger Veränderungen im Gefäßinhalt der kautschukhaltigen Pflanzen wird die Vermutung ausgesprochen, daß der Kautschuk-KW-stoff in der Nähe der Schnittstelle aus Reservestoffen wie der Stärke gebildet wird. Als Bildungsort wird das Protoplasma der Zellen angenommen. Hinsichtlich des biol. Zweckes des Kautschuks wird festgestellt, daß er niemals zurückgebildet wird u. daher keinen Reservestoff darstellt. Alle angestellten Betrachtungen sind nur Theorien, für die ein sicherer Beweis noch aussteht. — Zahlreiche Formelbilder. (Rev. gén. Caoutchouc 22. 133—37. Juli 1945—57. Aug. 1945.) OVERBECK. 7222

W. Kopaczewski, Die chemische Zusammensetzung des Latex von *Euphorbia resinifera*. Histor. Überblick über die Unters. an dem Handelsprod. *Euphorbiaharz* („résine d'euphorbe“) oder „*Phorbium*“, aus dem NEWBOLD u. SPRING neuerdings das *Euphol*, einen tetracycl. Diäthenalkohol C₃₀H₅₀O (F. 116°), nach Umkristallisation aus Methanol F. 102 bis 110°, nach Erhitzen bei 40° im Vakuum F. 105—107°, erhalten haben. Aus dem Latex erhielt Vf. mit KW-stoffen (Bzl. oder Ae.) 15% vermutlich Ceride oder Steride; 18% Trockenstoffe des Latex sind kalt in aliphat. Chlor-KW-stoffen u. CS₂ dispergierbar u. vermutlich Kautschuk; weiter werden geringe Mengen dialysierbarer Stoffe wie Zucker u. W.-lösl. Koll. wie Protide u. Pektine nachgewiesen. (Rev. gén. Caoutchouc 23. 345 bis 351. Dez. 1946.) PANKOW. 7222

Sam R. Hoover, Thomas J. Dietz, Joseph Naghski und Jonathan W. White jr., Kautschuk aus *Cryptostegia*-Blättern. Die Blätter von *Cryptostegia grandiflora* eignen sich bei einem Kautschuk(I)-Geh. von 2—7% notfalls zur I-Gewinnung. Dieser I besteht zu 85—90% aus Niederpolymeren aus den Chlorenchymzellen u. zu 10—15% aus Höher-

polymeren aus den Milchsaftegefäßen. Die Gewinnung dieses I erfolgt durch zweitägige anaerobe Fermentation mit Hilfe von *Clostridium roseum* bei 35—40° in Kombination mit chem. Extraktion oder durch alkal. Auflösung der Protoplasten u. Aufrahmen des I. Der I aus den Zellen ist ziemlich weich u. in Methyläthylketon lösl.; seine Mischungen erreichen eine Zugfestigkeit von 105—120 kg/cm² bei einer Bruchdehnung von 600 bis 700%. Der I aus den Milchgefäßen ist von besserer Qualität u. enthält alle in W. unlösl. Milchsaftebestandteile. Der Gesamt-I ist ziemlich weich u. klebrig; in einer Rußmischung erreichte er eine Zugfestigkeit von 170 kg/cm² bei einer Bruchdehnung von 500%. Die optimale Vulkanisationszeit ist 35 Min. bei 135°. Die Vulkanisationskurve ist flach u. zeigt bei Übervulkanisation keine Reversion. Der Blattkautschuk, mit GR-S im Verhältnis 20:80 gemischt, ergab in einer weichen Karkassenmischung die gleichen Werte wie eine reine GR-S-Mischung. (Ind. Engng. Chem., ind. Edit. 37. 803—09. Sept. 1945. Philadelphia.)

OVERBECK. 7222

Jean Moundlic, *Die chemischen Derivate des Kautschuks*. An Hand der zugehörigen Formelbilder werden die Deriv. des Kautschuks erläutert. Kautschuk (I) ergibt beim Hydrieren hauptsächlich gesätt. KW-stoffe, daneben ungesätt. u. arom. KW-stoffe. Von den Halogeniden ist der Chlorkautschuk am gebräuchlichsten, der bis zu 66% Cl enthält, der zu schwerbrennbaren Anstrichen u. für die I-Metallbindung Verwendung findet. Folien hieraus sind als Pliofilm bekannt. Ausgereckte Fäden führen den Namen Tensolite. Durch Einw. von O₂ auf I entstehen die *Rubbone*, die als Isolierlacke, Druckfarben u. Preßpulver dienen. Wichtig sind die Einwirkungsprodd. von H₂SO₄ oder Sulfonen auf I, die Cyclisierungsprodd. darstellen u. als Thermoprene bekannt sind u. beim Vulcalock-Verf. bei der Metallbindung Verwendung finden. Auch durch Einw. von Chlorzinnäure auf I entstehen Cyclisierungsprodd. mit den Handelsnamen *Pliolite*, *Plioform* u. *Pliowax* mit Eigg. ähnlich der Balata u. dem Hartkautschuk. Halogenide des P u. des B u. I-Kunstharzverb. befinden sich noch in der Entwicklung. (Rev. gén. Caoutchouc 22. 138—41. Juli 1945.)

OVERBECK. 7222

André Jarrijon und Pierre Louia, *Die Thermoplastizität des Thermoprens*. Ein Beitrag zum Studium der Kautschuk-Metall-Bindung. Ausgehend von der Tatsache, daß das unter dem Namen *Phenolac* oder *Thermopren* bekannte Umsetzungsprod. aus Naturkautschuk u. *Phenolsulfonsäure* (I) bei 70° die Fähigkeit der Bindung von Kautschuk an Metall verliert, wird über Verss. berichtet, diesen Fehler zu beheben. Der Zusatz von Maleinsäureanhydrid zum Kautschuk vor der Umsetzung mit I beseitigt zwar diesen Fehler, aber wegen des Fehlens eines geeigneten Lösungsm. für das erhaltene Prod. ist das Verf. prakt. nicht durchführbar. Auch ein Zusatz von Trioxymethylen zum Phenolac stößt auf prakt. Schwierigkeiten. Brauchbar erwies sich ein Zusatz von *Hexamethylenetetramin* bei einem Optimum von 8% auf Kautschuk. Störend wirken hierbei gewisse akt. Füllstoffe wie akt. Ruße (CK 4) u. Mg-Carbonat, günstig wirken Kaolin u. bes. Kreide, ohne daß eine Gesetzmäßigkeit erkennbar ist. (Rev. gén. Caoutchouc 22. 3—5. Jan. 1945.)

OVERBECK. 7222

Robert Delattre, *Die Herstellung einer wärmeempfindlichen Mischung aus Igetex SS*. Von *Igetex*, einer wss. Bunaemulsion, gibt es die Sorten *N*, *NN*, *S* u. *SS*, welche letztere sich für die Herst. von wärmeempfindlichen Mischungen eignet. Hierfür wird eine genaue Arbeitsvorschrift gegeben. Für die Erzeugnisse sind Wandstärken von 1,2 mm am günstigsten. Dickere Schichten trocknen schlechter aus, da sie im Gegensatz zu Koagulaten aus natürlicher Kautschukmilch keine Synärese zeigen. (Rev. gén. Caoutchouc 22. 43—44. Febr. 1945.)

OVERBECK. 7224

T. R. Dawson, R. C. W. Moakes und R. G. Newton, *Organische Füllstoffe als Kautschukersatz*. Zu den zahlreichen ungewöhnlichen organ. Zusätzen zu Kautschuk gehören Algenkautschuk, Haifischeier, Feigensaft, Tapioka u. Perlmoos, daneben verschied. aus Ölen gewonnene harzartige Präparate. Von den vielen vorgeschlagenen faserartigen Stoffen werden genannt: Gewebe- u. Faserabfälle u. -pulver, Linters, pulverisierte Wolle, Seide, Kunstseide, Papier, Strohpulver, Cocosabfälle, Alfagrassfasern, Holzmehl u. -späne, Sägemehl, Holzwole, Walnußschalenmehl, Cocosnußschalen, Baumwollsaatkapseln, Flachs-schäben, Korkstaub u. -grieß, verkohltes Torfmehl, Lederabfälle, -schnittel u. -mehl. Alle diese Stoffe stören leicht die Vulkanisation. Verkohltes Torfmehl ist ähnlich brauchbar wie Lampenruß. Die übrigen Faserstoffe eignen sich mehr oder weniger nur für unelast. Mischungen. KW-stoffe wurden vielfach als Kautschukstreckmittel vorgeschlagen, so z. B. Asphalt, Bitumen, Pech, Harze, Fichtenteer u. bes. die unter dem Namen *Naftolen* bekannten KW-stoffe aus dem Säureteer der Mineralölraffination. Es folgen experimentelle Angaben über den Mischvorgang u. die erzielbaren Ergebnisse. (Trans. Instn. Rubber Ind. 18. 286—306. April 1943.)

OVERBECK. 7226

Jean Le Bras und Patrice Compagnon, *Die Verbesserung der Beständigkeit des Kautschuks gegen Lösungsmittel*. 1. Mitt. *Die Entwicklung der Forschungen*. Unter Hinweis auf

den verminderten Gebrauchswert des Kautschuks wegen seiner geringen Beständigkeit gegen Lösungsm. werden die zur Behebung dieses Nachteils bislang angewendeten Verff. erörtert, so z. B. die Regulierung des S- u. Beschleunigerg. u. des Vulkanisationsgrades, die Auswahl der mineral. Füllstoffe, der Zusatz organ. Stoffe u. die Kombination mit künstlichen Kautschukarten. (Rev. gén. Caoutchouc 22. 25—28. Febr. 1945.)

OVERBECK. 7230

Fernand Chevassus, *Hartkautschuküberzüge aus Kautschukmilch*. Hartkautschuk eignet sich am besten für korrosionsfeste Überzüge auf den verschiedensten Metallen. Vorteilhaft ist hierbei die Verwendung von Kautschukmilch (I)-Mischungen, wobei bereits eine Schicht von 0,10—0,15 mm genügt. Es empfiehlt sich, zwei Schichten aufzutragen, von denen die erste zur besseren Haftung am Metall Eisenoxyd enthalten soll, u. die zweite eine höhere Füllstoffmenge wie Kaolin u. etwas Paraffin. Bei Verwendung von Vulkanisationsbeschleunigern (wie Piperidinpentamethylendithiocarbamat, Cyclohexyläthylamincyclohexyldithiocarbamat oder Tetramethylthiuramdisulfid) ist ein Zusatz von ZnO erforderlich, der aber für die Bindefestigkeit nachteilig ist u. auch die Korrosionsfestigkeit herabsetzt u. daher niedrig gehalten werden muß. Besser eignen sich Vulkacit CT oder Butyraldehydanilin (Accélérateur «VS» von St. Denis), die kein ZnO benötigen u. wasserlös. sind. Für die Herst. der Mischungen werden die für I üblichen Arbeitsweisen empfohlen u. näher beschrieben. Die Metallflächen müssen vorher entfettet u. gesandstrahlt werden. Die Anwendung von I-Mischungen ist bes. zweckmäßig bei der Bekleidung gekrümmter Oberflächen. (Rev. gén. Caoutchouc 22. 162—63. Aug. 1945.)

OVERBECK. 7230

Paul Cassagne, *Die Bestimmung des Kupfers im Rohkautschuk*. Nach der Meth. der BRITISH STANDARDS INSTITUTION wird der Cu-Geh. bestimmt, indem man die Asche mit HCl behandelt, mit Ammoniak fällt, das Filtrat zum Sieden erhitzt, auf ein bekanntes Vol. auffüllt u. nach Zusatz von *Na-Diäthylthiocarbamat* (I) colorimetriert. Der Ersatz des letzteren durch Rubeansäure brachte keine Verbesserung der Ungenauigkeiten dieses Verfahrens. Bessere Ergebnisse erhält man, indem man die Abtrennung der störenden Metalle durch 10%ig. ammoniakal. Lsg. von Na_2HPO_4 vornimmt, zum Sieden erhitzt, nachdem die Asche zur Ausfällung der Kieselsäure mit HCl behandelt wurde. Man filtriert u. wäscht dann mit $\frac{1}{3}$ ammoniakal. W., gibt das Filtrat in einen Dekantierkolben, gibt 1 ccm einer 1%ig. Lsg. von I hinzu, schüttelt, setzt 10 ccm Ae. zu u. schüttelt nochmals. Die Ae.-Schicht wird dann in einem NESSLER-Rohr colorimetriert. Statt des Ae. verwendet man, bes. in den Tropen, besser *Isoamylalkohol*. Dies Verf. ist sehr genau. Es wird eine genaue Arbeitsvorschrift gegeben. (Rev. gén. Caoutchouc 22. 93—95. Mai 1945. Inst. Français du Caoutchouc.)

OVERBECK. 7248

Yves Leclerc, *Die Prüfung der Ruße*. Die bekannten u. üblichen Prüfmeth. für die Ruße der Kautschukindustrie werden im einzelnen kurz durchgesprochen, u. zwar folgende Prüfungen: wahre D., scheinbare D., Feuchtigkeit, flüchtige Stoffe, Asche, Acetonextrakt, fester Kohlenstoff, Teilchengröße, Grit, Absorptionsvermögen, Färbekraft, Deckkraft, Farbton, p_H u. als wichtigste der prakt. Mischvers. mit allen üblichen Prüfungen der Vulkanisate. (Rev. gén. Caoutchouc 22. 18—20. Jan. 1945.)

OVERBECK. 7248

XV. Gärungsindustrie.

J. Bange und R. Lafont, *Untersuchung einiger tunesischer Hefen*. Mit Tabellen belegter Bericht über Gärverss. mit örtlichen Weinhefen, von denen eine weder Saccharose invertierte noch irgendeine Gärung hervorrief. (Arch. Inst. Pasteur Tunis 30. 270—78. Dez. 1941.)

SCHINDLER. 7506

H. Riffart und W. Diemair, *Beitrag zur Untersuchung von Brennwein (verstärktem Wein zur Herstellung von Weinbrand) unter Berücksichtigung der stufenphotometrischen Methode (Riffart u. Keller)*. a) Höhere Alkohole: 50 ml des 30 Vol-% A. enthaltenden Destillates von Brennwein (Lsg. A) werden mit 0,5 ml 30%ig. KOH u. 3,5 ml 5%ig. $AgNO_3$ -Lsg. 30 Min. unter Rückfluß im sd. Wasserbad gehalten. Danach wird abdest. u. das Destillat auf 50 ml aufgefüllt (Lsg. B). In 3 graduierte Reagensgläser gibt man je 15 ml H_2SO_4 (100 ml konz. H_2SO_4 , auf 150 ml mit W. verdünnt) u. 0,5 ml einer 1%ig. Lsg. von p-Oxybenzaldehyd in 30%ig. A. u. kühlt auf 20° ab. Zu Glas I gibt man 1 ml Lsg. B, zu Glas II 1 ml einer Vergleichslsg., die 2 g höhere Alkohole in 1 Liter abs. A. enthält, zu Glas III 1 ml 30%ig. A., mischt sofort durch u. erhitzt mit Steigrohr 5 Min. im sd. Wasserbad. Man läßt abkühlen u. mißt nach 30 Min. mit Filter S 57 im Stufenphotometer die Extinktion. Die Menge höherer Alkohole in ml, berechnet auf 1 Liter abs. A., errechnet sich nach der Formel $x = m_x \cdot c/m$, worin m_x = Extinktion der untersuchten Fl., $c = 2,0$, m = Extinktion der Vergleichslösung. b) Furfurol: 10 ml Lsg. A

werden mit 0,5 ml frisch dest. Anilin u. 2 ml Eisessig versetzt u. die nach 15 Min. entstandene Rotfärbung im Stufenphotometer gegen 30%ig. A. u. Eisessig mit Filter S 50 gemessen. Mit der erhaltenen Extinktion wird mit der vorst. Formel unter Verwendung einer von Vff. angegebenen Tabelle der Furfurolgeh. in mg pro Liter 30%ig. A. errechnet. (Z. Lebensmittel-Unters. u. -Forsch. **87**. 61—64. Jan./März 1944. Frankfurt/M., Univ., Inst. f. Nahrungsmittelchem.)
KRUSEN. 7536

Louis J. Sciarini und John C. Wirth, *Alkoholgewinnung aus Weizenhydrolysaten und Schlempe durch Hefe und Fusarien*. Weizenmaischen werden einer 1std. Druckhydrolyse mit ca. 0,3nHCl oder H₂SO₄ bei 80° unterworfen. Nach Neutralisation mit NaOH bzw. Ca(OH)₂ u. Filtration wird mit Hefe vergoren, wobei eine 84- bzw. 89%ig. Vergärung (bezogen auf die Abnahme an reduzierendem Zucker) stattfindet. Anschließend wird der A. abdest., der Rückstand wieder verd. u. einer Vergärung durch *Fusarium lini* unterworfen. Während im Falle des HCl-Hydrolysats keine weitere nennenswerte Vergärung (von Pentosen) stattfand, erhöhte sich beim H₂SO₄-Hydrolysat die A.-Ausbeute um 6—12% der bei der Hefegärung erhaltenen. Die Ursachen für die Unterlegenheit der HCl-Hydrolysate, die ursprünglich einen höheren Geh. an reduzierendem Zucker hatten als die H₂SO₄-Hydrolysate, liegen nicht klar. — Wurden Schlempen eines Industriebetriebs der Säurehydrolyse (2,5 Std. bei Siedetemp.) unterworfen, so gelang eine A.-Gärung nicht nur mit *Fusarium*, sondern auch mit Hefe. Die zusätzliche A.-Ausbeute lag bei Hefe (13%) sogar etwas höher als bei *Fusarium* (10%), wobei vom industriellen Standpunkt noch die verkürzte Dauer der Hefegärung (10—12 Std. gegen 7—9 Tage) in Betracht zu ziehen ist. (Cereal Chem. **22**. 11—21. Jan. 1945. New York, Fordham Univ., Dep. of Org. Chem.)
FRANKE. 7536

Piera Scaramella Petri, *Technische Verwertungsmöglichkeit der Schotenschalen für die Alkoholerzeugung*. Die bis zu 30% in der Trockensubstanz enthaltenen reduzierenden Zucker sind vergärb. Ausziehen u. Vergärung des Zuckers sind leicht durchführbar. Die extrahierten Schoten dienen als Futter. Der Zuckergeh. der getrockneten Schoten ändert sich nicht. (Ind. saccharif. ital. **36**. 88—93. Juli/Aug. 1943. Italien. Ges. für Zuckerind.)
FÖRSTER. 7536

G. Van den Eynde, *Über Brauermälzerei*. Vortrag über Probleme des Mälzens, Auswahl der Gerste u. ihr Verh. nach dem Mälzprozeß. Vf. verteidigt die Malzindustrie u. ist gegen ein Aufgehen in der Brauerei. (Fermentatio [Gand] **1946**. 116—23. Okt./Nov./Dez.)
GRAU. 7540

Alfred Torricelli, *Untersuchungsergebnisse von frischem Traubensaft aus dem Handel*. Untersuchungsstatistik. Ein durch Verdünnung aus Konzentrat hergestellter Most zeigt einen Geh. an nichtflüchtiger Säure wie n. Most. Die Gesamtweinsäure dagegen beträgt nur 0,7 g/Liter gegen einen Geh. in n. Most von durchschnittlich 4,1 g/Liter. (Mitt. Gebiete Lebensmittelunters. Hyg. [Bern] **37**. 97—101. 1946. Bern, Hygiène publique, Labor. du Service fédéral.)
FRESENIUS. 7552

K. Hennig, *Einige Fragen zur Bilanz der Stickstoffverbindungen im Most und Wein*. Es wird der Gesamt-N (I), der Eiweiß-N (II), der NH₃-N (III), der Phosphorwolframsäure-N (IV), der Aminosäure-N (V), der Humin-N (VI), der Amid-N (VII) u. der Rest-N (VIII) in einem 1942er Geisenheimer Rieslingmost zu verschied. Zeitpunkten während der Gärung festgestellt u. gefunden, daß I—VI während der Gärung stark absinken u. danach wieder langsam ansteigen. VII u. VIII bleiben unverändert. Tritt danach ein bakterieller Säureabbau ein, wird ein Teil von V verbraucht. Bei der Unters. alter Flaschenweine hat sich gezeigt, daß im allg. bei guten Jahrgängen ein geringer Geh. an I gefunden wird. Durch die Blauschönung wird I um 8,4—26,6 mg/Liter vermindert, II dagegen nur um 0,9—3,9 mg/Liter; auch III, IV u. V werden durch Adsorption am Blautrub vermindert. Etwa ebenso werden I u. II durch eine Gelatine-Tannin-Schönung vermindert. (Z. Lebensmittel-Unters. u. -Forsch. **87**. 40—48. Jan./März 1944. Geisenheim/Rh., Versuchs- u. Forschungsanstalt für Wein- u. Gartenbau, Inst. f. Biochemie u. Weinchemie.)
KIELHÖFER. 7554

F. Seiler, *Zusammensetzung von 1942er Naturweinen der Mosel und ihrer Nebenflüsse*. Es wird der Geh. an A., titrierbarer Säure, Extrakt, unvergorenem Zucker, Milchsäure, Weinsäure, Mineralstoffen von 128 Proben mitgeteilt. (Z. Lebensmittel-Unters. u. -Forsch. **87**. 52—59. Jan./März 1944. Trier, Chem. Untersuchungsamt.)
KIELHÖFER. 7554

F. Seiler, *Beziehungen zwischen Mostgewicht und Alkoholgehalt bei Naturweinen des Jahrganges 1942 der Mittelmosel, Saar und Ruwer*. Der A.-Geh. ist bis zu 5,8 g/Liter höher u. bis zu 6,9 g/Liter niedriger als das ursprüngliche Mostgewicht. (Z. Lebensmittel-Unters. u. -Forsch. **87**. 60—61. Jan./März 1944. Trier, Chem. Untersuchungsamt.)
KIELHÖFER. 7554

XVI. Nahrungs-, Genuß- und Futtermittel.

P. Balavoine, *Die Ersatzlebensmittel während des Krieges. Ihr Nährwert. Ersatzlebensmittel für Eipulver, Fett, Käse, Kakao u. Schokolade, Zuckerwaren, Marmeladen u. Brot-aufstriche werden besprochen.* (Mitt. Gebiete Lebensmittelunters. Hyg. [Bern] 37. 70—75. 1946. Genève.) FRESENIUS. 7654

E. Hoff-Jørgensen und V. Porsdal, *Die Wirkung eines Zusatzes von Calciumphosphat und Calciumcarbonat zu Weizenmehl.* Zusatz von 1% $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ zu Weizenmehl (80% Ausmahlung) ist ohne Einfl. auf die Backfähigkeit u. auf den Phyttingeh. des daraus gebackenen Brotes. Durch Zusatz von 0,5% CaCO_3 oder 1% CaHPO_4 zu Weizenmehl werden Geschmack, Aussehen u. Konsistenz der daraus hergestellten Speisen u. Backwaren nicht beeinflußt. (Akad. tekn. Vidensk., Beretn. 6. 59-61. 1946.) BECKMANN. 7674

R. E. Buck und H. H. Mottern, *Gewinnung von Apfelsirup mit Hilfe von Ionenaustauschverfahren.* Durch Beseitigung der meisten Äpfelsäure aus Apfelsaft mit Hilfe eines Anionenaustauschers vermeidet man den bitteren Nachgeschmack von äpfelsaurem Ca, das sich bei Gewinnung von Apfelsirup durch Behandlung des Rohsaftes mit Kalk bildet. Auch As_2O_3 läßt sich mit Anionenaustauschern aus der Asche entfernen. Pb wird durch die Kalkbehandlung ebenfalls fast vollständig entfernt. 3 verschied. Verff. werden erprobt. Die einfachste Behandlung erfolgt durch Anwendung eines einzigen Anionenaustauschers, wobei 80—90% der Säure entfernt werden u. ein schmackhafter Sirup mit einem geringen, von der Süßigkeit abweichenden Geschmack erhalten wird. Gleichzeitig wird eine beträchtliche Menge As_2O_3 entfernt. Eine vollständigere Beseitigung erzielt man durch Anwendung einer 2stufigen (Kationen-, Anionen-) oder einer 3stufigen (Anionen-, Kationen-, Anionen-Austauscher-) Behandlung. Letztere beseitigt 96% des As_2O_3 -Gehaltes. (Ind. Engng. Chem., ind. Edit. 37. 635—39. Juli 1945. Philadelphia, Pa., U. S. Dep. of Agric., Eastern Regional Res. Labor.) WESLY. 7706

H. Hadorn, *Die Entsäuerung und Entsalzung von Obstsaften und Konzentraten mit Kunstharz-Austauschern (Wofatit).* Apfelsaft kann mit Wofatit M (Anionenaustauscher) entsäuert u. mit Wofatit KS (Kationenaustauscher) entsalzt werden. Wird der entsalzte Saft anschließend noch entsäuert, dann erhält man eine rein süß schmeckende Fl., die sich nach Konzentrierung kaum von einem Invertzuckersirup (im Geschmack) unterscheidet. (Mitt. Gebiete Lebensmittelunters. Hyg. [Bern] 37. 114—23. 1946. Bern, Eidg. Gesundheitsamt.) FRESENIUS. 7706

Frank Wokes und Joan G. Organ, *Die Haltbarkeit von Vitamin C in Sirup von schwarzen Johannisbeeren.* Ausführliche Wiedergabe der C. 1945. I. 1312 referierten Arbeit. (Quart. J. Pharm. Pharmacol. 17. 188—96. Juli/Sept. 1944.) HOTZEL. 7706

H. Hadorn, *Welche Faktoren beeinflussen die Zusammensetzung von Kernobstsaften?* Die von der Obstsorte, den Wachstumsbedingungen u. der Art der Herst. abhängige Qualität von Obstsaften wird besprochen. (Mitt. Gebiete Lebensmittelunters. Hyg. [Bern] 37. 124—35. 1946. Bern, Eidg. Gesundheitsamt.) FRESENIUS. 7706

Adolf Wenusch, *Vorversuche zur Isolierung der beim bakteriellen Abbau des Nicotins entstehenden Bruchstücke.* In Anlehnung an frühere Verss. (C. 1943. I. 1833) werden Lsgg. von Nicotin in Leitungs-W. mit H_3PO_4 auf p_H 6 eingestellt, mit einer über Tabaksamen gestandenen Nicotinphosphat-Lsg. geimpft u. 3 Monate im offenen Gefäß bei Zimmertemp. aufbewahrt. Danach tritt mit Pikrinsäure keine Fällung mehr ein, wohl aber mit Phosphorwolframsäure. Aus dem Verdampfungsrückstand der Lsgg. wird durch wiederholtes Lösen in wenig W. u. Fällen mit A. ein nicht hygroskop. Pulver erhalten, welches ein krist. Pikrolonat, F. ab 260°, bildet; die alkohollösl. Fraktion liefert mit Pikrinsäure ein krist. Pikrat, F. 114° (FF. im Mikro-F.-Apparat). (Z. Lebensmittel-Unters. u. -Forsch. 86. 251—53. Sept.-Okt. 1943.) BOIT. 7734

W. Ritter, *Der Wassergehalt der Butter.* Die Schwierigkeiten der W.-Best. in Butter u. der Zusammenhang zwischen Wassergeh. u. Haltbarkeit bzw. Ausbeute werden besprochen. (Mitt. Gebiete Lebensmittelunters. Hyg. [Bern] 37. 25—35. 1946. Liebfeld.) FRESENIUS. 7758

C. R. Barnicoat und L. S. Palmer, *Eine Untersuchung der Chemie der beginnenden Oxydationsfehler bei Butter.* Auf Grund ihrer ausführlichen Unterss. kommen Vff. zu der Schlussfolgerung, daß Oxydationsfehler von Butter ihren Ursprung meist schon in dem zur Butterherst. dienenden Rahm haben. Unter dem katalyt. Einfl. von Spuren von Cu^{++} u. Fe^{++} findet Oxydation der die Fetttropfchen umgebenden sogenannten „Lecithoproteinmembranen“ statt, von wo aus sich die Oxydation der Fettsäuren im Fetttropfchen ausbreitet. Es konnte weiterhin festgestellt werden, daß die Bestandteile des in Butter befindlichen Milchplasmas antioxydative Eigg. besitzen. Gelegentlich kann auch ein anfänglicher Oxydationsfehler nach längerer Lagerungszeit fast völlig verschwinden. — 38 Literaturangaben. (Univ. Minnesota, agric. Exp. Stat., techn. Bull. 134. 3—63. April 1939. Minnesota, Univ., Agric. Exp. Stat., Div. of Agric. Biochem.) KRUSEN. 7758

W. A. Stewart, *Grünweiden*. 5. Mitt. *Graserhaltung*. Sammelbericht über die beste Verwertung von Weidepflanzen als Heu, Süßsilage u. durch künstliche Trocknung im Vgl. zur Beweidung. (Agriculture [London] 51. 450—54. Jan. 1945.) GRIMME. 7782

G. Zimmermann, *Die Eignung von Infrarot für die Trocknung von Futter- und Nahrungsmitteln*. Überblick u. Mitt. der Ergebnisse von Trocknungsverss. bei Gras, verglichen mit der Heißluftumwälzung. Bei der Infrarottrocknung werden 11—16% mehr W. entfernt. Die Verdauulichkeit des Proteins wird nicht ungünstig beeinflusst. — 30 Literaturangaben. (Mitt. Gebiete Lebensmittelunters. Hyg. [Bern] 37. 35—57. 1946. Zürich, ETH, Inst. für Haustierernährung.) FRESENIUS. 7782

T. A. Oxley und F. Y. Henderson, *Die Eigenschaften von in Mengen gelagertem Getreide*. 1. Mitt. *Instrumente für Messungen in Getreide bei Massenlagerung*. App. (Abb.) mit Angaben zur Best. der Temp., zur Feuchtigkeitsbest., zur Best. der CO₂-Konz. u. zur Probenahme (Abb.). (J. Soc. chem. Ind., Trans. and Commun. 63. 48—51. Febr. 1944. Slough, Biol. Field Station, Pest Infestation Labor. Biol.) LIEBNER. 7796

F. Y. Henderson und T. A. Oxley, *Die Eigenschaften von in Mengen gelagertem Getreide*. 2. Mitt. *Der Diffusionskoeffizient von Kohlendioxyd im Weizen*. (1. vgl. vorst. Ref.) Beschreibung u. App. (Abb.) zur Best. des CO₂ bei Raumtemp. in Konz. von 0,4 bis 3,9 Vol.-%. (J. Soc. chem. Ind., Trans. and Commun. 63. 52—53. Febr. 1944.) LIEBNER. 7796

T. A. Oxley, *Die Eigenschaften von in Mengen gelagertem Getreide*. 3. Mitt. *Die Wärmeleitfähigkeit von Weizen, Mais und Hafer*. (2. vgl. vorst. Ref.) App. (Abb.) u. Angaben zur Best. der Wärmeleitfähigkeit in verschied. Manitobaweizenposten, in engl. Weizen u. Hafer sowie in gelbem Mais. (J. Soc. chem. Ind., Trans. and Commun. 63. 53—55. Febr. 1944.) LIEBNER. 7796

L. G. Groves und J. King, *Feuchtigkeitsbestimmung von Getreide durch Messung der spezifischen Leitfähigkeit*. An Hand instruktiver Bilder wird ein prakt. App. zur Messung der spezif. Leitfähigkeit von Getreide beschrieben, sowie seine Anwendung zur Best. des Wassergeh. unter Benützung relativ kleiner Proben. (J. Soc. chem. Ind., Trans. and Commun. 65. 320—24. Okt. 1946.) GRIMME. 7796

Th. von Fellenberg, *Untersuchungen über den Ausmahlungsgrad von Mehlen*. Mit der Phloroglucin-HCl-Rk. kann der Geh. eines Mehls an verholzter Faser nur roh geschätzt werden. Die Kleierohfaser läßt sich bestimmen u. der Kleiegeh. daraus berechnen, wenigstens bei dunkleren Mehlen. Die Best. der Rohfaser nach BELLUCCI, der Asche, Alkalität der Asche u. der H₂PO₄ kann die Beurteilung des Ausmahlungsgrads unterstützen. Das Verf. des Vf. zur Stärkebest. wird modifiziert, Methoden zur Best. von Pentosan, Roggen-gummi u. Trifruktosan werden angegeben. (Mitt. Gebiete Lebensmittelunters. Hyg. [Bern] 37. 147—70. 1946. Eidg. Gesundheitsamt.) FRESENIUS. 7798

Hans Friß, *Über eine neue kristallographische Methode zum Nachweis von Veränderungen in konservierten pflanzlichen Lebensmitteln*. Durch die von E. PFEIFFER angegebene kristallograph. Meth. wurden für verschied. Früchte artspezif. neue charakterist. Mikroformen aufgefunden, die Veränderungen dieser Früchte durch Erhitzen, Gefrieren, Trocknen u. Chemikalien durch verschied. typ. Kristallisationsformenänderung aufzeigen. Im allg. wurden 10 cem 5%ig. Kupferchloridlsg. mit (zumeist) 1 cem des aus 20 g Frucht u. 20 cem H₂O gewonnenen Extraktes gemischt u. diese Mischung auf ebenen Glasplatten bei ca. 30° u. unter 60% Luftfeuchtigkeit zum Kristallisieren gebracht. — 24 Abb. u. 11 Literaturhinweise. (Z. Lebensmittel-Unters. u. -Forsch. 87. 19—26. Jan./März 1944. Karlsruhe, Reichsforschungsanstalt für Lebensmittelfrischhaltung.) LIEBNER. 7808

W. Weinmann und L. Walther, *Zur Bestimmung der gesamten schwefeligen Säure in Süßmosten*. Von den bisherigen Methoden zur Best. des Gesamt-SO₂ im Süßmost erwies sich die Dest. mit nachfolgender maßanalyt. Best. des SO₂ als am vorteilhaftesten. Durch Oxydation während der Dest. können erhebliche Verluste eintreten. Diese werden dadurch vermieden, daß der zu untersuchende Most in einem Tropftrichter dem sd. Inhalt des Destillationskolbens zutropft. Die ermittelten Werte stimmen mit denen der Meth. von ROTHENFUSSER überein, wenn auch hierbei der Most während der Dest. zutropft. (Z. Lebensmittel-Unters. u. -Forsch. 87. 49—52. Jan./März 1944. Geisenheim/Rh., Versuchs- u. Forschungsanstalt für Wein- u. Gartenbau, Inst. f. Gärungs- u. Fruchteverwertung.) KIELHÖFER. 7818

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

Erich Boehm und Reginald Williams, *Eine Untersuchung über die hemmende Wirkung von Propylgallat (Trioxylbenzoesäure-n-propylester) und gewissen anderen dreiwertigen Phenolen auf die Autoxydation tierischer und pflanzlicher Öle*. Als wirksamstes Antoxydant erwies sich Pyrogallol, das aber wegen seiner tox. Eigg. für viele Zwecke nicht ver-

wendet werden kann. Fast die gleiche Schutzwirkg. wird mit Gallussäure-n-propylester erreicht, der nach den pharmakolog. Verff. als unschädlich anzusehen ist. Benötigt werden 0,05%. (Quart. J. Pharmac. Pharmacol. 16. 232—43. Juli/Sept. 1943. Nipa Laboratories Ltd.) HOTZEL. 7878

W. Awe und W. Bathe, *Über die Jodzahl des Klatschmohnöls*. Das Öl aus nicht ganz reifen Klatschmohnsamen (*Papaver rhoeas*) weist eine JZ. von 131—135 auf, was zwar im Einklang mit Literaturwerten, nicht aber mit Angaben von IWANOW (Beihefte Botan. Zentralblatt 32. Abt. I. [1915.] 66) ist, der eine JZ. von 176 angibt. Diskussion über die möglichen Ursachen der Abweichung, wobei klimat. Einfl. wahrscheinlich gemacht werden. (Fette u. Seifen 51. 431—32. Nov./Dez. 1944.) GRAU. 7894

T. W. Brandon, *Wiedergewinnung von Fett aus Abwasserschläm*. In Vorklärbecken abgeschiedene Schwimmstoffe enthielten 52,4—77,8, Klärschlamm 13,3—18,4% durch Leichtpetroleum (Kp. 100—120°) extrahierbare Stoffe in der Trockensubstanz. Auf Schlamm-trockenbeeten geht der Fettgeh. von anfänglich ca. 23% nach 1 Woche auf 15, nach 5 Wochen auf unter 10% zurück. Das extrahierte Fett ist mit 5,6—57,3% Unverseifbarem von relativ geringem Wert. (J. Soc. chem. Ind., Trans. and Commun. 63. 185—86. Juni 1944. Watford, Herts. Water Pollution Res. Board.) MANZ. 7904

Sachindra Nath Basu, *Beobachtungen bei der Spaltung von Fetten und Ölen durch Lipase und Twitchell-Reagens*. Die Lipase (I) wurde hergestellt aus ungekeimter Ricinus-saat. Als Aktivator dienten 0,2% MnSO₄ (II). Hydrolysiert wurde Cocosnußöl (III) im Gemisch mit 50% W. u. 10% I-Emulsion. Nach 240 Std. war der Höchstwert der Hydrolyse erreicht (50,8%). Wurden die geringen Mengen freier Fettsäure in III neutralisiert, fand nach 48 Std. noch keine Hydrolyse statt. Die beste Wirksamkeit von I wurde bei p_H 5 festgestellt. Die Verss. mit gewaschenem u. ziemlich reinem TWITCHELL-Reagens (IV) wurden mit Talg (V) durchgeführt. V wurde erst mit 1,5%ig. H₂SO₄ u. Dampf behandelt. Zum reinen, abgetrennten V wurden etwas W., 1% IV u. 0,4% konz. H₂SO₄ gegeben, das Gemisch mit Wasserdampf behandelt u. die Hydrolyse verfolgt. Nach 15 Std. waren 90% V hydrolysiert. Ohne Säure fand keine Hydrolyse statt. Verwendung von Naphthalin als Ausgangsprod. für IV an Stelle von Bzl. ergab erhöhte Wirksamkeit. Entfernung des Glycerins aus der Rk.-M. zu einem Zeitpunkt, wo die Rk. langsam wurde, ergab erneutes Ansteigen der Reaktionsgeschwindigkeit. Größere Mengen IV verursachen keine bemerkenswerte Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit. (Ind. News Edit. J. Indian chem. Soc. 4. 113—19. 1941. Calcutta, Univ. Coll. of Sci. and Technol., Dep. of Applied Chem.) BOYE. 7906

Ch. Meurice, *Die künstlichen Seifen und das Problem des Waschens*. Theoret. Einführung in die Begriffe Oberflächenspannung u. Elektrophorese im Zusammenhang mit der Chemie der Seifen u. synthet. Reinigungsmittel; Prüfung von 24 verschied. Waschpulvern auf ihre Eignung. (Ing. Chimiste [Bruxelles] 27. (31). 114—29. Juli/Aug. 1943.) GRAU. 7912

Otto Hromatka, *Über enzymatische Wäsche-Einweichmittel*. Die Verwendung der proteolyt., fett- u. kohlenhydratspaltenden Fermente der Pankreasdrüse werden zur Vorreinigung beschmutzter Wäsche verwendet. Vf. berichtet über die Erfassung des Pankreasdrüsen, die für die Insulingewinnung ausfallen. (Mitt. chem. Forsch.-Inst. Ind. Österreichs 1. 36—37. Dez. 1946. Strobl.) GRAU. 7912

A. Van den Hende, *Möglichkeiten der Raman-Spektrographie auf dem Gebiet der Analyse von Fetten*. Um die Anwendungsmöglichkeiten der RAMAN-Spektrographie für die Analyse von Fetten zu untersuchen, werden die schon bekannten Spektren aller Fettsäuren bis C₁₇H₃₅COOH einander gegenübergestellt, außerdem die von den Äthylestern der Palmitin- u. Stearinsäure miteinander verglichen u. schließlich die Spektren von Glycerin, Glycerintriacetat u. Glycerintri-n-butyrat neu mitgeteilt. Aus den Ergebnissen wird der Schluß gezogen, daß die Spektren der höheren gesätt. Fettsäuren, ihrer Äthylester u. ihrer Triglyceride sich nur wenig unterscheiden, so daß sie für analyt. Zwecke nicht geeignet sind. Es wird auf die Möglichkeit des Nachw. von ungesätt. Fettsäuren hingewiesen. (Meded. vlaamsche chem. Vereen. 6. Nr. 4, Acta chem. 1. 58—64. 15/4. 1944. Gent, Univ., Labor. de Chim. Générale.) GOUBEAU. 7932

Richard Rosenbusch und Ronald Parker, *Schnellbestimmung der Jodzahl von Ricinusöl*. Die Schnellmeth. zur Best. der JZ. nach HANUS wurde modifiziert, so daß sie auf Ricinusöl (I) anwendbar ist. Zu 10 cm³ Lsg. von 0,307 g I in CCl₄ 23 cm³ HANUS-Lsg. (ca. 100% J₂-Überschuß) u. anschließend sofort 2 cm³ 2,5 Vol.-%ig. Hg (II)-Acetatlg. geben, nach 3—10 Min. Absorptionsdauer (Temp. 21—24°) mit Thioisulfat titrieren. Die derart erhaltenen Werte stimmen innerhalb des experimentellen Fehlers (< 0,25 Einh.) mit den nach der Standardmeth. von HANUS ermittelten überein. (J. Soc. chem. Ind., Trans. and Commun. 64. 211—12. Juli 1945. Manchester, Victor Wolf, Ltd.) K. MAIER. 7932

Erich Tschirch, *Über die qualitative Prüfung von Speiseölen auf Trikresylphosphat*. Gegenüber dem von C. A. MITCHELL (Analyst 63. [1938.] 813) angegebenen Nachweisverf. für o-Trikresylphosphat (I) verbesserte Arbeitsweise, beruhend auf der Bldg. eines roten Azofarbstoffes mit diazotiertem p-Nitroanilin. Man mischt frisch 10 ccm der Lsg. I (0,1 g p-Nitranilin + 5 ccm HCl [25%ig] + 95 ccm W.) mit 1 ccm der Lsg. II (5%ig. wss. Lsg. von NaNO₂), nach Entfärbung ist das Reagens verwendungsbereit. 2—3 ccm davon gibt man zur verseiften Fettlg. (5 Tropfen Öl + 10 Tropfen A. + 0,1—0,2 g KOH, verseifen, Zugabe von 5 ccm W., klare Lösung). Rotfärbung zeigt I an. 0,01% davon mit Sicherheit erfäßbar. (Chemiker-Ztg. 68. 125. 12/7. 1944. Falkensee-Finkenkrug.) TÄUFEL. 7932

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

—, *Schutz von Grubenholz. Verwendung von Dinitrophenol*. Die Imprägnierung von Grubenholz erfolgt in England hauptsächlich mit *Triolith*, einem Gemisch von 55% NaF, 35% Na₂Cr₂O₇ u. 10% Dinitrophenol. Das letztere ist der wirksamste Bestandteil. Leider ist es physiol. nicht ungefährlich u. erzeugt leicht Dermatitis. (Chem. Age 51. 153. 12/8. 1944.) GRIMME. 7952

F. L. Allen und E. A. Rudge, *Die Zersetzung der Cellulose durch gewisse Metallsalze*. E. A. RUDGE hat festgestellt, daß durch Pilze zerstörtes Holz hohen Aschegeh. hat u. bes. viel Ca⁺⁺ enthält. Vff. nehmen an, daß der Abbau der Cellulose durch wiederholtes Befeuchten u. Trocknen [mit z. B. Ca(HCO₃)₂-Lsg.] gefördert wird, u. haben hierüber Verss. an Sulfitzellstoff u. gereinigter Baumwolle ausgeführt. Die Bestimmungen der chem. Daten u. der Viscosität zeigen beginnenden Abbau durch Oxydation. (J. Soc. chem. Ind., Trans. and Commun. 64. 332—34. Dez. 1945. West Ham Municipal Coll.) BORCHERS. 7954

M. Goswami und P. K. Choudhury, *Untersuchungen über Celluloseacetat*. I. Mitt. Kurze Geschichte der Triacetate (I) u. Diacetate (II). Verbesserung der Herst. durch neue Katalysatoren, ausgehend von unbehandelter u. vorbehandelter Cellulose. Herst. von I u. II verschied. Löslichkeiten. II bestehen nach heutiger Anschauung wahrscheinlich aus 88—92,5% I u. 7,5—12% Cellulose. Für I u. II kennt man eine Reihe von Lösungsmitteln. Vff. führen Verss. durch, um die Meth. von MILES (E. P. 1930 [1905]) zu verbessern. Sie wenden POCl₃ an, das bei der Acetylierung naszierendes HCl abspaltet. Sie arbeiten ohne Druck bei 58—65°, bei geringem Druck u. 99° sowie bei höherem Druck im Autoklaven bei 120—134°. Katalysator: 1,7—16,8%, Zeit: 1 $\frac{1}{4}$ —20 Stunden. Hohe Temp. (über 120°) bauen die Cellulose ab. Am besten arbeitet man bei niedriger Temp. u. mit kurzer Reaktionsdauer. (Ind. News Edit. J. Indian chem. Soc. 9. 114—23. 1946. Calcutta, Univ. Coll. of Sci. and Technol.) FRIEDEMANN. 7970

E. L. Hill, *Merantiholz aus Malaya als Quelle für Papierzellstoff*. Untersucht wurden junge Hölzer von *Shorea leprosula*, *Sh. acuminata*, *Sh. parvifolia* u. *Sh. bracteolata*. Die Hölzer hatten 50—55,2% Cellulose u. 0,4—0,5% Asche, Faserlänge 0,9—1,0 mm, Breite 0,023—0,031 mm. Der Aufschluß wurde nach dem NaOH-Verf. durchgeführt (Temp. 155 bis 180°, Kochdauer 5—7 Std., NaOH 4—6%). Die KMnO₄-Zahl der ungebleichten Stoffe war 13,2—23,0. Es zeigte sich, daß aus Merantiholz mit befriedigender Ausbeute ziemlich gut bleichbare Stoffe gekocht werden können, deren Festigkeit u. Undurchsichtigkeit aber höheren Ansprüchen nicht genügt. Mittlere Druck- u. Schreibpapiere, sowie Kraftstoffe geringerer Festigkeit können aus den Hölzern hergestellt werden, doch dürfte Merantiholz weniger wirtschaftlich sein als andere malayische Holzarten. (Bull. Imp. Inst. 43. 265—74. Okt./Dez. 1945. London, Imperial Inst.) FRIEDEMANN. 7974

J. R. Furlong und H. E. Coomber, *Vossia cuspidata-Gras aus Nigeria zur Papierherstellung*. Das an Flußufern in Nigeria wachsende Gras *Vossia cuspidata* Griff. gibt nach Laborverss. mit dem Natron-Soda-Verf. 33,3% kurzfasrigen, bleichfähigen Zellstoff geringer Festigkeit, der nur als Zusatz zu Druck- u. Schreibpapieren brauchbar ist. (Bull. Imp. Inst. 42. 149—53. Juli/Sept. 1944.) BORCHERS. 7974

Charles G. Weber und Merle B. Shaw, *Die versuchsweise Herstellung von Papier für Kriegsländkarton*. Die besten Ergebnisse wurden bei Verwendung von 100% stark gebleichtem Sulfatzellstoff unter Zusatz von Melamin-Formaldehyd-Harz zur Verbesserung der Naßfestigkeit erzielt. Dem Stoff wurde ferner noch TiO₂ zugefügt. Zur Erreichung der maximalen Faserfestigkeit hat sich eine genaue Überwachung der Arbeitsweise des Holländers als notwendig erwiesen. Die hergestellten Papiere besitzen eine sehr große Naßfestigkeit u. Weichheit, sind sehr widerstandsfähig gegenüber dauernder Beanspruchung u. opak. (J. Res. nat. Bur. Standards 37. 325—30. Dez. 1946.) P. ECKERT. 7984

Frederick T. Carson und Merle B. Shaw, *Die Verschleiß-Qualität von versuchsmäßig hergestelltem Papier für Wertpapiere*. In der Versuchsanlage des National Bureau of Standards wurden 14 Arten hochwertiger Papiers hergestellt, die sich in der Faserzusammensetzung voneinander unterschieden. Innerhalb der einzelnen Arten unterschieden sich

die Papiere in der Holländerbehandlung des Stoffs, in der Oberflächenbehandlung sowie in der Zufügung oder Weglassung von Melaminharzen. Von den verschied. untersuchten Faserarten ist eine Mischung von Baumwolle mit Caroa den charakterist. Eigg. des Leinenpapiers am nächsten gekommen. Die Verwendung von hochwertigem Holz Zellstoff für die Wertpapierherst. hat sich nicht als sehr vorteilhaft erwiesen. Melaminharz verbessert die Falzbeständigkeit, die Zerreiß- u. Berstdruckfestigkeit, die Abreibebeständigkeit sowie vor allem die Naßfestigkeit. Jedoch neigt das Papier dadurch etwas leichter zum Reißen. (J. Res. nat. Bur. Standards 36. 249—68. März 1946.) P. ECKERT. 7986

XVIII b. Textilfasern.

W. M. Trowell, *Neue harzartige Vorkondensate für die Ausrüstung*. Beschrieben werden die Vorteile, die sich bei der Verwendung von Harzvorkondensaten zum Ausrüsten von Textilien ergeben. Genauere Angaben über die Harzart finden sich nicht. Durch die Behandlung läßt sich eine fülligere u. griffigere Ware erzielen, auch die technolog. Eigg., die Beständigkeit sowie der Ausrüstungseffekt werden verbessert. (Silk J. Rayon Wld. 17. Nr. 195. 27—31. Aug. 1940.) P. ECKERT. 8032

M. S. J. Twiselton, *Einfluß von Leinsamenöl auf Baumwoll-Segetuch und seine Beziehung zur Verarbeitung und Haltbarkeit von Eisenbahnwagen-Planen*. Wagenplanen für die Eisenbahn müssen völlig wasserfest, unempfindlich gegen Sonne, widerstandsfähig u. reißeft sein. Statt der früheren Kombination von Flachs u. Hanf nimmt man heute Baumwollstoff, der mit Leinöl u. einem fäulniswidrigen Mittel imprägniert ist. Die Imprägnierung soll die Festigkeit der Baumwolle möglichst wenig schwächen. Es fand sich, daß *Shirlan NA* (I; Na-Salz des Salicylanilids) u. *Bauxit/Leinöl* am besten sind. Die Prüfung des Baumwollstoffs erfolgte physikal. durch Reißen auf der Reißmaschine u. chem. durch Best. der Viscosität in CuO-NH_3 . Vor dieser Prüfung muß die Imprägnierung entfernt werden. Diese Verss. zeigten, daß I weitaus am besten ist u. daß Trocknen bei hohen Temp. schädlich ist. Auch die Reißproben ergaben die Überlegenheit von I über Imprägnierung mit mineral. Khaki. Der Grund für die Faserschwächung ist die Entstehung von H_2O_2 . Die metallhaltigen Imprägnierungsmittel (Cu-Naphtenat u. Cr-haltiges Khaki) wirken katalyt., I nicht. Im ganzen erscheint Imprägnierung mit *Leinöl-Bauxit* u. I als die beste Imprägnierung. (J. Soc. chem. Ind., Trans. and Commun. 63. 220—23. Juli 1944.) FRIEDEMANN. 8044

D. A. Clibbens, *Eine vergleichende Untersuchung einiger Eigenschaften von Kapok*. Überblick über Vork., physikal. u. chem. Eigg. von Kapok (I), den inneren Haaren der Fruchtkapseln des westafrikan. Baumwoll- u. des ind. Seidenwollbaumes. Die Fasern sind fast ausschließlich einzellig, verholzt u. sehr dünn, daher wenig reißeft, Länge 1—3 cm, Breite 20—40 μ . Infolge zahlreicher Luft einschlüsse sind die Fasern sehr leicht. Die I-Cellulose setzt sich aus Hexosen u. ca. 30% Pentosen, die miteinander chem. verknüpft sind, zusammen. I ist in Kupferoxydammoniak unlösl. u. quillt nur geringfügig (10%) in Wasser. Durch eine Behandlung in 20%ig. Sodalg. unter Druck wird die I-Cellulose in Kupferoxydammoniak völlig lösl. im Gegensatz zu den anderen reinen Cellulosefasern wie Baumwolle. Dieser grundsätzliche Unterschied wird durch einen völligen Zerfall der I-Faser hervorgerufen, der auf eine Spaltung der Bindungen zwischen Hexosen u. Pentosen zurückgeführt wird. Gegenüber Mikroorganismen ist I der Baumwolle ähnlich, ebenso bei Behandlung mit Wasser. Weiter wird der Einfl. der Feuchtigkeit, Temp. u. Vorgesichte auf das mittlere spezif. Vol. u. den Auftrieb ausführlich untersucht, wobei die Best. des Auftriebs beschrieben wird. (Bull. Imp. Inst. 43. 180—209. Juli/Sept. 1945. Manchester, Shirley Inst., British Cotton Industry Res. Assoc.) H. G. FRÖHLICH. 8046

K. Banerjee und Ajit Kumar Ray, *Die Struktur der Jute faser nach der X-Strahlen-Diffraktionsmethode*. Vff. haben verschied. Jutesorten der röntgenolog. Unters. nach MEYER u. MARK (1928/29) unterworfen. Es sollte vor allem festgestellt werden, ob das in der Jute enthaltene Lignin mit der Cellulose chem. verbunden ist oder das Cellulosegitter irgendwie beeinflußt, zweitens, ob die Jute cellulose der von Ramie, Hanf oder Baumwolle ähnlich ist, u. drittens, ob die Micellargrößen in Beziehung zu den Eigg. der Faser stehen. Es fand sich, daß das Lignin nicht in die Micellen eintritt u. daß die Jute cellulose in der Micellenstruktur mit der von Ramie übereinstimmt. Die Größe der Jute micellen war bedeutend geringer als die von Ramie micellen. (Proc. nat. Inst. Sci. India 7. 377—82. 22/12. 1941. Dacca Univ.) FRIEDEMANN. 8052

A. Powrie und J. B. Speakman, *Die Wasseradsorption durch Jute*. 6 Jutemuster (zwei der weißen, hohen, zwei der weißen, niedrigen Qualität, eins der roten Jute u. eins von Juteersatz [*Hibiscus cannabinus*]) ergaben Adsorptions- u. Desorptions-Isothermen von S-förmiger Gestalt; außerdem bestand zwischen den beiden Isothermen eine beträchtliche

Hysteresis. Die verschied. Jutearten verhalten sich bzgl. ihrer Affinität zu W. außerordentlich verschied.; es wurde festgestellt, daß bei jedem beliebigen Feuchtigkeitsgrad die allg. Neigung zur Erhöhung des Wassergeh. bei höherem Xylan + Lignin-Geh. besteht. Erwartungsgemäß besitzt daher die Jute höchster Qualität die geringste Affinität zu Wasser. (J. Textile Inst. 34. T 77—T 86. Okt. 1943. Leeds, Univ., Text. Chem. Labor.)

WITTELSBACH. 8052

Walton B. Geiger, *Schuppensubstanz der Wolle*. Die Wollfaser besteht aus drei Schichten: der aus Schuppen bestehenden Cuticula, der Cortex u. dem Mark, der Medulla. Vff. gelang die Trennung dieser Schichten, indem er die Wolle erst 24 Std. bei 35° mit einer 0,2n-Lsg. von *Na-Thioglykolat* red. u. mit einer schwach alkal. Lsg. von *Äthylbromid* alkylierte. In einer Pepsinlsg. von 1 g in 3000 ccm (p_H 1,1) löst sich in 5 Tagen die Wollsubstanz völlig auf, während die Schuppen übrig bleiben. Die Analyse der isolierten Schuppen zeigte, daß sie aus denselben Aminosäuren bestehen wie die n. Wolle, aber in anderen Prozentsätzen, nämlich: 20,3% *Cystin* (statt 12,2% bei Wolle), 4,8% *Arginin* (8,6), 3,3% *Tyrosin* (6,1) u. 11,2% *Serin* (9,5). (J. Res. nat. Bur. Standards 32. 127—30. März 1944. Nat. Bureau of Standards.)

FRIEDEMANN. 8060

K. M. Gandhi und **S. M. Kaji**, *Versuche über die Mattierung von Viscosegarn und -geweben*. Mattierung von Viscose kann erfolgen, indem man der Spinnlsg. gasförmige, fl. oder feste Substanzen (z. B. TiO_2) einverleibt oder indem man auf der Oberfläche Ndd. von $BaSO_4$ oder Ba-Stannat erzeugt. Vff. behandelten Viscosegarn mit einer 1%ig. Lsg. von $BaCl_2$ u. dann mit 0,5%ig. H_2SO_4 ; die Mattierung war schlechter als mit TiO_2 . Weiter wurde mit einer 1—5%ig. Lsg. von Na-Stannat behandelt, getrocknet u. mit Leitungswasser bzw. mit 0,5%ig. $Ba(OH)_2$ -Lsg. gespült. Erfolg mäßig. Besser, wenn man erst mit 1%ig. $Ba(OH)_2$ u. dann mit 3%ig. Na-Stannatlg. behandelt. Einbadverf. bewährte sich nicht. Behandlung mit 1%ig. $Ba(OH)_2$ u. 0,5%ig. H_2SO_4 -Lsg. gab sehr gute Resultate. Die färber. Eig. der Viscose werden nicht beeinträchtigt. Die Affinität zu $Ba(OH)_2$ ist der Konz. direkt proportional; Temp. u. Tauchdauer haben geringen Einfluß. Die Waschechtheit ist bei 40° gut, bei 50—60° schlecht. Zusatz von 1% Leim zur $Ba(OH)_2$ -Lsg. verbessert die Waschechtheit sehr. Nachbehandlung mit *Sapamin KW* bleibt wirkungslos. Der Mattierungsgrad bei 2%ig. $Ba(OH)_2$ u. 1%ig. H_2SO_4 erreichte fast den von gebleichtem Baumwollgarn. Die Mattierung von Geweben im Jigger fiel noch besser aus als bei Garn. Die Festigkeit litt in keiner Weise. Verss. mit TiO_2 , in W. u. Triäthanolamin suspendiert, u. dann mit H_2SO_4 abgesäuert, TiO_2 in $NaOH$, u. $ZnCl_2$, Ameisensäure u. Na_2S gaben wenig mattiertes u. dabei fasergeschwächtes Material. (Ind. News Edit. J. Indian chem. Soc. 4. 164—69. 1941. Bombay, Univ.)

FRIEDEMANN. 8074

S. Baxter und **A. B. D. Cassie**, *Das Wasserabweisungsvermögen von Textilien und eine neue Prüfung der Wasserabweisung*. Ein neuer App. zur Messung der Wasserabweisung als einer grundlegenden Eig. von gegen Regen widerstandsfähigen Textilien wird bei beschrieben. Er besteht aus einer Vorr., die das zu untersuchende Garn oder die Faser senkrecht in W. zu tauchen gestattet, ein Vorgang, der opt. auf einen Schirm projiziert wird, an dem die Benetzung beobachtbar ist. Man mißt mittels Stoppuhr die Zeit, die vom Eintauchen bis zur Ausblgd. eines Kontaktwinkels von 90° vergeht. Das ist die Benetzungszeit, die ein Maß für die Benetzungs- u. damit auch für die Wasserabweisungsfähigkeit ist. Es wurde die natürliche Wasserabweisung verschied. Fasersorten u. Textilien ermittelt, ebenso die nach Benzolextraktion. Alle Vgil. führen zur Feststellung, daß die Strukturoberfläche wasserabweisender Textilien noch keineswegs ideal ist. Weitgehend ist sie bei Federn verwirklicht. Mathemat. Erörterung, auch das Eindringen des W. in Garne betreffend. (J. Textile Inst. 36. T 67—T 90. April 1945.)

FREYTAG. 8096

XIX. Brennstoffe. Erdöl. Mineralöle.

M. Legraye und **P. Coheur**, *Spektrographische Untersuchungen von Kohlen aus dem Charleroi-Revier*. Kohlen u. Aschen aus den gleichen oder verschied. Flözen wurden spektrograph. untersucht mit dem Ziel, Flöze durch das Vorhandensein besonderer oder seltener Elemente zu kennzeichnen. Die spektrograph. Analysen haben zwar die Anwesenheit von Elementen bzw. das gleichzeitige Vorhandensein von Elementengruppen ergeben, doch gestattet der derzeitige Stand der Unterss. nicht, damit eine bestimmte Kohlenschicht zu identifizieren, da, wie aus der Tabelle hervorgeht, die Analysen stark schwanken. (Ann. Soc. géol. Belgique, Bull. 68. B 63—B 67. Okt./Dez. 1944.)

K. O. MÜLLER. 8126

B. P. Mulcahy, *Auswahl von Kohlen für Verkokung*. Trotz zahlreicher Laboratoriumsunterss. konnte ein schnelles u. einfaches Verf. zur Beurteilung von Kohlen auf ihre Eignung zur Verkokung nicht gefunden werden. Es wird Zusammenarbeit mit Kokereien gefordert. — Diskussion. (Blast Furnace, Coke Oven, raw Mater. Committee Iron Steel

Divis., Amer. Inst. Mining metallurg. Engr., Proc. 4. 2—26. 1944. Indianapolis, Citizens Gas and Coke Utility.) HOCHSTEIN. 8142

Joseph A. Kelley, *Herstellung von Beehive-Koks*. Nach Erörterung der geschichtlichen Entw. der Kokerzeugung in Bienenkorböfen werden die charakterist. Kennzeichen von Beehive-Koks, die Wrkgg. bei seiner Verwendung im Hochofen, die konstruktiven Merkmale u. die Betriebseigentümlichkeiten von Bienenkorböfen u. rechteckigen Koksöfen sowie Wirtschaftlichkeitswerte bei ihrem Betrieb gemacht. Als Vorteile dieser Kokerzeugung gelten: die einfache Betriebsführung, die geringen Baukosten, große Kapazität u. gleiche Güte des Koks wie bei der Herst. in einem n. Ofen. Als Nachteile werden angesehen die großen Verluste der Nebenprodd. u. bis zu einem gewissen Grade die Abhängigkeit des Betriebes von der menschlichen Hilfe. — Diskussion. (Blast Furnace, Coke Oven, raw Mater. Committee Iron Steel Divis., Amer. Inst. Mining metallurg. Engr., Proc. 4. 26—45. 1944.) HOCHSTEIN. 8142

R. W. Smith, *Naphthalinausfrieranlage bei den Gaswerken von Kopenhagen*. Zur Herabsetzung des Waschölverbrauchs erfolgt die Naphthalinauswaschung in einem wärmeisolierten, mit Rührwerk versehenen Behälter von ca. 1 m³ Inhalt bei —15 bis —20°. Aus der abziehenden Öl-W.-Emulsion wird das abgeschiedene W. in regelmäßigen Zeitabständen abgesaugt. Wenn kein Bzl. gewonnen wird, kann das gesätt. Öl durch Dest. oder Ausfrieren regeneriert werden. (Gastekniker 33. 66—70. 21/2. 73—78. 7/3. 1944.) R. K. MÜLLER. 8166

C. M. Cawley und H. E. Newall, *Die korrosive Wirkung von Benzolabsorptionsölen*. Im Labor. wird nach der Natur u. den Gründen der Korrosion gesucht, die in Benzolabsorptionsanlagen entstehen. Die Aktivität der Korrosion ist abhängig von der Ggw. von W. oder wasserlös. Salzen. Die korrodierenden Mittel sind wahrscheinlich als Adsorbate an Asphalt gebunden. Am meisten verantwortlich sind für die Angriffe NH₄CNS u. NH₄Cl, das erstere wohl am stärksten, da es in größeren Konz. vorhanden ist. Beide Salze sind in Kreosot löslich. W. begünstigt die Löslichkeit. In Gasölen sind sie als Suspensionen nur in Ggw. von lösl. Asphalt haltbar. Das NH₄CNS bildet sich wahrscheinlich aus NH₃ u. CS₂ im Waschöl. Fe reagiert mit NH₄CNS in Ggw. von Luft u. W. unter Bldg. von FeS₂ u. Preußisch-Blau. Diese beiden Prodd., die im Schlamm des Waschöles bzw. als Nd. in der Absorptionsanlage gefunden werden, lassen den Schluß zu, daß diese Verb. die Hauptursache für die Korrosion sein muß. (J. Soc. chem. Ind., Trans. and Commun. 64. 285—90. Okt. 1945. East Greenwich, Fuel Res. Station.) J. FISCHER. 8170

V. C. Illing, *Die angewandte Geologie des Erdöls*. (Proc. Geologists' Assoc. 53. 156—87. 11/12. 1942.) P. ECKERT. 8188

G. B. Shea, *Erfahrungen und Arbeitsweisen zur Verhinderung und Behandlung von Rohölemulsionen*. Stand der Technik aus dem Jahre 1939 über Rohölemulsionen, deren Entstehung u. Bekämpfung als Gemeinschaftsarbeit fast aller amerik. Bohr- u. Erdölgewinnungs-Gesellschaften. Da jede Emulsion u. die Bedingungen, unter der sie sich bildet, individuell ist, gibt es auch keine vorbeugenden Maßnahmen, die für jeden Fall wirkungsvoll sind. Die Ursachen der Emulgierung in Rohren oder anderen Leitungssystemen ist leichter zu beherrschen als in den Bohrsonden selbst. Die Bekämpfung der Emulsionsbldg. sollte daher auf dem Bohrfeld beginnen. Aufzählung der bisher angewandten Methoden der chem. u. elektr. Emulsionszerstörung. — 79 Literaturhinweise. (U. S. Dep. Interior, Bur. Mines, Bull. 417. 1—106. 1939.) K. O. MÜLLER. 8190

H. H. Storch, *Chemie der Kohlehydrierung*. Vf. behandelt eingehend die Art der Katalysatoren, die Kontaktzeit, Temp. u. den Druck als wesentlichste variable Faktoren bei der Kohlehydrierung. Flüchtige Halogenverb. u. einige amphotere Sulfide (unter ihnen bes. MoS₂, WS₂ u. SnS) sind die aktivsten Kontakte, von denen die Halogenide u. SnS bes. wirksam bei der Hydrierung in fl. Phase sind, während sich MoS₂ u. WS₂ mehr für die Dampphasenhydrierung eignen. — Vf. bespricht ferner den wahrscheinlichen Reaktionsmechanismus, soweit er sich aus Unterss. über die Temperaturkoeffizienten bei der mol. Löslichkeit (H₂-Verbrauch), der O₂-Entfernung u. der Kohleerflüssigung ersehen läßt. Die untersuchten Temp. liegen bei 420—460°, die Kontaktzeiten bei 1,5—4 Std. u. die Drucke bei 200—300 at. — 7 Zahlentafeln, 41 Schrifttums- u. 57 Patentaachweise. (Chem. Reviews 29. 483—99. Dez. 1941. Pittsburgh, Pa., Bureau of Mines.) ECKSTEIN. 8198

W. B. Kay, *Einige Eigentümlichkeiten in den P-T-Grenzkurven von Gemischen von Wasserstoff und einem Erdölbzinn*. (Vgl. C. 1937. I. 485 u. 1938. II. 3771.) Vf. untersuchte die Löslichkeit von H₂ in einem Gemisch von hauptsächlich Pentanen u. Hexanen in einem Temp.- u. Druckbereich einschließl. der krit. Zone. Bei H₂-Konz. von ca. 18 cem je g Bzn. muß aus dem Verlauf der P-T-Kurven geschlossen werden, daß ein Gebiet „isobarer retrograder Kondensation“ bei Temp. besteht, die verhältnismäßig weit unterhalb der krit. Zone liegen (vgl. KATZ u. KURATA, C. 1941. I. 2914). Es handelt sich hier

offenbar um eine ähnliche Erscheinung, wie sie bereits früher bei der Unters. der Löslichkeit von H₂ bzw. N₂ in fl. NH₃ beobachtet wurden. — 5 Abbildungen u. 11 Schriftumsnachweise. (Chem. Reviews 29. 501—07. Dez. 1941. Whiting, Indiana, Ind. Standard Oil Co.) ECKSTEIN. 8200

F. R. Cropper und **N. Strafford**, *Bestimmung von kleinen Mengen Anthracen in Teer und Teerölfractionen*. Bekanntlich ist die Best. von Anthracen (I) im Teer oder in Teerölen durch direkte Messung der UV-Absorption wegen Überlagerung nicht möglich. Es wird eine Meth. beschrieben, nach der I chromatograph. aus Komponenten abgetrennt wird, die eine UV-Absorption messung stören. Eine komplette Entfernung dieser störenden Verunreinigungen wird gewöhnlich nicht erreicht, aber das Mittel des maximalen u. minimalen gemessenen Wertes ergibt den wahrscheinlichen Wert des I-Gehaltes. Beschreibung der App. u. der Versuchsbedingungen (Werte graph. u. tabellarisch). (J. Soc. chem. Ind., Trans. and Commun. 63. 268—72. Sep. 1944. Blackley, Manchester, Imp. Chem. Industries, Ltd.) K. O. MÜLLER. 8248

Andrew Gemant, *Potentiometrische Bestimmung der H-Ionenkonzentration in Kohlenwasserstoffölen*. Vf. führte potentiometr. Messungen der H-Ionenkonz. an Ölen aus, die auf hohe elektr. Leitfähigkeitswerte gebracht worden waren durch Oxydation im Labor oder durch Alterung während n. Verwendung oder durch Zusatz bestimmter Verb., z. B. Laurylsulfonsäure oder Phenol oder Asphalte. Die verwendeten App. werden beschrieben, u. ihre Arbeitsweise wird besprochen. Die Ergebnisse zeigten, daß bei allen 3 Typen von Ölen die H-Ionenkonz. niedriger war als es der elektr. Leitfähigkeit der Öle entsprach. Als Erklärung diskutiert Vf. einen Mechanismus, bei dem nach bekannten Vorbildern der organ. Chemie aus 2 organ. Moll. 2 Ionen entstehen. (J. chem. Physics 13. 146—54. April 1945. Detroit, Mich., Detroit Edison Co.) GERHARD GÜNTHER. 8252

XX. Schieß- und Sprengstoffe. Zündmittel.

H. Mohler, *Absorptionsspektren von Sprengstoffen*. Es werden die Lichtabsorptionskurven von 19 verschied. Sprengstoffen, die in A. bzw. in einzelnen Fällen in W. gelöst sind, mitgeteilt. Alle mit Ausnahme von Knallquecksilber, Pentrit u. Hexogen, zeigen selektive Absorptionsbanden, darunter die arom. Nitroverb., ausgeprägte Spektren, mit deren Hilfe außerordentlich kleine Mengen bestimmt werden können. Ferner werden vorläufige Ergebnisse an bin. u. tern. Mischungen mit Trotyl als Hauptbestandteil mitgeteilt u. die gemessenen den berechneten Kurven gegenübergestellt, während ein quaternäres Syst. eine zu unsichere Auswertung darbot. (Helv. chim. Acta 26. 121—29. 1/2. 1943. Chem. Labor. der Stadt Zürich.) METZENER. 8304

R. L. Grant und **J. E. Tiffany**, *Faktoren, die das Zündvermögen von Sprengkapseln bewirken*. Der Einfl. folgender Faktoren auf das Zündvermögen von Sprengkapseln wird untersucht: Grundladung, Zündladung, Innenhütchen u. äußerer Hülsendurchmesser. Das Zündvermögen der labormäßig hergestellten Sprengkapseln wird mittels des „Sandtestes“ bestimmt. Das Zündvermögen steigt in der Reihenfolge der folgenden Grundladungen: 80 Teile Hg-Fulminat (I)—20 Teile KClO₃ (II)—Mischung, Tetryl, PETN (Penterythrittetranitrat), Hexogen (Cyclotrimethylentrinitramin). Die Wirksamkeit von Initialgemischen, bestimmt als Grenzladung, ist folgende: 1. 80 Pb(N₃)₂ (III)—20 Pb-Styphnat (IV) (Pb-Trinitroresorcinat); 2. 80 III—18 IV—0,5 Al—1,5 II sowie 60 III—40 IV; 3. 100% III, 80 III—17 IV—3 Al, 40 III—60 IV u. 75 DDNP (Diazodinitrophenol) — 25 II; 4. 20 III—80 IV u. 80 I—20 II; 5. 100% IV. Die Verwendung eines Cu-Innenhütchens, das die Initialladung einschließt, erhöht das Zündvermögen einer Sprengkapsel um 1—3°. Mit steigendem äußerem Durchmesser der Sprengkapsel fällt das Zündvermögen beim Sandtest proportional ab, während sich beim Pb-Plattentest das umgekehrte Resultat ergibt. Aus einer Zusammenstellung der Ergebnisse zeigt sich, daß eine Sprengkapsel mit Hexogen als Grundladung u. 150 mg Gemisch 80 III—20 IV als Initialladung mit Innenhütchen u. dem kleinsten der untersuchten Durchmesser (5,9 mm) die stärkste Zündwrkg. besitzt. (Ind. Engng. Chem., ind. Edit. 37. 661—66. Juli 1945. Bruceton, Pa., U. S. Bureau of Mines, Explosives Testing Sect.; Pittsburgh, Pa., U. S. B. of Mines, Central Experiment Station.) FREIWALD. 8308

W. J. G. Davey, *Daten über Giftgase*. 2. Mitt. *Physikalische Eigenschaften*. (1. vgl. C. 1943. II. 1906.) Darlegung der Beziehungen zwischen Kp. unter atmosphär. Druck, Dampfdruck, Sättigungskonz. u. Seßhaftigkeit bei bestimmter Temp. unter Mitt. bekannter Formeln u. eines Nomogramms, aus dem sie bei bekanntem Mol.-Gew. entnommen werden können. Tabellen geben die Zahlenwerte dieser Größen an u. außerdem jene des spezif. Gewichts im kondensierten Zustand, der Dampfdichte (auf Luft bezogen) u. des F. für alle seit dem ersten Weltkrieg als Kampfstoffe bekannten Giftgase u. Reizstoffe sowie für AsH₃. (Chem. Age 49. 231—33. 4/9. 1943.) METZENER. 8316

Thomas D. Waugh, Garman Harbottle und Richard M. Noyes, *Bestimmung einiger aromatischer Amine und substituierter Harnstoffe in rauchlosem Pulver*. Die volumetr. Bromierungsverf. zur Best. von Stabilisatoren in rauchlosem Pulver von LEVENSON (Ind. Eng. Anl. 2. [1930.] 246) u. ELLINGTON u. BEARD (J. Soc. chem. Ind., Chem. and Ind. 50. [1931.] 131 T) werden verbessert durch Anwendung von Eisessig anstatt CCl_4 oder A. als Lösungsmittel. In Abwesenheit anderer Substanzen, die mit Br reagieren, kann die Meth. zur Best. von Diphenylamin, Äthylzentralit (N.N'-Diäthyl-N.N'-diphenylharnstoff) u. Acardit (N.N'-Diphenylharnstoff) in rauchlosem Pulver dienen. (Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. Anl. 18. 636—37. Okt. 1946. Pasadena, Calif., California Inst. of Techn.) BEHRLE. 8322

Terje Enkvist, *Die Ermittlung von Kampfstoffen*. Ausführliche Übersicht über die Probenahme, die chem. u. physikal. Eigg., die Nachweis-Rkk. u. Untersuchungsmethoden der chem. Kampfstoffe. — Literaturverzeichnis. (Suomen Kemistiseuran Tiedonantoja 53. 79—106. 1944. [Orig.: finn.]) BECKMANN. 8329

Alfred G. Epprecht, *Bemerkung zu der Arbeit: „Chemische Kampfstoffe. (14. Mitt.) Bestimmung von Kampfstoffen auf spektrophotometrischem Wege“ von H. Mohler und J. Sorge*. Vf. kritisiert eine Reihe von grundsätzlichen u. Rechenfehlern, die in der im Titel zitierten Arbeit (vgl. C. 1940. I. 2782) bei spektrometr. Messungen an Kampfstoffgemischen unterlaufen sind. (Helv. chim. Acta 26. 56—60. 1/2. 1943. Zürich.) JUNKMANN. 8329

XXIV. Photographie.

R. Debot, *Über die Wirkung des Natriumthiosulfates auf das mit Chromsäure vorbehandelte latente photographische Bild*. Vf. bestätigt durch neue Verss. die in einer früheren Arbeit (Mém. Soc. roy. Sci. Liège 6. [1942.] 92) entwickelte Theorie von der Dualität des latenten photograph. Bildes. Nach Behandeln des latenten Bildes mit CrO_3 läßt sich zwischen einem Oberflächenbild u. einem inneren latenten Bild unterscheiden. Es wird gezeigt, daß ein typ. Oberflächenentwickler, wie Eisenoxalat (100 g K-Oxalat, 33 g FeSO_4 , 1000 W.), nach Zerstörung des äußeren Bildes mit CrO_3 auch das innere latente Bild entwickeln kann, wenn man diesem ein Bromsilberlösungsm., z. B. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, zusetzt. Durch Änderung der Konz. (0,01—80 g/Liter) u. der Einwirkungsdauer des Thiosulfates ergeben sich Rückschlüsse auf die Lage des inneren Bildes im Bromsilberkorn. Das durch schwache Belichtungen erzeugte innere Bild sitzt ausschließlich in unmittelbarer Nachbarschaft der Kornoberfläche, während das durch sehr starke Belichtungen erzeugte innere Bild sich in einer Tiefe von 10—15 Bromsilbernetzabständen befindet. Das durch schwache Belichtungen erzeugte quasi-Oberflächenbild wird von schwacher CrO_3 (2 $^{\circ}/_{00}$) nicht zerstört, jedoch von stärkeren Konzentrationen. CrO_3 kann jedoch nicht in größere Tiefen eindringen, um dort das ganze latente Bild zu zerstören. In gleicher Weise wird die Entwickelbarkeit des mit CrO_3 vorbehandelten Bildes bei Verwendung von thiosulfathaltigem Eisenoxalatentwickler untersucht. — Kurven u. Tabellen vgl. Original. (Bull. Soc. roy. Sci. Liège 12. 647—72. Sept./Dez. 1943. Lüttich, Univ., Labor. de Physique générale.)

W. GÜNTHER. 8594

R. Debot, *Über die Existenz einer Solarisation des internen latenten Bildes*. Im Anschluß an frühere Unterss. (Bull. Soc. roy. Sci. Liège 1945. 207) zeigt Vf., unter welchen Bedingungen das innere latente Bild zur Solarisation befähigt ist. Die photograph. Platte wird zunächst mit Chromsäure desensibilisiert, gewaschen u. getrocknet. Nach der Belichtung wird das Oberflächenbild durch 3 Min. langes Baden in 5 $^{\circ}/_{00}$ ig. Chromsäurelsg. zerstört. Schließlich wird 10 Min. gewaschen u. mit p-Phenylendiamin entwickelt. In verschiedenen Versuchsreihen wird die Konz. des Desensibilisierungsbades von 0—5 $^{\circ}/_{00}$ CrO_3 u. die Desensibilisierungsdauer von 30 Sek. bis 10 Min. variiert. Die Schwärzungskurven (vgl. Orig.) zeigen deutlich die Erscheinung der Solarisation. Nach einer Belichtung von 20 Std. konnte nach der Solarisation eine 2. Umkehrung beobachtet werden, wenn die Platte 5 Min. in 2 $^{\circ}/_{00}$ ig. CrO_3 gebadet u. 15 Min. gewaschen wurde. Die Desensibilisierung der photograph. Emulsion durch CrO_3 , die die Solarisation des inneren latenten Bildes hervorruft, wird der gerbenden Einwirkung des Lichtes auf die Bichromatgelatine zugeschrieben. Ebenso wird die Erscheinung der 2. Umkehrung mit dem photochem. Verf. der Bichromatgelatine begründet. (Bull. Soc. roy. Sci. Liège 15. 431—40. Juli/Okt. 1946.)

W. GÜNTHER. 8594

T. Enns, *Ein Mikrodensitometer für die quantitative Bestimmung der relativen Dichten photographischer Negative von Gewebszellen*. Vf. beschreibt eine Anordnung zur quantitativen Best. der relativen D. von biol. Mikroaufnahmen, z. B. von Zellkernen u. Gewebschnitten. Sie besteht aus einem Densitometer mit Photozelle, Verstärker u. Meßvorrichtung, das auf ein Okular eines binokularen Mikroskopes gesetzt wird, während die Kontrolle durch das zweite Okular erfolgen kann. (J. Franklin Inst. 242. 151—53. Aug. 1946.)

W. GÜNTHER. 8660