

Chemisches Zentralblatt

1946. II. Halbjahr

Nr. 3

Band 5

Geschichte. Unterricht.

Arthur W. Thomas, Stephen P. Burke, Colin G. Fink, Wm. D. Turner und Arthur W. Hixson, Leo Hendrik Baekeland. Nachruf auf den Honorarprofessor für Chemie-Ingenieurwesen an der Columbia-Universität L. H. BAEKELAND (* 14. 11. 1863 in Gent, † 23. 2. 1944). (Science [New York] 100. 22—24. 14/7. 1944.) BARZ. 1

H. Spencer Jones, E. A. Milne und E. N. da C. Andrade, Sir Arthur Eddington, Würdigungen der Arbeiten u. der Bedeutung des engl. Astrophysikers (1882—1944). (Nature [London] 154. 757—60. 16/12. 1944.) BLUMRICH. 1

W. Heisenberg, B. O. Grönbloms wissenschaftliche Arbeiten. Nachruf für B. O. GRÖNBLOM u. Würdigung seiner Arbeiten auf dem Gebiet der theoret. Physik. Veröffentlichung von 2 nachgelassenen Schriften von GRÖNBLOM „Neuere Auffassung über die Molekülbildung“ u. „Modellvorstellungen bei der Behandlung des Strukturproblems der Atomkerne“. — Bibliographie. (Acta Acad. Aboensis, Math. Physica 14. Nr. 4. 1—37. 1944.) GEHLEN-KELLER. 1

Franz Raaz, Alfred Himmelbauer zum Gedenken. Nachruf auf den 1884 geborenen, 1943 gestorbenen Ordinarius für Mineralogie u. Petrographie der Univ. Wien. (Neues Jb. Mineralog., Geol. Paläontol., Mh., Abt. A. 1943. 164—67. Aug./Sept. Wien.) BLUMRICH. 1

Ettore Onorato, Friedrich Millosevich †. Nachruf auf den verdienten Mineralogen u. Petrographen der Univ. Rom (viele Veröffentlichungen, u. a. Entdeckung von *Paternoit* u. *Cobaltocalcit*). (Neues Jb. Mineralog., Geol. Paläontol., Mh. Abt. A 1943. 223—24. Dez. Rom.) BLUMRICH. 1

J. K. Parnas, Paul Ostern. Nachruf auf den Biochemiker PAUL OSTERN (1902 bis 1941), Professor der organ. Chemie an der Med. School in Lwow. (Nature [London] 154. 695—96. 2/12. 1944.) HILLER. 1

Arthur J. Lindsey, Henry J. S. Sand. Nachruf auf HENRY J. S. SAND (1873—1944), bis 1938 Leiter des Dep. of Inorg. and Phys. Chem. am *Sir John Cass Techn. Inst.*, London. (Nature [London] 154. 696—97. 2/12. 1944.) HILLER. 1

Blahoslav Stehlik, Antonin Simek. Lebenslauf u. Würdigung der Arbeiten des Physikochemikers der Univ. Brünn (26. 3. 1887 bis 7. 5. 1942). (Chem. Listy Vědu Průmysl 40. 58—60. 10/4. 1946.) STEINER. 1

C. H. Desch, Thomas Swinden. Nachruf auf den Metallurgen D. THOMAS SWINDEN (1886—1944), den Leiter der Forschungsabteilung der *United Steel Companies, Ltd.* (Nature [London] 154. 695. 2/12. 1944.) HILLER. 1

E. Miescher, Max Wehrli. 30. Juni 1896 bis 31. August 1944. Werk u. Leben des in Frauenfeld geborenen Professors für Physik der Univ. Basel (Unterss. des elektr. Lichtbogens; Bandenspektren von Molekülen). 1896—1944. (Helv. physica Acta 17. 477—80. 1944.) BLUMRICH. 1

W. M. Cumming, Forsyth James Wilson. Nachruf auf FORSYTH JAMES WILSON (1880—1944), Professor der Chemie am *Royal Techn. Coll.*, Glasgow. (Nature [London] 154. 696. 2/12. 1944.) HILLER. 1

R. Storck, 50-Jahrfeier des Todes von Louis Pasteur. Bericht über die vom „Congres des Sciences Pastoriennes [sic]“ in Paris vom 18. bis 25. Nov. veranstaltete Zusammenkunft. Auch die aktuellen Thematika, wie Antiseptis u. Asepsis, Toxine, Fermentationen, Virus und Bakteriophagen usw. gingen von PASTEURS Forschungen aus. (Rev. Fermentat. Ind. aliment. 1. 259—66. Dez. 1946.) ZAUNICK. 2

A. J. Sofianopoulos, Aktiten und poröse Steine der Akropolis. Unterss. in den Steinbrüchen an der Küste des Piräus zeigen die fortschreitende Dolomitisierung (Ersatz des Ca durch Mg in CaCO₃-Lagern). Größte chem. Veränderung in den Gipfelschichten der Felsen, weniger in der Tiefe. Auf Grund von Analysen von Bausteinen des aktinolith. Typus u. an Gebäuden der Akropolis machen Vff. den Vers., das relative Alter einzelner Bauwerke der Akropolis zu schätzen. Die einzigen, wirklich porösen Steine der Akropolis sind die tonhaltigen Kalksteine, die den inneren Verputz der südlichen Mauer bilden. (Praktika Akad. Athenon 15. 260—69. 1940. [Orig.: griech.]) VLACHOS. 2

A. Allgemeine und physikalische Chemie.

M. Linsman, *Über den Begriff des Maßes*. Vf. versucht eine axiomat. Grundlegung der Metrologie. Den Zusammenhang zwischen effektiven (abgelesenen) u. theoret. (gesuchten) Maßen stellt Vf. durch im allg. projektive Transformationen des n -dimensionalen Raumes her, wenn $n - 1$ die Gesamtzahl der zum gleichen theoret. Maß gehörenden effektiven Maße ist. Diese $n - 1$ effektiven Maße können direkt (z. B. die Temp. von $n - 1$ gekoppelten Thermometern) oder korrelativ (z. B. p u. V im BOYLE-MARIOTTESchen Gesetz) konjugiert sein. (Bull. Soc. roy. Sci. Liège 14. 19—31. Jan./Febr. 1945. Lüttich, Univ.) R. WOLFF, 10

A₁. Kernphysik und Kernchemie.

M. Fierz, *Zur Theorie magnetisch geladener Teilchen*. Neuer Beweis für das DIRACsche Theorem, das bei Einführung der magnet. Ladung p in die Quantentheorie, diese ein Vielfaches von $\hbar c/2e$ sein muß. (Helv. physica Acta 17. 27—34. 1944. Basel, Univ., Physikal. Anst.) FAHLENBRACH, 80

Dana T. Warren, *Kosmische Strahlung durch Atomvernichtung in Mexico City*. Die Auswertung der Messungen der Intensitätsverteilung der kosm. Strahlung an der Erdoberfläche von SCHREMP u. BAÑOS zeigt, daß die Annahme einer Atomvernichtung als Ursache für die kosm. Strahlung recht zweifelhaft erscheint. (Physic. Rev. 66. 252—54. 1/15. 11. 1944. Omaha, Nebr., Municipal Univ. of Omaha.) STAGE, 85

S. V. Chandrashekar Aiyar und **R. C. Saxena**, *Langsame Mesonen in der kosmischen Strahlung*. Mit Hilfe der Meth. von BHABHA (Proc. Indian Acad. Sci., Sect. A. 19. [1944.] 23) wurde die Intensität der langsamen Mesonen in der kosm. Strahlung bestimmt. Die Intensität der Mesonen mit einer Energie zwischen 10^8 eV u. $2,7 \cdot 10^8$ eV beträgt 6% der gesamten Mesonenintensität. Nahe dem geomagnet. Äquator nimmt die Gesamtintensität um 54,4%, die Intensität der Mesonen um 21,7% u. die Elektronenintensität um 162,1% mit steigender Höhe von 3100 auf 7200 ft. zu. Die Elektronenintensität, die in einer Höhe von 3100 ft. ca. 25% der Mesonenintensität beträgt, nimmt auf 50% der Mesonenintensität bei 7200 ft. zu. (Physic. Rev. [2] 66. 183—86. 1/15. 10. 1944. Bangalore, India, Inst. of Sci., Cosmic-Ray Res. Unit.) GOTTFRIED, 85

Gleb Wataghin, *Über die Erzeugung von Mesonen- und Nucleonengruppen*. Über Messungen zur Best. des Anteils der durchdringenden Teilchen in den durchdringenden Schauern, aus denen auf die Erzeugung von Mesonen- u. Nucleonengruppen geschlossen wird; ohne nähere experimentelle Angaben. (Physic. Rev. [2] 70. 787—88. 1/15. 11. 1946. Sao Paulo, Brasilien, Univ.) STAGE, 85

Carlos Graef-Fernández, *Die periodischen Bahnen der Höhenstrahlteilchen in hohen magnetischen Breiten*. Geometr. Betrachtungen zeigen, daß alle period. Bahnen von prim. Höhenstrahlteilchen den geomagnet. Äquator schneiden müssen. Daraus folgt, daß geladene Teilchen nicht auf period. Bahnen in höheren magnet. Breiten bleiben können. Sie können dort insbes. auch keine Ringströme bilden. (Physic. Rev. [2] 70. 786. 1/15. 11. 1946. Puebla, Univ. Nat. de Mexico, Inst. de Fis. y de Matem., Tonanzintla, Observ. Astrofis.) STAGE, 85

John R. Platt, *Eine Bemerkung zu Elementarteilchen*. Eig. eines einzelnen Teilchens, zweier Teilchen in großem Abstand, eines Quants u. eines Zwischenkerns werden durch die Eig. der Wellen erläutert. (Physic. Rev. [2] 70. 110. 1/15. 7. 1946. Chicago, Univ.) WIEDEMANN, 90

E. C. G. Stueckelberg, *Ein Modell des punktförmigen Elektrons*. 2. Mitt. Ein Modell des punktförmigen Elektrons, welches allgemeiner ist als das in der 1. Mitt. (C. 1941. I. 2353) vorgeschlagene, wird diskutiert. Das Elektron steht nur mit dem MAXWELLSchen Feld in Wechselwirkung. In der klass. Theorie ähnelt seine Bewegung sehr der des ausgedehnten Elektrons von LORENTZ. Durch ein Korrespondenzprinzip kann das Modell in die Quantentheorie umgeschrieben werden, ohne daß dabei Divergenzen auftreten. Die so erhaltenen Formeln zeigen weitgehende Analogie mit den in der neuen Theorie von HEISENBERG (C. 1943. II. 1442) abgeleiteten. (Helv. physica Acta 17. 3—26. 1944. Genf, Univ., Inst. de Physique, Lausanne, Univ., Labor. de Physique.) LENZ, 90

E. Amaldi, **D. Bocciairelli**, **B. N. Cacciapuoti** und **G. C. Trabacchi**, *Beugungserscheinungen bei der Streuung schneller Neutronen*. Vf. finden mit einem Gemisch von D u. Li als Neutronenquelle nach der Stoßtheorie von BETHE (C. 1937. II. 2484) für die Wirkungsquerschnitte σ von Neutron Kern-Stößen folgende Werte für $\sigma \cdot 10^{24}$: Be 0,23 \pm 0,03; B 1,04 \pm 0,10; C 1,23 \pm 0,016; Al 1,66 \pm 0,04; Mg 1,64 \pm 0,05; S 1,39 \pm 0,04; Fe 2,22 \pm 0,04; Ni 2,26 \pm 0,04; Cu 2,52 \pm 0,03; Zn 2,49 \pm 0,04; Se 2,96 \pm 0,08; Aq 3,18 \pm 0,07; Cd 3,54 \pm 0,06; Sn 3,64 \pm 0,07; Sb 3,57 \pm 0,08; Au 3,62 \pm 0,20;

Hg $4,54 \pm 0,08$; Pb $4,08 \pm 0,06$; Bi $4,10 \pm 0,09$. (Atti Accad. naz. Lincei, Rend., Cl. Sci. fisiche, mat. natur. [8] 1. 29—34. Jan. 1946. Rom, Ist. Sup. di Sanita.) AMBERGER. 90

C. L. Bailey, William E. Bennett, T. Bergstrahl, Richard G. Nueholls, H. T. Richards und J. H. Williams, *Der Neutron-Proton- und der Neutron-Kohlenstoff-Streuquerschnitt für schnelle Neutronen.* (Sitzungsbericht.) Neutronenenergie 0,35—6 MeV. Die Kurven der n—p-Wirkungsquerschnitte zeigen glatten Verlauf. Die n—l-Wirkungsquerschnitte Resonanz bei 4 MeV. (Physic. Rev. 70. 118. 1/15. 7. 1946. Los Alamos Labor.) WALDMANN. 90

Ho Zah-Wei, *Einzelstreuung und Vernichtung von Positronen.* Bei der Unters. der β^+ -Spektren von ^{52}Mn in einer Nebelkammer wurde eine große Anzahl von Einzelstreuungsprozessen beobachtet, die einen Vgl. mit der Theorie ermöglichen. Auf der Gesamtbahnlänge von 240 m von 2774 Positronen wurden 178 Einzelstreuungen mit einem Energieaustausch von $\geq 10\%$ beobachtet. Innerhalb der experimentellen Fehlergrenzen scheint bei Zusammenstoßen von Positronen mit Elektronen das Prinzip der Erhaltung der Energie zu gelten. Die experimentellen Werte werden mit der Theorie (БРАВНА, BOTHE) verglichen. Außerdem wurden auf 240 m β^+ -Bahnen drei Vernichtungen von sich noch in Bewegung befindlichen Positronen beobachtet, deren Energien 92, 245 bzw. 352 keV betragen. Theoret. werden 2,8 Vernichtungen auf einer Gesamtlänge von 240 m Positronenbahnen erwartet. (Physic. Rev. [2] 70. 224—25. 1/15. 8. 1946. Paris, Coll. de France, Labor. de Chim. Nucl.) GERHARD SCHMIDT. 90

M. N. Saha, S. C. Sirkar und K. C. Mukherji, *Zur Struktur der Atomkerne.* Tabellen, in denen alle bis 1940 bekannt gewordenen stabilen u. radioaktiven Kerne u. ihre Halbwertszeiten eingetragen sind. — 32 Literaturangaben. (Proc. nat. Inst. Sci. India 6. 45 bis 63. 28/6. 1940.) GEHLEN-KELLER. 95

G. T. Seaborg, *Tabelle der Isotopen.* Russ. Übersetzung der in Rev. mod. Physics 16, [1944.] 1 erschienenen Aufzählung sämtlicher künstlicher und natürlicher radioaktiver, wie auch stabiler Isotope, die bis zum 1/6. 1944 bekannt waren u. einige ihrer wichtigsten Eig. mit einem ausführlichen Literaturverzeichnis. (Успехи Физических Наук [Fortschr. physik. Wiss.] 28. 285—362. 1946.) ULMANN. 95

G. E. Djounkovsky und S. Kavos, *Neue Methode zur Bestimmung von Atomdurchmessern.* Es werden auf Grund der empir. Beziehung: $Z_1 \cdot (r_k)_{Z_1}^2 = Z_2 \cdot (r_k)_{Z_2}^2$ (Z Ordnungszahl, r_k Radien der K-Schale der betrachteten Elemente) die Atomradien der Elemente berechnet, wobei die Radien der äußersten Schale aus der betreffenden K-Schale u. der Hauptquantenzahl n gemäß: $(r_{\text{Atom}})_Z = (r_k)_Z \cdot n^2$ erhalten werden. Die erhaltenen Werte werden mit den auf andere Weise bestimmten Werten verglichen. Die Übereinstimmung ist im allgemeinen befriedigend. (Bull. Soc. chim. France, Mém. [5] 12. 929 bis 934. Okt./Dez. 1945.) WALTER SCHULZE. 95

K. S. Singwi und R. N. Rai, *Gleichgewichtshäufigkeiten von Isotopen.* Es werden die Verhältnisse bei Kernansammlungen im therm. Gleichgewicht untersucht. Man erhält eine Beziehung zwischen der Temp. u. der Teilchenkonz. in Abhängigkeit von der Isotopenhäufigkeit für jede Kombination von 2 Isotopen eines Elementes. Besitzt ein Element mindestens 3 Isotope, so läßt sich aus den beiden Gleichungen für je 2 Isotope die Konz. eliminieren u. damit die Temp. bestimmen. Ist das nicht der Fall, dann kann man die Temp. aus 2 Isotopenpaaren zweier verschied. Elemente ermitteln. Die Neutronenkonz. läßt sich auch leicht bestimmen. Bei der prakt. Durchführung zeigte sich, daß verschied. Isotopenkombinationen stark verschied. Werte der Temp. u. Neutronenkonz. ergeben. Daraus schließt man, daß die gegenwärtigen Häufigkeiten keine Gleichgewichtsmischung bei irgendeiner Temp. darstellen. Für eine Ansammlung, die nur Elementarteilchen (Elektronen, Positronen, Neutronen, Protonen, α -Teilchen) enthält, werden die Neutronen- u. α -Teilchenkonz. für 2 Sonderfälle berechnet. Ferner werden die Änderungen diskutiert, die nötig sind, wenn man das Elektronengas als entartet ansieht. (Proc. nat. Inst. Sci. India 12. 291—300. Juli 1946.) E. REUBER. 95

Carl L. Bailey und John H. Williams, *^{24}Na -Ausbeute von dicken Targets unter Deuteronbeschuß.* Im Bereich von 1,5 bis 3 MeV Primärenergie von ^2H wurde die Rk. $^{23}\text{Na} + ^2\text{H} \rightarrow ^{24}\text{Na} + ^1\text{H}$ an dicken NaOH-Targets untersucht u. die Ausbeute durch Messung der ^{24}Na -Aktivität bestimmt. Aus den Ergebnissen lassen sich nach 2 verschied. Theorien 2 Kernradien ableiten: $2,05 \cdot 10^{-13}$ u. $1,45 \cdot 10^{-13}$ cm. (Physic. Rev. [2] 61. 539. 1/15. 4. 1942. Minnesota, Minn., Univ.) E. REUBER. 103

B. D. Nag-Chowdhury, *Über Isomerie von ^{69}Zn .* Durch Neutronen- u. Deuteronenbeschuß erzeugte Isomere des radioakt. ^{69}Zn wurden untersucht. Eine genaue Best. der 13 · 8 Std. γ -Strahlenergie wurde mittels COMPTON-Elektronen ausgeführt u. der Wert mit 450 KeV. festgestellt. Innere Konversion des γ -Strahles wurde beobachtet. Die relativen Einfangwirkungsquerschnitte der beiden Isomerstufen wurden für langsame, schnelle u. Resonanzneutronen bestimmt. (Proc. nat. Inst. Sci. India 10. 317—23. 30/9. 1944.) E. W. HAAS. 103

Osamu Minakawa, Langlebige, aus Rhodium und Wolfram durch Neutronenbeschuß erhaltene Radioaktivitäten. Beim Beschuß von Rh und W mit langsamen u. schnellen Neutronen wurden zwei Aktivitäten mit $T_{\frac{1}{2}} = 76 \pm 2$ Tage (W) u. 210 ± 5 Tage (Rh) beobachtet. Sehr wahrscheinlich liegen folgende Rkk. vor: $^{103}\text{Rh}(n, 2n)$ ^{102}Rh , 210 Tage, β^- , β^+ ; $^{184}\text{W}(n, \gamma)$ ^{185}W , 76 Tage bzw. $^{186}\text{W}(n, 2n)$ ^{185}W , 76 Tage, β^- . Aus Absorptionsmessungen ergeben sich folgende Energiegrenzen für die β -Strahlung: Rh (27 Tage), $1,1 \pm 0,2$ MeV, W (24 Std), $1,05 \pm 0,10$ MeV; W (76 Tage) $0,5 \pm 0,1$ MeV. (Sci. Pap. Inst. phys. chem. Res. 42. Nr. 1168. 109. 1/6. 1944. [Orig.: engl.]) v. HARLEM. 103

Bernardo Nestore Cacciapuoti, Der Beitrag der Atomphysik auf dem Gebiet der Industrie in den Vereinigten Staaten von Amerika. Auf Grund einer Studienreise u. verschied. amerikan. Veröffentlichungen wird über die Grundlagen u. die bisherigen Maßnahmen der Verwertung der Atomenergie zu techn. Zwecken berichtet. (Ric. sci. Ricostruzione 16. 593—600. Mai/Juni 1946. Turin.) R. K. MÜLLER. 104

H. Hojgaard Jensen, Erzeugung von Teilchen mit mehreren hundert MeV. Allg. Übersicht über neue Teilchenbeschleuniger (Cyclotron, Betatron, Synchrotron, frequenzmoduliertes Cyclotron, Microtron, Linearbeschleuniger). (Fysisk Tidsskr. 44. 73—84. 1946.) v. HARLEM. 112

N. H. Frank, Die Stabilität von Elektronenbahnen im Synchrotron. Die Bewegung eines Elektrons in einem Synchrotron oder Betatron wird als eine Bewegung in einem axial-symm. Magnetfeld unter der Wrkg. von Torsionskräften analysiert, die durch ein rf-Feld geliefert werden. Der Übergangsprozess vom Betatron zum Synchrotron wird im einzelnen untersucht. Die Grenzbedingungen für den Einschuß der Elektronen in die rf-Welle werden aufgestellt. (Physic. Rev. [2] 70. 177—83. 1/15. 8. 1946. Cambridge, Mass., M. F. T., Res. Labor. of Electron.) GERHARD SCHMIDT. 112

A₂. Optisches Verhalten der Materie.

Ervin J. Prouse, Die Anregungstemperatur der Sonne. Die Anregungstemp. der Linien im Sonnenspektr. wird zum Unterschied von der bekannteren Meth. der Messung der Äquivalentbreite u. Wachstumskurve hier aus den Zentralintensitäten der Linien zweier *Ti I*-Multipletts bestimmt. Es ergibt sich eine Temp. von 4300° für die Sonnenmitte in guter Übereinstimmung mit den Ergebnissen der anderen Methode. (Astrophysic. J. 95. 322—23. Jan.—Mai 1942. Austin, Texas, Univ.) HINDERER. 113

Helen W. Dodson und Suzanne E. A. van Dijke, Neue Sonnenbeobachtungen im Wasserstoff- und Helium-Licht. Mitt. von visuellen Beobachtungen an chromosphär. Eruptionen u. eruptiven Protuberanzen am Spektrohelioskop. Die Beobachtungen betreffen das Intensitätsverh. der Emissions- u. Absorptionslinien H_α , H_β , 5876 (*He*) u. 6678 (*He*), sowie die Form der Eruptionen. (Astrophysic. J. 95. 325—27. Jan.—Mai 1942. Wellesley, Mass., Whitin Obs.) HINDERER. 113

G. C. Southworth, Mikrowellen-Strahlung von der Sonne. Nach einer Einleitung über die Strahlung des schwarzen Körpers im allg. u. der Sonne im besonderen wird über 1942/43 durchgeführte, erste Verss. zur Sonnenstrahlung zwischen 1 u. 10 cm Wellenlänge berichtet. An den Empfangsspiegel war ein Überlagerungsempfänger angeschlossen, dessen Detektorstrom als Maß für die einfallende Energie diente. Bei den drei Meßwellenlängen wurde eine während der Tagesstunden weitgehend konstante Energie gefunden, die allerdings unter der theoret. erwarteten lag. Hieraus wird gefolgert, daß die Erdatmosphäre für Wellen dieser Länge durchlässig ist. (J. Franklin Inst. 239. 285—97. April 1945. New York, Bell Telephone Laborr.) E. REUBER. 113

Tadao Mishima, Die Feinstruktur von Balmer-Linien von Wasserstoff und Deuterium und eine spektroskopische Bestimmung der spezifischen Elektronenladung. Es wurde die Feinstruktur der Linien der BALMER-Serie von Wasserstoff u. Deuterium neu vermessen. Aus den mit besonderen *p*. bestimmten Differenzen der Wellenlänge entsprechender Linien von H u. D wird *e/m* für das Elektron berechnet. (Sci. Pap. Inst. phys. chem. Res. [Tokyo] 42. Nr. 1158. 15—33. Jan. 1944. [Orig.: engl.]) GOUBEAU. 118

Yoshio Tanaka, Absorptionsspektrum der Wasserstoffmolekel im extremen Ultraviolett. Mit Hilfe eines Vakuumspektrographen wurde eine Analyse der LYMAN- u. WERNER-Bande der Wasserstoffmolekel ausgeführt u. daraus die Konstanten der einzelnen Zustände berechnet. Die Banden mit Schwingungsquantenzahlen < 3 wurden erstmalig aufgenommen. Die Druckabhängigkeit der kontinuierlichen Absorption bei 850 Å. bestätigte frühere Ergebnisse an Ortho- u. Parawasserstoff u. die Dissoziationsenergie. Schließlich wurden noch Intensitätsmessungen an der LYMAN-Bande durchgeführt u. die Ergebnisse mit theoret. Berechnungen verglichen. (Sci. Pap. Inst. phys. chem. Res. [Tokyo] 42. Nr. 1163. 49—86. März 1944. [Orig.: engl.]) GOUBEAU. 118

J.-M. Lejeune, *Anwendung der Methode explodierender dünner Drähte zur Untersuchung des Spektrums von CaO*. Durch explodierende dünne Cu-Drähte, die mit CaO bestäubt sind, wird unter verschied. Bedingungen das Bandenspektr. des CaO aufgenommen, das sich als stark abhängig von den Bedingungen der Explosion erweist. Die Zuordnungsversuche erstrecken sich nur auf die Bandenköpfe des orange u. des grünen Bandensystems. (Bull. Soc. roy. Sci. Liège 14. 318—22. Juni/Juli 1945. Lüttich, Univ., Inst. d'Astrophys.)

GOUBEAU. 118

J.-M. Lejeune und **B. Rosen**, *Beitrag zur Untersuchung des Spektrums von CaO*. (Vgl. vorst. Ref.) Im Lichtbogen zwischen Cu-Elektroden mit Ca oder CaO im Elektrodenkrater wird der ultraviolette u. violette Teil des Bandenspektr. von CaO aufgenommen. Die Ergebnisse werden in zwei Bandensysteme zusammengefaßt, die mit den bereits bekannten zur Aufstellung des gesamten Termschemas herangezogen werden. Die Schwingungsfrequenz im Grundzustand wird bei 640 cm^{-1} angenommen. (Bull. Soc. roy. Sci. Liège 14. 322—31. Juni/Juli 1945.)

GOUBEAU. 118

R. Migeotte und **B. Rosen**, *Einige Bemerkungen zum Spektrum von Te₂*. Im ultravioletten Emissionsspektr. von Te₂ werden einige Linien sehr schwach beobachtet, während die Intensität in Absorption n. ist. Diese Intensitätsunregelmäßigkeit wird mit einer Prädissoziation erklärt. Weitere Beobachtungen werden in Verb. mit den entsprechenden Erscheinungen in den Spektren von S₂ u. Se₂ erörtert. (Bull. Soc. roy. Sci. Liège 13. 248 bis 254. Juli 1944.)

GOUBEAU. 118

M. G. Sastry, *Das Ultraviolett-Bandenspektrum von Quecksilberchlorid*. Vf. untersucht das Bandenspektr. des Quecksilberchlorids, wobei er bes. Aufmerksamkeit dem Gebiet 2900—2700 Å widmet. Das von WIELAND (Helv. physica Acta 2. [1929.] 46 u. 77.) dem dreiatomigen Mol. HgCl₂ zugeschriebene Syst. wird in Übereinstimmung mit CORNELL (C. 1939. II. 325) Unters. dem zweiatomigen Mol. HgCl zugeordnet. Die Ausdehnung der Messung nach dem violetten Ende führte zur Feststellung einer charakterist. elektron. Dublettstruktur mit einem Dublettabstand von ca. 90 cm^{-1} . Das ganze Syst. wird dem Übergang $^2\Pi - ^2\Sigma$ zugeschrieben. Unter Bezugnahme auf die stärker entwickelte Kantenfolge ergaben sich die Dissoziationsenergien für die oberen u. unteren Zustände zu $D' = 6,3 \text{ eV}$; $D'' = 4,8 \text{ eV}$, während die atomare Anregungsenergie zu ca. $6,0 \text{ eV}$ geschätzt wird, was für die Dissoziationsprodd. $\text{Hg}(^1\text{S}) + \text{Cl}(^2\text{P})$ u. $\text{Hg}(^1\text{P}) + \text{Cl}(^2\text{P})$ -Atome wahrscheinlich macht. (Proc. nat. Inst. Sci. India 7. 351—58. 22/12. 1941. Waltair, Andhra Univ.)

WISSEROTH. 118

M. G. Sastry, *Das Ultraviolett-Bandenspektrum von Quecksilberbromid* (vgl. vorst. Ref.). Das von WIELAND dem dreiatomigen Mol. HgBr₂ zugeschriebene Bandensyst. im Gebiet 2900 bis 2650 Å ordnet Vf. dem zweiatomigen Mol. HgBr zu. Einige von WIELAND angegebene Bandenköpfe werden als von den OH-Banden des in geringer Menge im Entladungsröhr anwesenden Wasserdampfes verursacht, festgestellt. Vf. gibt die Schwingungsanalyse des Systems. Von 105 gemessenen Linien konnten 86 eingeordnet werden. Aus annähernd gleicher Intensität der den beiden Isotopen Br⁷⁹ u. Br⁸¹ entsprechenden Bandenköpfen wird auf das Verhältnis beider wie 1:1 geschlossen. Die Dissoziationsenergie der oberen u. unteren Zustände folgen zu $1,81 \text{ eV}$ u. $1,15 \text{ eV}$, die atomare Anregungsenergie zu $4,92 \text{ eV}$. Entsprechend der letzteren u. in Analogie zu den Elektronenanregungsverhältnissen bei den Halogeniden der Elemente der II. Gruppe des Period. Syst. folgen als Dissoziationsprodd. $\text{Hg}(^1\text{S}) + \text{Br}(^2\text{P})$ u. $\text{Hg}(^3\text{P}) + \text{Br}(^2\text{P})$ -Atome. (Proc. nat. Inst. Sci. India 7. 359—67. 22/12. 1941.)

WISSEROTH. 118

J. D. H. Donnay, *Transponieren einer triklinen Elementarzelle in die herkömmliche Orientierung*. Anweisungen u. Tabellen zum Transponieren unter Beachtung folgender Regeln: Die Achsen müssen entlang den 3 kürzesten Translationen gehen, sie müssen so benannt werden, daß $c < a < b$ ist u. so orientiert sein, daß das Achsenkreuz rechteckig ist, wobei α u. β beide stumpfe Winkel sein müssen. (Amer. Mineralogist 28. 507 bis 511. Sept./Okt. 1943. Wilmington, Del. Hercules Powder Comp., Exp. Stat.)

W. FABER. 119

Aimé Cotton, *Bemerkungen zur Magnetophorese, zu den Photonen und zu den Symmetrieelementen eines polarisierten Lichtstrahles*. Die C. 1948. II. 564 referierte Arbeit des Vf. stellt eine Fortführung der vorliegenden dar, in der die Erscheinungen der Magnetophorese (vgl. EHRENHAFT, C. 1940. II. 1983) ausführlicher diskutiert werden. Vf. geht hierbei von den Symmetrieelementen eines polarisierten Lichtstrahles aus u. betrachtet das die Phoresevorgänge hervorrufofende Lichtbündel als aus bewegten Photonen bestehend. (C. R. hebéd. Séances Acad. Sci. 223. 833—36. 18/11. 1946.)

FUCHS. 119

Taro Suga und **Masahide Kamiyama**, *Photographie mittels Leuchtstoffschirmen im extremen Ultraviolett*. Die Empfindlichkeit der Leuchtstoffe Mg- u. Ca-Wolframat, Cd- u. Zn-Silicat sowie Cd-Borat für 230—1000 Å wird durch photograph. Aufnahmen des

He-Spektr. unter Benutzung von Leuchtstoffschirmen untersucht. Die Linienschärfe ist derjenigen einer Vergleichsaufnahme mit einer SCHUMANN-Platte unterlegen. Die Belichtungszeiten sind 1—6 Std. gegenüber 20 Min. bis 3 Std. bei SCHUMANN-Platten. (Sci. Pap. Inst. physic. chem. Res. [Tokyo] 39. Nr. 1069. 219—22. Dez. 1941. [Orig.: engl.] RUDOLPH. 125)

A₄. Thermodynamik. Thermochemie.

G. Sandor, *Entropie und Wahrscheinlichkeit*. (Sitzungsbericht) Über die Grenzen der Gültigkeit des BOLTZMANNschen Postulats, dessen Bedeutung gegenüber derjenigen des Prinzips der Zerstreung der Energie abgegrenzt wird. (J. Chim. physique Physico-Chim. biol. 43. 110—11. März/April 1946.) KIRSCHSTEIN. 146

G. Sandor, *Der zweite Hauptsatz der Thermodynamik und das Leben*. Sitzungsbericht, in dem darauf hingewiesen wird, daß die Lebensvorgänge zwar dem BOLTZMANNschen Postulat zuwiderlaufen, nicht aber dem Prinzip der Zerstreung der Energie. (J. Chim. physique Physico-Chim. biol. 43. 111. März/April 1946.) KIRSCHSTEIN. 146

Bruce Longtin, *Statistische Verteilungsgesetze für Meßprozesse*. 1. Mitt. Vf. zeigt in einer Analyse der statist. Mechanik, daß das Prinzip der wahrscheinlichsten Verteilung auch auf Systeme anwendbar ist, die sich nicht im Gleichgewicht befinden. Die Meth. wird auf Systeme angewandt, bei denen eine nicht-MAXWELLSche Geschwindigkeitsverteilung gefordert wird. Die Geschwindigkeitsverteilung der Moll. jeder Gruppe mit bestimmter mittlerer Geschwindigkeit ist jedoch eine MAXWELLSche bzgl. der mittleren Gruppengeschwindigkeit. Die mittlere Gesamtenergie eines solchen Syst. ist dann die Summe der kinet. Energien der verschied. Molekülgruppen u. der mittleren MAXWELLSchen Energie entsprechend dem gegebenen Vol. u. der Temperatur. (J. chem. Physics 10. 546—50. Aug. 1942. Chicago, Ill., Inst. of Technol.) SPEER. 146

Bruce Longtin, *Statistische Verteilungsgesetze für Meßprozesse*. 2. Mitt. *Nicht einheitliche Verteilungen*. (1. vgl. vorst. Ref.) Vf. wendet die oben entwickelte statist. Meth. auf die Behandlung von Meßprozessen an, die dad. gek. sind, daß die statist. Elemente aus Experimenten an einzelnen Systemen bestehen, deren charakterist. Größen in besonderer Weise von der Zeit abhängen. Das Ergebnis ist auf relativ dichte Molekülsysteme anwendbar. Hierbei wird angenommen, daß alle Variablen zu jeder Zeit statist. reproduzierbar sind, u. daß die Molekülbewegung nicht diskontinuierlich verläuft. Bes. wird der Fall betrachtet, daß die mittlere Lage u. kinet. Energie der Moll. reproduzierbar sind. Unter Gleichgewichtsbedingungen red. sich diese Form zum entsprechenden klass. Verteilungsgesetz. (J. chem. Physics 10. 551—56. Aug. 1942.) SPEER. 146

Jiro Oishi, 0° und 100° C-Isothermen von Helium, Wasserstoff, Neon, Argon, Luft und Kohlendioxyd bei Drucken unter 2 Atmosphären und die absolute Temperatur von 0° C. Tabelle. (Sci. Pap. Inst. physic. chem. Res. [Tokyo] 40. Nr. 1113—1114, Bull. Inst. physic. chem. Res. [Abstr.] 21. 59. Nov. 1942. [Auszug: engl.]) GEHLEN-KELLER. 149

Célia Martinez, *Einfluß einer kleinen Menge Tonerde auf den Punkt des Schmelzbeginns von Quarz*. In ähnlicher Weise wie bei reinem Quarz (vgl. C. 1947. 897) wurde der Beginn des Schmelzens an Quarz mit $1^{\circ}/_{00}$ Al_2O_3 untersucht. Die Proben wurden auf bestimmte Temp. während wachsender Zeiten erhitzt u. der Geh. an verbliebenem Quarz u. an neuentstandenen Cristobalit durch therm. Analyse (Differentialmeth.) ermittelt. Der Schnittpunkt der Kurve der Umwandlungsgeschwindigkeit des Quarzes mit der Temperaturachse gibt die Temp. des beginnenden Schmelzens an: 1315° . Durch $1^{\circ}/_{00}$ Al_2O_3 wird der Schmelzbeginn von Quarz also um 145° erniedrigt. (C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 223. 657—59. 28/10. 1946.) SKALIKS. 150

Walter H. Byers, *Molwärmen von Kohlenstofftetrafluorid aus Ultraschallmessungen*. Vf. mißt bei 22° die Geschwindigkeit u. die Absorption von Ultraschallwellen in CF_4 in Abhängigkeit von $\log f/p$ für die Frequenz $f = 290,7$ u. $615,5$ kHz u. Gasdrucken p zwischen $1/3$ u. 3 at. Aus den Meßergebnissen berechnet Vf. die Molwärme bei konstantem Vol. für $f = 0$ u. $f = \infty$: $C_0 = 13,5 \pm 0,5$ cal/Mol u. $C_{\infty} = 6,0 \pm 0,2$ cal/Mol. Die mittlere Relaxationszeit, die für die akust. Relaxation maßgebend ist, ergibt sich zu $(7,6 \pm 0,5) \cdot 10^{-7}$ Sekunden. (J. chem. Physics 11. 348—50. Aug. 1943.) FALKENHAGEN. 151

A₅. Grenzschichtforschung. Kolloidchemie.

Francisco Garcia Estartus, *Morphologie der Micell- und Makromoleküle*. Kurzer Abriss der neueren Anschauungen über die Strukturen der Kolloidteilchen. (Afinidad [3] 23. 328—34. Jan./Febr. 1946.) MESECH. 160

Shridhar Sarvottam Joshi und A. Purushottam, *Koagulation von Kolloiden durch Behandlung mit Hochfrequenzschwingungen*. Prakt. vollständige Koagulation wurde bei Behandlung mit der aus einer Funkenentladung stammenden Hochfrequenzentladung

beobachtet bei As_2S_3 , Sb_2S_3 , schwach u. stark alkal. *Na-Oleat-Lsg.*, *Cu-Ferrocyanid*, $Fe(OH)_3$ (positiv u. negativ), MnO_2 , *Preußisch-Blau* u. *S*; schwache Koagulation erfolgte bei CdS , während beim Hg , $Al(OH)_3$ (positiv) u. Vanadinsäure keine Koagulation eintrat. Der mögliche Einfl. einer Kataphorese u. Micellenorientierung wird diskutiert, sowie als zusätzliche Faktoren dielektr. Absorption u. Gleichrichtung eines Teils des eingestrahlt Wechselstromes durch die Micellen erörtert. (J. Indian chem. Soc. 18, 138—40. März 1941. Benares, The Hindu Univ., Chem. Labor.) NIEMITZ, 163

A. Dognon und L. Gougerot, *Zum Gesetz der Veränderung der Oberflächenspannung der Lösungen in Abhängigkeit von der Zeit*. Mit Hilfe eines von Vff. früher beschriebenen Gerätes werden Lsgg. von *Sulfolauraten*, *Oleaten*, *Glykollaten* u. verschied. *Albumine* in dest. W. untersucht. Es zeigt sich, daß die Verbb. mit augenblicklich erfolgender Molekül-orientierung von denen zu unterscheiden sind, die einen starren Film mit langsamer Molekülorientierung erzeugen. Bes. *Saponin* mit seiner starren Oberfläche entfernt sich am meisten von den bekannten Gesetzen. Die Versuchsergebnisse werden durch das Gesetz von LECOMTE DU NOUY am besten beschrieben. (J. Chim. physique Physico-Chim. biol. 40, 127—32. 1943. Paris, Fac. de Médecine, Labor. de Phys.) WESLY, 166

Edouard Calvet, *Über das Diffusionsgesetz in Flüssigkeiten*. Für den durch $k = (dc/dt)/(d^2c/dx^2)$ definierten Diffusionskoeff. wird für sehr kleine Konz. c die Beziehung abgeleitet: $k = k_0(1 - A\varphi)$, worin $A = RT/a - b$, a , u . $b =$ Konstanten der VAN DER WAALSSchen Zustandsgleichung, $\varphi = (dc/dx)^2/(d^2c/dx^2)$, $dc/dx =$ Konzentrationsgradient. Die Gültigkeit der Beziehung wird durch einige interferometr. Diffusionsmessungen bestätigt (Messungen bei endlichen c - u. dc/dx -Werten u. Extrapolation auf $c = 0$ u. $dc/dx = 0$). Für k_0 bzw. A wurden so gefunden: *Rohrzucker* in reinem W. bei 19° $0,465 \cdot 10^{-3}$ bzw. $3,7 \cdot 10^3$; *Hydrochinon* in W. bei $15,7^\circ$ $0,83 \cdot 10^{-5}$ bzw. $0,22 \cdot 10^3$ u. *Ae.* in W. bei 15° $0,66 \cdot 10^{-5}$ bzw. $0,6 \cdot 10^3$. (J. Chim. physique Physico-Chim. biol. 43, 84—87. März/April 1946.) FUCHS, 171

L. Tisza, *Ultraschallabsorption und Stokesche Viskositätsbeziehung*. Mit der Einführung zweier unabhängiger Viskositätskoeffizienten wird in Übereinstimmung mit den Experimenten eine phänomenolog. Theorie der Absorption u. Dispersion, in Analogie zu den opt. Phänomenen entwickelt. (Physic. Rev. [2] 61, 531—36. 1/15. 4. 1942. Cambridge, Mass., Inst. of Technol., Georg Eastman Res. Labor. of Phys.) STEIL, 172

Raymond Lautié, *Über die Viscosität der flüssigen Öle*. Die von verschied. Autoren aufgestellten Formeln mit 3 Konstanten, die die Viscosität mit der Temp. im Falle von den fl. Ölen ähnlichen Fl. in Beziehung bringen, werden erörtert. Die von SLOTE im Jahre 1888 aufgestellte Formel befriedigt für nicht zu kleine Fließbarkeiten bei Drucken unterhalb 1 at recht gut. (Bull. Soc. chim. France, Mém. [5] 12, 631—36. Juli/Sept. 1945.) WESLY, 172

B. L. Steierman, H. Insley und W. H. Parsons, *Korngrößeneinteilung von Diamantpulver*. Als am besten geeignet zur Dispergierung u. Sedimentation des Diamantpulvers erwies sich eine verd. wss. Gelatinelösung. Sieben ergab eine klare Trennung der größeren Korngrößenfraktionen, wenn die grobe Fraktion nach dem Sieben mehrmals in Aceton gewaschen wurde. Für techn. Zwecke erwies sich der etwas abgeänderte COOKESche Elutriator als sehr geeignet. Es wird eine Klassifikation des Pulvers nach Korngröße, Siebnummer u. Klassenbezeichnung mitgeteilt. (J. Res. nat. Bur. Standards 36, 469—78. Mai 1946.) GOTTFRIED, 175

S. C. Blacktin, *Die Leistung des Elektrotormeters, des Ultramikroskops und des Niederschlagzählers bei der Teilchenbestimmung*. Teilchenzählungen an den Rauchen von MgO u. Streichholzköpfen mit Teilchengrößen von $0,4$ — 4μ ergaben, daß die mit den drei Geräten erhaltenen Werte untereinander gut übereinstimmen. Es werden die Vorzüge u. Nachteile dieser App. vergleichend besprochen. (J. Soc. chem. Ind., Trans. and Commun. 61, 161—62. Okt. 1942. Leeds.) HENTSCHEL, 175

A₆. Strukturforschung.

J. Monteath Robertson, *Streuungsmethoden in der modernen Strukturchemie*. (Vortrag.) Vff. bespricht zusammenfassend Methodik, Anwendungsmöglichkeit u. -begrenzungen von Elektronenstreu- u. Röntgenstrukturuntersuchungen. Als Anwendungen in der Strukturchemie werden bes. diskutiert die Beziehungen zwischen Bindungslängen u. -multiplizität bzw. Ionencharakter einer Bindung, sowie mögliche Ausweitungen der Methoden zur Best. der Lage von H-Atomen u. der genauen Elektronenverteilung. — 45 Literaturangaben. (J. chem. Soc. [London] 1945, 249—57. Jan./April.) KRESZE, 181

Robert G. Picard, *Neue Entwicklungen in der Elektronenmikroskopie*. Allg. Überblick über den Stand der Elektronenmikroskopie in den USA 1945 (RCA-Mikroskope, Schnellschnittmikrotom, Abdruckverf., Stereo- u. Beugungsaufnahmen). (J. Franklin Inst. 239, 421—36. April 1945. Camden, N. J., RCA Victor Division.) LENZ, 181

R. Brill und H. Krebs, Verfahren zur Erzeugung lichtstarker Röntgenreflexe mit monochromatischer Strahlung. Durch Kombination des JOHANNSENSCHEN Verf. zur Herst. konvergenter monochromat. Röntgenstrahlen mittels eines gebogenen hohlgeschliffenen Quarzkristalls mit der Aufnahmeanordnung nach BRAGG-BRENTANO ist es Vf. gelungen, lichtstarke Interferenzen sehr geringer Halbwertsbreite zu erzeugen. Der JOHANNSEN-Kristall monochromatisiert die Röntgenstrahlung u. fokussiert sie dabei an einem Punkt, an dem sich die Spaltblende der Kamera befindet. Die Spaltblende befindet sich geometr. in der Zylinderfläche des Films. Unmittelbar vor dem Film läuft eine Blende mit der doppelten Winkelgeschwindigkeit hin u. her, mit der sich das plättchenförmige Präp. dreht. Es kann dadurch nur die Strahlung auf den Film gelangen, die das Präp. unter dem Einfallswinkel verläßt. Prakt. wird das dadurch erreicht, daß die Blende beiderseits mit Blei-Gummifolien verbunden ist, die in einer Führung vor dem Film verschiebbar angeordnet sind. (Naturwissenschaften 32. 75. Febr./März 1944. Darmstadt, TH, Eduard-Zintl-Inst. f. anorgan. u. physikal. Chemie.) B. REUTER. 181

Jerry M. Waite, Dünnwandige plastische Capillaren für Röntgenstrahlenbeugung. Nach NESS (vgl. C. 1946. I. 1913) werden dünnwandige plast. Capillaren durch Überziehen von gezogenen Glascapillaren mit plast. M. u. nachträglicher Entfernung des Glases durch HF oder Herausbrechen hergestellt. Vf. beschreibt eine einfache Meth. zur schnellen Herst. großer Mengen plast. Capillaren von gleichmäßigem Durchmesser (0,45—0,75 mm) u. gleichmäßiger Wandstärke (0,03—0,05 mm), Länge 3 cm. Mit Graphitpulver gegen Anhaften der plast. M. bedeckter sauberer. ausgeglühter Cu-Draht erhält den Überzug durch Eintauchen in eine 10%ige Lsg. von „Parlodion“ in Amylacetat. Beim Strecken des Cu-Drahtes können die trockenen plast. Capillaren leicht abgezogen werden. (Rev. sci. Instruments 17. 557. Dez. 1946. Dallas, Tex., Magnolia Petroleum Co., Field Res. Laborr.) KÖHN. 181

H. N. Bose, Über die Aktivierungsenergie des Chlorions in Alkalihalogenid-Kristallen. Vf. berechnet die Aktivierungsarbeit W_H , welche zur Loslösung eines Chlorions mit der Ladung e aus einem Alkalichloridkristall notwendig ist, als Differenz der Gitterenergie W_L u. der potentiellen Energie $1/2 e\phi$ des freigewordenen Gitterpunktes. Dessen Potential ϕ ist 1) gleich der Summe von W_H u. der Elektronenaffinität E u. 2) gleich der Differenz der in Volt umgerechneten Wellenlängen der Absorptionskante u. der kurzwelligsten β -Linie des K-Spektrums. Wird ϕ nach 2) gemessen, so kann W_H nach 1) ermittelt werden ($E = 3,75$). Für NaCl ist $W_H = 5,01$, für KCl 5,15. Die von MOTT u. LITTLETON (C. 1938. II. 1739) für den Fall, daß die Nachbarionen a) in Ruhe b) in Bewegung um ihre Gleichgewichtslagen sind, berechneten W_H -Werte sind für NaCl a) 6,42, b) 5,1 u. für KCl a) 5,74, b) 4,79 (Energiewerte in eV). Daraus, daß die gemessenen W_H -Werte besser mit Fall b) übereinstimmen, glaubt Vf. die Annahme begründen zu können, daß nach Absorption von Strahlungsquanten durch Kristallionen die Wiederherstellung der Ionenordnung vor dem Emissionsakt erfolgt. (Proc. nat. Inst. Sci. India 11. 133—35. 30/6. 1945. Calcutta, Univ. Coll. of Sci., Dep. of Phys.) R. WOLFF. 182

Kasimir Fajans und Theodore Berlin, Quantelung von Molekülen, zwischen- und innermolekulare Kräfte. Bei den 2atomigen Moll., z. B. P_2 , wird unterschieden zwischen der Quantelung der Kernelektronen u. der Valenzelektronen. Bei letzteren kann die Quantelung entweder unter Berücksichtigung des Feldes beider Kerne oder der Felder der einzelnen Kerne durchgeführt werden. Das PAULI-Prinzip wird getrennt auf beide Fälle angewandt. So ist es möglich, den großen Unterschied in der Stärke des äußeren Feldes von N_2 u. P_2 in Beziehung zur Größe der Kerne N^{5+} u. P^{5+} zu bringen. Der Vgl. der innermolekularen Bindungskräfte bei (AB) mit denen bei (AB)⁺ zeigt, daß bei N_2 alle 10 Valenzelektronen, bei HCl alle 8 an der Bindung der Kerne teilhaben. Auch die Monohydride werden in diesem Zusammenhang untersucht. (Physic. Rev. [2] 63. 309. 1/15. 4. 1943. Ann Arbor, Michigan, Univ., Dep. of Chem.) LIERMANN. 182

Kasimir Fajans und Norman Bauer, Elektronenstruktur und Stabilität der Wasserstoffhalogenide und der komplexen Ionen XO_4 . In den Wasserstoffhalogenidmoll. kann das Proton in die Elektronenschale des Anions bis zu einer Tiefe eindringen, die für den vereinfachten Fall von Kugelsymmetrie durch die Bedingung charakterisiert werden, daß das Ausmaß von negativer Ladung außerhalb der Kugel vom Radius r_0 gleich $-1e$ ist. Die wellenmechan. Verteilung der negativen Ladung des freien Halogenidions wird durch die Einführung des Protons in der Weise geändert, daß das Schwerzentrum eines Betrages der Ladung gleich $-(1-x)e$ von dem Halogenkern nach dem Proton verschoben wird. Der Teil $(1-x)$ nimmt mit der elektron. Polarisierbarkeit des Anions zu u. würde gleich 1 sein für ein Ion mit unendlich großer Polarisierbarkeit (vollkommen unipolarer Bindungstyp). Für die komplexen Ionen SiO_4^{4-} , PO_4^{3-} , SO_4^{2-} u. ClO_4^- wird die Abstufung der X-O-Abstände u. der molaren Dispersion verständlich gemacht. Da diese Ionen das Er-

gebnis der Polarisation von O^- durch Si^{4+} , P^{5+} , S^{6+} u. Cl^{7+} u. die X-O-Bindung mit ihrer stufenweisen Änderung nach dem unpolaren Typ zu darstellen. Die relativ instabilen HJ u. ClO_4^- nähern sich dem unpolaren Bindungstyp mehr als irgendeine andere der hier betrachteten Verbindungen. Die Verallgemeinerung dieser Beziehung zwischen Instabilität u. dem Grad der Deformation der Elektronenschalen erklärt auch, warum Verbb. wie FO_4^- u. BrO_4^- unbekannt sind. (J. chem. Physics 10, 410—15. Juli 1942. Ann Arbor, Michigan, Univ., Dep. of Chem.)

GOTTFRIED. 182

G. M. Phillips, J. S. Hunter und L. E. Sutton, *Untersuchung über das Vorkommen der Koordinations- oder Dativ-(Semipolar)-Bindung durch Messungen elektrischer Dipolmomente*. Für die Unterss. werden zahlreiche Verbb. von Phosphinen (I) u. Sulfiden (II) u. ihrer Komplexe mit BF_3 (III) u. BCl_3 (IV) dargestellt u. die Dipolmomente angegeben. Die bei der Bldg. von Bindungen zwischen I u. II einerseits u. O oder S andererseits auftretenden Änderungen der Momente werden mit denen verglichen, die bei der Bldg. von Komplexen mit III u. IV, wobei das B eine Koordinationsbindung annimmt, entstehen. Diese Änderungen werden in Beziehung zu den Änderungen gebracht, die auftreten, wenn Amine oder Ester zu den gleichen Atomgruppen Bindungen herstellen. Die Ergebnisse zeigen, daß die ältere Anschauung, der zufolge die an ein Zentralatom gebundenen O-Atome der höheren Oxyde u. Oxysäuren der Elemente der Gruppen V, VI u. VII durch Doppelbindungen gehalten werden, wahrscheinlicher ist, als daß sie durch Koordinations- oder Dativbindungen verknüpft sind. Die beträchtliche Verkürzung der Bindungen auf geringere Werte, als man für Doppelbindungen erwarten müßte, wird als Beispiel dafür angesehen, daß n. starke Bindungen zu anomaler Kürze streben. Die entsprechende Bindung in einem Phosphinin ergibt weniger deutliche Aufschlüsse. *Dimethylsulfonium-9-fluorenylidid* ist hochpolar; die beiden Mol.-Teile sind koordinativ gebunden. Vermutlich ist die Verb. nur infolge der auf der Resonanz im Ringsyst. beruhenden Stabilisierung existenzfähig. Die Struktur, niedrige Polarität u. geringe Beständigkeit von O_3 werden erörtert. Die Beständigkeit der höheren Oxysäuren der *Halogene* kann auf die Bldg. multipler Bindungen zurückgeführt werden. *F* kann weder solche noch stark koordinative Bindungen bilden, woraus sich erklärt, daß es keine höheren Oxysäuren bilden kann. (J. chem. Soc. [London] 1945. 146—62. Jan./April. Oxford, The Dyson Perrins and Physic. Chem. Labors.)

WESLY. 182

P. Coheur und J. M. Lejeune, *Über den Nachweis der Kristallorientierung mittels Röntgenstrahlen*. Mit Hilfe einer Spezialkamera gelingt es, relativ große Kristallkörner vorausgesetzt, einen besonderen Typ der Rekristallisation bei kub., flächenzentrierten Metallen u. Legierungen röntgenograph. zu verfolgen. (Rev. univ. Mines, Metallurg., Trav. publ., Sci. Arts appl. Ind. [9] 1, (88). 28—32. 15/7. 1945.)

RUMPF. 197

B. Anorganische Chemie.

N. R. Dhar, *Der Mechanismus exothermer und endothermer induzierter Reaktionen und eine neue Art von Bindung atmosphärischen Stickstoffs*. Es wird nach einer ausführlichen Diskussion über die Bldg. von H_2O_2 bei der Autoxydation darauf hingewiesen, daß bei der Autoxydation von Kohlehydraten u. Fett usw. an geeigneten Oberflächen wie ZnO , Al_2O_3 , Fe_2O_3 u. a. auch atmosphär. N zu Nitraten gebunden werden kann. Durch die Einw. von Sonnenlicht wird diese Nitratbldg., die auch in vollständiger Abwesenheit von Bakterien erfolgt, beträchtlich verstärkt. Vf. schätzt, daß auf diese Weise mehr N gebunden wird, als durch die industrielle N_2 -Düngerproduktion. (Ind. News Edit. J. Indian chem. Soc. 5. 210—20. 1942. Allahabad Univ.)

SAMMET. 243

S. D. Chatterjee, *Eine Mitteilung über die „kinetische“ Äquivalenz der Bromatome in Phosphorpentabromid*. Vf. untersucht die kinet. Gleichwertigkeit der Br-Atome in PBr_5 . PBr_3 wird mit C_2H_5Br (I) geschüttelt, das mit langsamen Neutronen bestrahlt wurde, I abdest., die Radioaktivität gemessen, Br_2 hinzugefügt, bis PBr_5 auskrist., durch Erhitzen auf 100° zerfällt PBr_5 rasch in PBr_3 u. Br_2 ; nach dem Austreiben von Br_2 mit CO_2 werden in verd. NaOH-Lsg. die Radioaktivitäten von PBr_3 u. NaBr gemessen, wobei diese etwa den Geww. der Br-Atome in PBr_3 u. Br_2 proportional sind. Weiter wurde radioakt. PBr_5 durch Austausch von PBr_3 mit bestrahltem I hergestellt, das in PBr_3 u. Br_2 zerfällt, wobei annähernd proportionale Radioaktivitäten gemessen wurden, also die Br-Atome in PBr_5 funktionell äquivalent sind. — Werden gleiche Mengen Br enthaltendes PBr_3 u. PBr_5 mit gleichen Mengen Neutronen bestrahltem akt. Bromid ausgetauscht, so ist die Radioaktivität in PBr_5 viel größer als im Falle von PBr_3 , u. die chem. Bindung des Br-Atoms scheint in PBr_3 größer als in PBr_5 zu sein. (J. Indian chem. Soc. 19. 49—50. Jan. 1942.)

GEHLEN-KELLER. 248

Paul M. Doty und Joseph E. Mayer, *Die Elektronenaffinität des Broms und eine Untersuchung seiner Zersetzung an heißem Wolfram*. Die Elektronenaffinität des Br wurde durch Messung des Verhältnisses der einen heißen W-Draht verlassenden Ionen u. Elektronen entsprechend $\text{Br} + e \rightarrow \text{Br}^-$ zu $80,5 \pm 0,4$ kcal/mol bestimmt. Die Messungen erstrecken sich über einen Temperaturbereich von 700° u. einen Druckbereich von $0,39\text{--}21,2\mu$. Der Dissoziationsvorgang des Broms unter diesen Verhältnissen ist eine Rk. erster Ordnung. (J. chem. Physics 12. 323—28. Aug. 1944. New York. Columbia, Univ.) RUMPF. 248

Toyosaku Murooka, *Untersuchungen an Hyposulfiten*. 8. Mitt. Über die Oxydation von Sulfid, Thiosulfat und Hyposulfid durch Kaliumpermanganat. (Permanganometrische Titration in alkalischen Lösungen. 4. Mitt.) Sulfid, Thiosulfat u. Hyposulfid können quantitativ zu Sulfat durch übersättigtes KMnO_4 in alkal. Lsgg. oxydiert werden. (Sci. Pap. Inst. physic. chem. Res. [Tokyo] 40. Nr. 1113/1114. Bull. Inst. physic. chem. Res. [Abstr.] 21. 61. Nov. 1942. [Auszug: engl.] GEHLEN-KELLER. 253

Toyosaku Murooka, *Untersuchungen an Hyposulfiten*. 9. Mitt. Über die iodometrische Titration von Hyposulfid. (8. vgl. vorst. Ref.) Experimentelle Bestätigung der quantitativen Überführung von Tri- u. Tetrathionat u. kolloidem S in Thiosulfat durch Kochen mit kaust. Alkali bzw. Sulfid nach der Meth. von WOLLAK. (Sci. Pap. Inst. physic. chem. Res. [Tokyo] 40. Nr. 1119/1120, Bull. Inst. physic. chem. Res. [Abstr.] 22. 2. Jan. 1943. [Orig.: engl.] GEHLEN-KELLER. 253

Toyosaku Murooka, *Untersuchungen an Hyposulfiten*. 10. Mitt. Über die Reduktion von Natriumhydrogensulfid durch Zinkamalgame. (3. Mitt.) (9. vgl. vorst. Ref.) Die Geschwindigkeit der Red. von NaHSO_3 durch Zn-Amalgam hängt weitgehend von der Konz. des Zn im Amalgam u. der undissoziierten H_2SO_3 in der Lsg. ab. (Sci. Pap. Inst. physic. chem. Res. [Tokyo] 40. Nr. 1121/22. Bull. Inst. physic. chem. Res. [Abstr.] 22. Nr. 2. 10. 1/2. 1943. [Ausz.: engl.] GEHLEN-KELLER. 253

W. F. Bradley, *Molekularassoziationen zwischen Montmorillonit und einigen polyfunktionalen organischen Flüssigkeiten*. Die Verb. einer Zahl von polyfunktionalen gesätt. aliph. Ketten (aliph. Di- u. Polyamine, Glykole, Polyglykole u. Polyglykoläther) mit der Kristallgitterebene des Montmorillonits legt Zeugnis ab von dem Auftreten stärkerer Bindungskräfte zwischen Methylengruppen u. den Sauerstoffschichten des Tonerde-minerals (C—H...O). Eine ähnliche, etwas schwächere Wrkg. üben diese Sauerstoffschichten auf einige aromat. Ringe aus. (State Illinois, Divis. State geol. Surv., Rep. Invest. 1945. 5—12.) HALLER. 294

Robert Taft und Lee H. Horsley, *Einige physikalisch-chemische Eigenschaften des Systems Wasser—Thalliumformiat*. Von wss. Lsgg. mit 10, 20, 40, 60 u. 80% Thalliumformiat werden D., Viscosität, Oberflächenspannung u. Leitfähigkeiten in einem Temperaturbereich von $0\text{--}60^\circ$ angegeben. Weiter sind die Löslichkeit in Abhängigkeit von der Temp. u. die Gefrierpunkte der Lsgg. bestimmt worden. Die Werte für die DD. liegen höher u. für die Viscosität niedriger als bei der Mehrzahl wss. Lösungen. Die überaus hohen Löslichkeiten sind auch bei anderen Tl-Salzen zu finden. Vff. nehmen an, daß Thalliumformiat bei allen Konz. vollständig dissoziiert ist. (Univ. Kansas Sci. Bull. 23. 3—24. 15/5. 1942. Univ. of Kansas, Dep. of Chem.) v. SCHIESZL. 297

Therald Moeller und H. E. Kremers, *Beobachtungen an den Seltenen Erden*. 50. Mitt. Die Trennung des Erbiums vom Yttrium durch fraktionierte Fällung der Cyanoferrate-II. (49. vgl. KLEINBERG u. a. C. 1940. I. 350.) Es werden quantitative Untere. ausgeführt über den bei der fraktionierten Fällung von Y- u. Er-Cyanoferrat-II auftretenden Trenneffekt. Zu einer 2%ig. (Er, Y)Cl₃-Lsg. in 3nHCl mit 10% NH_4Cl wurde bei Zimmertemp. soviel 20%ig. $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ -Lsg. unter langsamem Rühren zugegeben, daß etwa die Hälfte der Erden gefällt wird; nach mehrstd. Stehen wurde filtriert. Aus den Cyanoferratndd. wurde ein Teil des Fe durch Kochen mit 50%ig. NaOH entfernt, der Rest mittels Oxalatfällung von den Erden abgetrennt. Notwendig für das Gelingen der Cyanoferratfällung ist die sorgfältige Entfernung des Fe, das auch in Spuren eine kristalline Fällung der Erdcyanoferrate verhindert. Die quantitative Er-Best. erfolgte spektralphotometr. mit Hilfe der Er-Absorptionsbanden bei 489 u. 653 μ . Die Wirksamkeit dieses Verf. wurde an einer Reihe von unreinen Er_2O_3 -Präpp. geprüft; z. B. lieferte die Fraktionierung von 57% Er enthaltendem Rohoxyd folgende Einzelfractionen (in Klammern: Er_2O_3 -Gehalt): 4,8 g (89%), 2,1 g (86%), 5,9 g (80%), 6,8 g (62%), 6,7 g (38%), 15 g (niedrig). Eine Reihe anderer Fractionen lieferte die folgenden Ausbeuten u. Anreicherungen: 6,19 g (87%) \rightarrow 3,14 g (98,5%) (2 Fällgg.); 5,9 g (80%) \rightarrow 1,3 g (94%) (4 Fällgg.); 13,8 g (59%) \rightarrow 2,35 g (93%) (4 Fällgg.); 20,3 g (27%) \rightarrow 2,8 g (80%) (4 Fällgg.) u. 45 g (17%) \rightarrow 5,6 g (48%) (3 Fällgg.). Aus den letzten Mutterlaugen konnten darüber hinaus die folgenden Oxyde gewonnen werden: 5 g (65%), 17,6 g (44%) u. 9,5 g (27%). (J. Amer. chem. Soc. 66. 307. Febr. 1944. Urbana, Ill. Univ., Noyes Chem. Labor.) WEIGEL. 303

Arthur W. Hixson und Ralph E. C. Fredrickson, *Hydrolyse von Titanysulfatlösungen*. Im Anschluß an frühere Arbeiten (C. 1933. I. 2929) wurde die Hydrolyse von Lsgg. von $TiOSO_4 \cdot 2H_2O$ (I), systemat. unter verschied. Bedingungen untersucht. Bei I-Lsgg. ohne H_2SO_4 -Zusatz wird als 1. Rk. 50% der gebundenen H_2SO_4 unter Bldg. eines *kolloid-lösl. bas. Komplexes* (II) mit dem Verhältnis $TiO_2 : SO_3 = 2 : 1$ abgespalten, später sukzessive weitere Mengen. Gegenüber H_2O_2 u. Licht von 5900Å verhalten sich stöchiomet. ident. I-Lsgg. je nach ihrer Darst. verschieden. Bei einer zuerst mit W. angesetzten u. dann angesäuerten Lsg. (a) reagierten zunächst nur 50% des Gesamt-Ti in II; sie braucht zur vollen Farbentw. 2 Std., während diese bei einer sofort mit verd. H_2SO_4 hergestellten Lsg. nach ca. 1 Min. abgeschlossen ist. Dies spricht für das Vorliegen 2 verschied. Verbindungstypen, u. zwar für das von II in der (a)- u. in rein wss. Lsg.; dieser Komplex wurde selbst nach 73 Tagen in mol. H_2SO_4 -Lsg. nicht völlig zerstört. Bis hinauf zu einer 0,6 mol. I-Lsg. gilt bei 4000 Å das BEERSche Gesetz; darüber hinaus tritt Abweichung in dem Sinne ein, daß 1 Mol. Ti in konz. Lsg. weniger Licht absorbiert als in verdünnter. Die Lichtdurchlässigkeit bei 3800 Å schwefelsaurer I-Lsgg. stieg mit dem Säuregrad bis zu einem Maximum bei 1,25—1,5 mol. Säure. Lsgg. niedrigerer Acidität ergaben beim Kochen anomale Fällungskurven, höhere Konz. normale. Die Anomalie ist auf die Peptisierung der Hydrolyseprodd. zurückzuführen; die sich stärker bei mehrstufiger, über II führende Hydrolyse auswirkt. Dieser Mechanismus scheint für alle Lsgg. mit Säurekonz. unterhalb des Maximums typ. zu sein. Hydrolyseprodd. oberhalb des Maximums ($\leq 1,5$ mol.) wurden prakt. nicht peptisiert u. gaben daher n. Fällungskurven; hier scheint kein bas. Komplex als Zwischenglied aufzutreten. (Ind. Engng. Chem., ind. Edit. 37. 678 bis 684. Juli 1945. New York, N. Y., Columbia Univ.) SCHULENBURG. 321

Hughes Frey, *Beitrag zur Untersuchung der Molybdänsäure und der Organomolybdänsäurekomplexe*. In verd. Lsg. liegt die Molybdänsäure, gleichgültig, von welchem Hydrat man ausgeht, stets in Form der 2bas. Säure H_2MoO_7 , vor. Sie ist stark nach der Gleichung: $H_2MoO_7 \rightleftharpoons [HMoO_7]^- + H^+$ dissoziiert. Die 2. Stufe ist sehr schwach dissoziiert; die Salze Me_2MoO_7 sind in wss. Lsg. stark hydrolyt. gespalten. $[HMoO_7]^-$ -Ion kommt in Lsgg. vor, deren pH -Wert 4,6 nicht überschreitet, wogegen die Menge $[MoO_4]^{2-}$ -Ion in dem Maße abnimmt, wie der Alkaligeh. zunimmt. Bei $pH \geq 7,2$ ist es ganz in MoO_4^{2-} -Ion übergegangen. Die konduktometr. Titration gestattet die gleichzeitige Best. von Molybdänsäure u. NH. in den NH₃-Molybdaten. Die Unters. der im Gleichgewicht mit Molybdätslgg. stehenden Salze im Polarisationsmikr. zeigt, daß die Lsg. bei $pH > 7,2$ kub. kristallisierendes $Na_2MoO_4 \cdot 2H_2O$, bei $pH = 5,65$ monoklin kristallisierendes $Na_2MoO_7 \cdot 5H_2O$ u. bei $pH 3,8$ $NaHMoO_7$ enthält. Eine Reihe von krist. Komplexen der Molybdänsäure mit Mannit, Glykokoll, Hexamethylentetramin, Antipyrin, Imidazol, *d-Arabo-tetrahydroxy-4* (oder 5)-*imidazol* werden hergestellt. Ihre Konst. wird mit physikochem. Verff. untersucht. Der Mannitkomplex entspricht der Formel $H[NH_3 \cdot C_6H_{14}O_6 \cdot HMoO_7]$. Durch Neutralisation dieser Säure mit NH_3 entsteht eine krist. Verb.: $NH_4 \cdot [NH_3 \cdot C_6H_{14}O_6 \cdot HMoO_7]$; die wss. Lsg. dieses Salzes unterliegt der Hydrolyse. Die genannten Komplexverbb. weisen die gleiche mol. Zus. auf: sie enthalten je 2 Mol. MoO_3 auf 1 Mol. organ. Base. Die konduktometr. Titration dieser Komplexe mit NaOH ermöglicht die Best. ihres Beständigkeitsgrades u. gibt ein genaues Maß für die Geschwindigkeit der Gleichgewichtsänderungen als Funktion des pH -Wertes der Lösungen. (Ann. Chimie [11] 18. 5—60. 1. Tafel. Jan.—März 1943.) WESLY. 336

P. Souchay, *Über das quaternäre System Phosphormolybdänsäure-Schwefelsäure-Wasser-Äther*. Mehrere drei- u. vierfache, auf das quaternäre Syst. $H_3[MoO_3]_2[PO_4] - H_2SO_4 - H_2O - (C_2H_5)_2O$ bezügliche Mischungen werden untersucht; eine dieser Mischungen wird häufig bei der P-Best. u. der Darst. der W- u. Mo-Heteropolysäuren benutzt. Die Eigg. des Syst. werden in mehreren Diagrammen wiedergegeben. (J. Chim. physique Physico-Chim. biol. 42. 61—70. 1945. Paris, Fac. des Sci., Labor. d'Enseign. de Chim. gén.) WESLY. 336

Pierre Souchay, *Beitrag zur Untersuchung der Heteropolywolframsäuren*. 5. Mitt. *Bedingungen für Abbau oder Bildung der Silico-, Arsen- und Phosphorwolframate*. (4. vgl. C. 1945. I. 1466.) Löst man in einer Pufferlsg. von $pH \leq 4$ ein Silico-10-Wolframat u. untersucht die Lsg. polarograph. bei einem Potential von 0,35 V, so erscheint beim Hinzufügen einer Na_2WO_4 -Lsg. sofort der polarograph. Knick des *Silico-12-Wolframats*. Wenn das als *Silico-10-Wolframat* angenommene Salz tatsächlich ein *Silico-11-Wolframat* ist, braucht man nur die Hälfte des Na_2WO_4 , das im umgekehrten Fall nötig ist. Die polarograph. Titration bietet also ein vorzügliches Mittel zur Entscheidung der genannten Frage. In dieser Weise werden eine Reihe von Heteropolywolframsäuren untersucht. In der Zersetzungszone dieser Verbb. ist das komplexe Ion nicht nur im Gleichgewicht mit $(WO_4)^{2-}$, sondern auch mit den Hexawolframationen, die sich bei passendem pH -Wert durch Polymerisation gebildet haben. Es ergeben sich für den Fall des $(PO_6 \cdot 11 WO_3)^{7-}$ die Gleich-

gewichte: 1) Anion + $n\text{OH}^- \rightleftharpoons (\text{HPO}_4)^{2-} + (\text{WO}_4)^{2-}$. 2) Anion + $n'\text{OH}^- \rightleftharpoons (\text{HPO}_4)^{2-} + \text{Para}(\text{hexa})\text{-Wolframationen}$. 3) Para-Wolframationen A \rightleftharpoons Para-Wolframationen B. 4) Para-Wolframationen + $p\text{OH}^- \rightleftharpoons (\text{WO}_4)^{2-}$. Es zeigt sich, daß die Anionen $(\text{WO}_4)^{2-}$ u. $(\text{HW}_6\text{O}_{21})^{5-}$ in stande zu sein scheinen, unmittelbar die komplexen Wolframationen zu geben. Die Anionen $(\text{HW}_6\text{O}_{21})^{5-}$ B u. $(\text{H}_3\text{W}_6\text{O}_{21})^{3-}$ verhalten sich nicht so; sie sind verwickelter zusammengesetzt u. zeigen mehr Schwierigkeiten, als Bestandteil in ein anderes komplexes Anion einzutreten; wahrscheinlich können sie das nicht unmittelbar, vielmehr müssen sie vorher zu reaktionsfähigeren Wolframationen umgelagert werden, was zu einer viel langsameren u. wahrscheinlich unvollständigen Rk. führt. Bzgl. der wahrscheinlichen Irreversibilität der Rk.: Wolframatanion mit 12(9) $\text{WO}_3 \rightarrow$ Wolframatanion mit 11 $(8\frac{1}{2}) \text{WO}_3 + (\text{H}_3\text{W}_6\text{O}_{21})^{3-}$ Anion werden einige Folgerungen gezogen, die im einzelnen mitgeteilt werden. (Ann. Chimie [11] 20. 73—95. Jan./Febr. 1945. Paris.) WESLY. 337

Pierre Souchay, *Beitrag zur Untersuchung der Heteropolywolframsäuren*. 6. Mitt. *Bedingungen für Abbau oder Bildung der Borwolframate*. (5. vgl. vorst. Ref.) Die Darst. von $\text{K}_9[\text{BO}_6 \cdot 11 \text{WO}_3]$ (I) wird beschrieben. Man löst $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ in sd. W., versetzt mit H_3BO_3 u. HCl, bis sich ein pH -Wert zwischen 6 u. 6,5 einstellt, der durch Zusatz von HCOOH aufrecht erhalten wird, bis eine erkaltete Probe durch konz. HCl gefällt wird, fñgt zu der 80° warmen Fl. KCl-Kristalle u. erhält beim Abkñhlen einen Nd. von körnigen Kristallen, sowie aus der Mutterlauge einen weiteren Nd. hexagonaler Prismen, die in Pyramiden enden, von K-Borwolframat mit 12 WO_3 . Dieses liegt in um so größerer Menge vor, je kleiner der pH -Wert ist. Die körnigen Kristalle, die man aus warmem W. umkristallisiert, bestehen aus I. Die Beziehungen zwischen den Borwolframat mit 11 u. 12 WO_3 , ihre Bestandteile u. die Bedingungen zur Überführung der einen Verb. in die andere werden im einzelnen untersucht. Zwischen den Borwolframat mit 11 WO_3 einerseits u. den Phosphor- u. Silicowolframat andererseits bestehen einige Unterschiede bei verschied. pH -Werten hinsichtlich der Spaltung in die Einzelbestandteile. (Ann. Chimie [11] 20. 96—111. Jan./Febr. 1945. Paris.) WESLY. 337

D. Bézier, *Elektrochemische Untersuchung der Beständigkeit einiger Eisen(III)komplexe*. Es wird die Beständigkeit der Lsgg. der Fe(III)Komplexe gegenüber der Fällung von $\text{Fe}(\text{OH})_3$ bei verschied. pH -Werten untersucht u. das Verhältnis der freien Fe(III)-Ionen zum gesamten Fe bestimmt. Es zeigt sich, daß ein Komplex um so beständiger ist, je höher der pH -Wert bei der Fällung ist. Die einzelnen Werte für Cl^- , ClO_4^- , CNS^- u. $(\text{COO})^-$ -Komplexe sind in Zahlentafeln zusammengestellt. (J. Chim. physique Physico-Chim. biol. 41. 125—34. 1944. Paris, École de Phys. et Chim. ind.) WESLY. 354

Priyadarajan Rây und **Amar Nath Majumdar**, *Komplexverbindungen von Biguanid mit dreiwertigen Metallen*. 12. Mitt. *Cis-trans-Isomerie in Kobaltbiguanidkomplexen*. *Diammino-, Hydroxoammino-, Diaquo-, Hydroxoquo-, Diacido- und Hydroxoacido-kobalt(III) bisbiguanidiniumsalze*. (11. vgl. C. 1945. II. 766.) Darst. einer Reihe bas. u. n. trans-Diamminokobalt(III)bisbiguanidiniumsulfaten, -chloriden, -bromiden, -jodiden u. -nitratn sowie der Hydroxoammino-, Hydroxoacido-, Hydroxoquo-, Diacido- u. Diaquokobalt(III)bisbiguanidine nach der modifizierten Meth. von RÂY u. GHOSH (J. Indian chem. Soc. 19. [1942.] 1). Ihre trans-Konfiguration konnte durch Rk. von Oxalsäure mit Hydroxoquo-kobalt(III)bisbiguanidiniumhydroxyd gezeigt werden. — *Diamminokobalt(III)bisbiguanidiniumhydroxosulfat* (I), $[(\text{NH}_3)_2\text{Co}(\text{BigH})_2] \cdot \text{OH} \cdot \text{SO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$, (Big H = 1 Mol $\text{C}_2\text{H}_7\text{N}_5$), rote, wenig in W. lösl. rechtwinklige Kristalle aus Biguanidinsulfat u. $\text{CoCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$; bei 80° bildet sich aus I $[(\text{NH}_3)_2\text{Co}(\text{BigH})_2] \cdot \text{OH} \cdot \text{SO}_4$, bei 90° das *Hydroxoamminokobalt(III)bisbiguanidiniumsulfat* $[(\text{NH}_3)(\text{OH})\text{Co}(\text{BigH})_2] \cdot \text{SO}_4$, bei 100° *Hydroxosulfatokobalt(III)bisbiguanidiniumsulfat*, (II), $[(\text{BigH})_2 \text{Co} \langle \text{OH} \rangle (\text{SO}_3)]^-$. *Diamminokobalt(III)bisbiguanidiniumhydrochlorid* (III), $[(\text{NH}_3)_2\text{Co}(\text{BigH})_2] \cdot \text{OH} \cdot \text{HCl}$ in roten Nadeln aus I mit berechneten Mengen BaCl_2 in gesätt. Lsg. auf Zusatz von A. aus dem Ba^{2+} u. SO_4^{2-} -freien kaltem Filtrat. Die Lsg. von III reagiert alkal. gegen Lackmus. Bei 80° wird *Hydrochlorokobalt(III)bisbiguanidiniumchlorid* (IV), $[(\text{OH}) \langle \text{Cl} \rangle \text{Co}(\text{BigH})_2] \cdot \text{Cl}$ erhalten. Durch AgCl wird selbst in eiskalter Lsg. von IV das gesamte Cl ausgefällt. Darst. von *Diamminokobalt(III)bisbiguanidiniumhydroxonitrat* $[(\text{NH}_3)_2\text{Co}(\text{BigH})_2] \cdot \text{OH}(\text{NO}_3) \cdot 1.5 \text{H}_2\text{O}$ analog III unter Verwendung von $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ in hellroten Nadeln, die Lsg. reagiert alkal. gegen Lackmus. *Diamminokobalt(III)bisbiguanidiniumchlorosulfat* $[(\text{NH}_3)_2\text{Co}(\text{BigH})_2] \cdot \text{Cl} \cdot \text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ in hellroten Nadeln, deren Lsg. neutral gegen Lackmus reagiert, durch tropfenweises Zugeben von eiskalter n. HCl in überschüssige Lsg. von I. *Diamminokobalt(III)bisbiguanidiniumbromosulfat*, $[(\text{NH}_3)_2\text{Co}(\text{BigH})_2] \cdot \text{Br} \cdot \text{SO}_4 \cdot 3.5 \text{H}_2\text{O}$ (V) in roten rechteckigen Prismen, deren

Lsg. neutral gegen Lackmus reagiert, beim Kühlen einer Lsg. von I u. 2 äquiv. NH_4Br in ganz wenig warmen wss. NH_3 . Darst. von *Diamminokobalt(III)bisbiguanidiniumjodosulfat*, $[(\text{NH}_3)_2\text{Co}(\text{BigH})_2]_2 \cdot \text{J}_2 \cdot \text{SO}_4 \cdot 3.5 \text{ H}_2\text{O}$. Analog V unter Verwendung von NH_4J . Rote Prismen, weniger lösl. als V, die Lsg. reagiert neutral gegen Lackmus. *Diamminokobalt(III)bisbiguanidiniumsulfat* (VI). $[(\text{NH}_3)_2\text{Co}(\text{BigH})_2]_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 12 \text{ H}_2\text{O}$ durch Kühlen einer Lsg. von I in warmem NH_3 versetzt mit überschüssigem $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ oder durch Neutralisation einer Suspension von I mit tropfenweise bis zur schwach sauren Rk. gegen Lackmus zugesetzter eiskalter n. H_2SO_4 . Beim Trocknen auf Ton oder in Ggw. von NH_3 wird $[(\text{NH}_3)_2\text{Co}(\text{BigH})_2]_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 2 \text{ H}_2\text{O}$ erhalten, bei 85° das wasserfreie Salz, bei 110° *Sulfatokobalt(III)bisbiguanidiniumsulfat* (VII). $[(\text{SO}_4)_2\text{Co}(\text{BigH})_2]_2\text{SO}_4$, das nur im festen Zustand beständig ist. *Diamminokobalt(III)bisbiguanidiniumchlorid*, (VIII). $[(\text{NH}_3)_2\text{Co}(\text{BigH})_2]_2\text{Cl}_2 \cdot 2 \text{ H}_2\text{O}$ aus VI durch Zers. mit der berechneten Menge gesätt. Lsg. von BaCl_2 . Beim Kühlen u. Zusatz von A. hellrote prismat. Nadeln. Die Lsg. von VIII gibt mit $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ einen cremefarbenen, mit $\text{K}_2\text{Fe}(\text{CN})_6$ einen hellgrünen in Mineralsäuren lösl. Nd., die beide beim Kochen braun, schließlich rot werden; mit $\text{K}_2\text{Co}(\text{CN})_6$ hellroter säurelös. Nd., mit K_2CrO_4 hellorange, in Mineralsäuren lösl. Nd., mit K_2HgJ_4 hellroter, in heißem W. lösl. Nd., mit KBiJ_4 hellorange Nd., der in Mineralsäuren unlöslich, in KJ lösl. ist. *Hydroxoquo-* u. *Diaquo-kobalt(III)bisbiguanidiniumchlorid* geben ähnliche Niederschläge. Die Lsg. von VIII reagiert sauer gegen Lackmus. Bei 85° entsteht $[(\text{NH}_3)_2\text{Co}(\text{BigH})_2]_2\text{Cl}_2$, bei 110° *Dichlorokobalt(III)bisbiguanidiniumchlorid* (IX), $(\text{Cl}_2\text{Co}(\text{BigH})_2)_2\text{Cl}$, dessen gesamtes Cl durch AgCl gefällt wird. Die Äquivalentleitfähigkeit von VIII entspricht einer teilweisen Hydrolyse in *Hydroxoquo-kobalt(III)bisbiguanidiniumchlorid*, $[(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})\text{Co}(\text{BigH})_2]_2\text{Cl}_2 \cdot \text{NH}_4\text{Cl}$ u. NH_3 . *Diamminokobalt(III)bisbiguanidiniumnitrat*, $[(\text{NH}_3)_2\text{Co}(\text{BigH})_2]_2(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, aus VI u. einer gesätt. Lsg. von $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ durch A. aus dem eiskalten ammoniakal. Filtrat in hellroten prismat. Nadeln, deren Lsg. gegen Lackmus sauer reagiert. *Hydroxoquo-kobalt(III)bisbiguanidiniumsulfat* $[(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})\text{Co}(\text{BigH})_2]_2\text{SO}_4 \cdot 2 \text{ H}_2\text{O}$, (X) in roten, sehr wasserlös. Kristallen durch A. aus eiskalter Lsg. von II. Die Lsg. von X reagiert alkal. gegen Lackmus. *Hydroxoquo-kobalt(III)bisbiguanidiniumchlorid*, $[(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})\text{Co}(\text{BigH})_2]_2\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, (XI) durch langsames Eindampfen des Filtrates von der Zers. von I mit BaCl_2 oder bei der Umkristallisation von IV. Die Lsg. von XI reagiert alkal. gegen Lackmus. Bei 80° unter Verlust aller W.-Mol. Bldg. von IV. *Diaquo-kobalt(III)bisbiguanidiniumsulfat*, $[(\text{H}_2\text{O})_2\text{Co}(\text{BigH})_2]_2(\text{SO}_4)_2$, hellrote, in W. sehr lösl. prismat. Nadeln durch A. aus eiskalter Lsg. von VII. Die Lsg. reagiert gegen Lackmus alkalisch. *Diaquo-kobalt(III)bisbiguanidiniumchlorid*, $[(\text{H}_2\text{O})_2\text{Co}(\text{BigH})_2]_2\text{Cl}_2$, rote kristalliner sehr wasserlös. Nd., der durch Leiten von trockenem HCl durch eine eiskalte, gesätt. Lsg. von IX erhalten wird. Die Lsg. reagiert neutral gegen Lackmus. *Hydroxoquo-kobalt(III)bisbiguanidiniumoxalat*, (XII), aus *trans-Hydroxoquo-kobalt(III)bisbiguanidiniumhydroxyd*, (XIII) das durch Zers. von X mit berechneter Menge $\text{Ba}(\text{OH})_2$ erhalten wurde, u. Versetzen des Ba^{2+} -u. SO_4^{2-} -freien Filtrats mit einem leichten Überschuß von konz. Oxalsäure. Durch kalten A. wird XII aus der eisgekühlten Lsg. in feinen roten, in W. sehr lösl. prismat. Nadeln erhalten; die Lsg. von XII reagiert alkal. gegen Lackmus, während das von RAY u. GHOSH (l. c.) beschrieben *cis-Hydroxoquo-kobalt(III)bisbiguanidiniumhydroxydhydrat* prakt. in W. unlös. bläulich-violette prismat. Nadeln von *cis-Oxalatokobalt(III)bisbiguanidiniumoxalat*, $[(\text{C}_2\text{O}_4)_2\text{Co}(\text{BigH})_2]_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 4 \text{ H}_2\text{O}$ bildet. Beim Vers. XIII aus dem entsprechenden Chlorid durch feuchtes Ag_2O darzustellen, wird ein unlös. Prod. erhalten, möglicherweise das *cis*-Isomere. (J. Indian chem. Soc. 23. 73—84. März 1946. Calcutta, Univ. Coll. of. Sci., Inorg. Chem. Labor.)

GEHLEN-KELLER, 355

André Samuel, *Nickelcyanidkomplexe. Kennzeichnung und Bestimmung der Formel der Alkali-Nickel(II)hexacyanide*. Vf. untersucht gemeinsam mit André Job eine Reihe von Nickelcyanidkomplexen, in denen Ni die Wertigkeiten 1, 2 oder 3 u. verschied. Koordinationszahlen aufweist u. deren Lsgg. verschied. Färbungen zeigen. *Kaliumnickel(I)tricyanid*, Koordinationszahl (K.Z.) 3, intensiv rote Lsg.; *Kaliumnickel(II)tetracyanid*, (I) K.Z. 4; blaßgelbe Lsg., *Kaliumnickel(II)hexacyanid*, $[\text{Ni}(\text{CN})_6]_2\text{K}_2$, (II), K.Z. 6 dunkelrote Lsg. *Kaliumnickel(III)hydroxylaminoxytricyanid*, $\text{K}[(\text{CN})_3(\text{OH})\text{Ni}(\text{III})\text{NH}_2\text{OHNi}(\text{III})\text{OH}(\text{CN})_2]$, (III) $(\text{OH})(\text{CN})_2\text{K}$ Doppelkomplex, K.Z. 5, intensiv violette Lsg.; *Nickel(III)hydroxylaminoxydicyanid*, $(\text{CN})(\text{OH})\text{Ni}(\text{III})\text{NH}_2\text{OH Ni}(\text{III})(\text{OH})(\text{CN})_2$; nicht ionisierbar, K.Z. 4, himmelblaue amyalkoh. Lsg. II erstmalig dargestellt aus frisch gefälltem $\text{Ni}(\text{CN})_2$ u. KCN, zers. sich beim Konzentrieren der Lsg. in die weniger lösl. gelbe Verb. I u. KCN; durch Verdünnen der Lsg. dissoziieren die Anionen des Komplexes u. seiner Bestandteile. Die calorimetr. Unters. ergibt, daß seine Bldg. exotherm verläuft. Seine Farbe dient zur

Aufklärung seiner Konstitution. Spektrophotometr. Messungen werden zur Unters. der mit der Verdünnung zunehmenden Dissoziation des gefärbten Anions u. der Veränderung der Konz. des Komplexes in Abhängigkeit vom KCN-Geh. der Lsg. ausgeführt. (J. Chim. physique Physico-Chim. biol. 40. 207—16. 1943.) WESLY. 356

C. Mineralogische und geologische Chemie.

Paul Niggli, *Der Artbegriff in der Mineralogie. Erkenntnistheoret. Betrachtungen.* Es wird im einzelnen auf das Individuum, den Phänotyp, den Genotyp, den Real- u. Idealkristall u. die Kristallart eingegangen. (Ann. Guébbard-Séverine 18/19. 316—28. 1942/1943. Zürich, ETH, Min. Inst.) ZEDLITZ. 370

Conrad Burri, *Über logarithmische Rechenmittel zum Gebrauch in Mineralogie und Petrographie.* Entwurf eines Spezialrechnerschiebers für Mineralogen u. Petrographen u. Beschreibung der logarithm. Rechenscheibe *Loga 30.* (Schweiz. mineralog. petrogr. Mitt. 24. 302—15. 1944. Zürich, ETH, Mineral.-Petrogr. Inst.) GEHLEN-KELLER. 370

H. Brasseur, *Bemerkung über die Eigenschaften von Bradleyit $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot \text{MgCO}_3$.* Ergänzende Angaben über die opt. Eigg. dieses neuen Minerals auf Grund theoret. Überlegungen nach Anwendung der LORENZ-LORENTZ-Formel. (Bull. Soc. roy. Sci. Liège 15. 527. Dez. 1946.) ZEDLITZ. 372

H. Brasseur, *Beitrag zur Kenntnis des Fourmarierits.* Bzgl. des *Bequerelits* wird angedeutet, daß röntgenograph. Daten für die Formel $3\text{UO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ sprechen u. nicht für die bisher gebräuchliche $2\text{UO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Von dieser Formeleinheit brauchten dann nicht 13, sondern nur 8 in der Elementarzelle untergebracht zu werden. Für den Fourmarierit wird nach Berechnung der Refraktion (LORENZ-LORENTZ) auf 3 H_2O -Anteile u. nicht 5 wie bisher geschlossen. Die berechnete D. kommt dann der gemessenen ebenfalls am nächsten (5,47 bzw. 5,49). Der Achsenwinkel $2V = 38^\circ$, der Brechungsindex $n_x = 1,77$. (Bull. Soc. roy. Sci. Liège 15. 523—26. Dez. 1946.) ZEDLITZ. 372

N. B. Keeyil, *Die Verteilung von Helium und Radioaktivität in Gesteinen.* 2. Mitt. *Abgetrennte Mineralien aus dem Cape Ann-Granit.* (1. vgl. C. 1939. I. 1330.) Der Essex County-Granit bei Cape Ann, Mass., u. seine hauptsächlichsten mineral. Komponenten wurden nach der He-Alter-Meth. untersucht. Der Granit ist grobkörnig u. besteht aus 34% Quarz, 5% fenn. Mineralien (I) u. 61% Feldspat. I sind hauptsächlich Amphibol, Riebeckit u. etwas Biotit; die Feldspäte bestehen aus Plagioklas u. typ. Perthit u. Mikroperthit. Der Granit selbst ist radioaktiver als gewöhnlich, wahrscheinlich infolge der aktiven Akzessorien, die I begleiten. Die relativen Radioaktivitäten von I, des Quarzes u. Feldspats sind ca. 23:2:1. Infolge der relativ hohen Geschwindigkeit der He-Erzeugung ergaben I den höchsten He-Index, u. zwar 189, da sich He in I gebildet hat. Bei Quarz mit dem He-Index 94 u. Feldspat mit dem Index 59 muß angenommen werden, daß sie He während geolog. Zeiten u. Exposition an der Oberfläche verloren haben. (Amer. J. Sci. 240. 13—21. Jan. 1942. Toronto, Canada, Univ.) GOTTFRIED. 378

J. Willemse, C. M. Schwellnus, J. W. Brandt, H. D. Russell und D. P. van Rooyen, *Bleierzvorkommen in der Südafrikanischen Union und in Südwestafrica (mit einigen Bemerkungen über begleitende Erze).* (Union South Africa, Dep. Mines, geol. Surv., Mem. Nr. 39. 1—177. 1944.) GEHLEN-KELLER. 380

Allen F. Agnew und Allen V. Heyl, jr., *Neuere Entwicklung im Wisconsin-Iowa-Blei-Zink-Distrikt.* Übersicht über Vorkommen u. Gewinnung von Pb u. Zn. (Proc. Iowa Acad. Sci. 53. 225—31. 1946. Iowa City, Iowa, Geological Survey.) GEHLEN-KELLER. 380

Sandor Koch, *Das Bleierzvorkommen auf dem Szárberg im Komitat Fejér.* Vf. beschreibt das Galenitvork. am Nordende des nördlichen Ausläufers des Szárhegy. Der Galenit ist hier das älteste Mineral der in dem kristallinen Kalkstein ziehenden kleinen Quarzgänge; die Entstehung ist wahrscheinlich auf die metasomat. Wrkg. der Restlsg. des granit. Magmas zurückzuführen. Der Pb-Geh. des Minerals liegt zwischen 80,5 u. 82,97%; der durchschnittliche Ag-Geh. ist 36 g pro Tonne. Durch Sickerwasser ist der Galenit in starkem Maße in *Cerussit* übergeführt. Der zum Teil in schönen Kristallen vorkommende *Cerussit* wurde kristallograph. untersucht. An den Grenzflächen zwischen Galenit u. *Cerussit* tritt zuweilen auch *Covellin* auf. Der *Cerussit* ist häufig von einer gelblich-bräunlichen Kruste überzogen, die sich als isomorphe Mischung von *Pyromorphit* u. *Apatit* nachweisen ließ (Polysphärit oder Miesit). (Acta Univ. Szegediensis., Sect. Sci. natur., Acta mineralog., petrogr. 1. 1—6 (12). 1943. Szeged, Miklos Horthy-Univ., Mineralogisch-Petrogr. Inst.) GOTTFRIED. 380

—, *Die Graphitlager von Ceylon.* Es werden 3 grundsätzlich verschied. Vork. unterschieden, die jedoch sämtlich eine gleiche Entstehungsursache zulassen, nach der CO_2 -haltige Gesteine durch magmat. Hilfe zerlegt u. red. wurden. Über die bisher geförderten

Graphitmengen u. die Vorräte auf Ceylon folgen Angaben. (Bull. Imp. Inst. 42. 114—18. April—Juni 1944.) ZEDLITZ. 380

P. G. Söhnge, *Die Geologie der Messina-Kupferminen und der Umgebung*. (Union South Africa, Dep. Mines, geol. Surv., Mem. Nr. 40. 1—272. 1945.) GEHLEN-KELLER. 380

J. S. van Zyl, L. G. Boardman, J. W. Brandt und J. De Villiers, *Magnetit in der Südafrikanischen Union*. (Union South Africa, Dep. Mines, geol. Surv., Mem. Nr. 38. 7—74. 1942.) GEHLEN-KELLER. 380

Jiří Sobotka, *Ein Fund von Scheelit in Eule*. Der 1944 in Eule entdeckte Scheelit enthält 61,26% WO_3 u. 14,47% $SiO_2 + Fe_2O_3$. (Chem. Listy Vědu Průmysl 40. 162. 10/7. 1946.) STEINER. 380

Alton Gabriel, Morris Slavin und H. F. Carl, *Spurenelemente im Spodumen*. Als eigentliche Baubestandteile des Spodumen u. nicht etwa als Verunreinigungen durch Einschlüsse wurden spektroskop. die folgenden Elemente in einer Reihe von Proben nachgewiesen: *Fe, Mn, Ti, Ga, Na, K u. Rb*. Die Auswertung einer Röntgenaufnahme wurde beigefügt. (Econ. Geol. 37. 116—125. März/April 1942. Bureau of Mines.) ZEDLITZ. 380

Shin Hata und Takeo Imori, *Tantaleuxenit, Yttrotantalit und Fergusonit in Korea*. Tantaleuxenit (I), Yttrotantalit (II) u. Fergusonit (III) werden aus schwarzen, schweren Sanden des Goldfeldes im SW-Distrikt von Korea gefunden. Es sind schwarze Minerale ohne erkennbare Kristallform. Der Strich ist braun, der Bruch splintig I, kleinsmuschelig II u. muschelig III. Chem. Analysen. Formel: $I Y_2Ti_4O_{11} + 2,5 (Fe, Mn) (Nb, Ta)_2O_6$, $II Y (Nb, Ta)_2O_4$. (Sci. Pap. Inst. physic. chem. Res. [Tokyo] 40. Nr. 1113/1114. Bull. Inst. physic. chem. Res. [Abstr.] 21. 61—62. Nov. 1942. [Auszug: engl.] HILLER. 380

W. A. White, *Die Mineralogie von Wüstenand*. Die mineralog. Unterschiede zwischen Sandarten aus trockenen Gebieten u. solchen, die sich in W. abgesetzt haben, werden ermittelt. *Calcit* u. (in geringerem Maße) *Apatit* scheinen für Wüstenablagerungen kennzeichnend zu sein. Sandarten größerer Wüsten enthalten weniger Mineralsorten als Sandarten kleinerer Wüsten. Man kann annehmen, daß dieser Unterschied auf einem Reifungsvorgang beruht, der die Eliminierung der dem Abrieb mehr ausgesetzten Arten bewirkt. In größeren Wüsten vollzieht sich dieser Vorgang vollständiger als in kleineren. (Amer. J. Sci. 237. 742—47. Okt. 1939. Chapel Hill, U.S.A., Univ. of North Carolina.) WESLEY. 385

Enrico Abbolito, *Die eisenführenden Sande in Italien*. Überblick über die geograph. Verteilung u. tabellar. Mitt. der %-Geh. u. des geschätzten Gesamtvork. der einzelnen Fundstellen von Fe-haltigen Sanden in Italien. — 82 Literaturhinweise. (Ric. sci. Ricostruzione 16. 1637—43. Nov. 1946. Rom.) R. K. MÜLLER. 385

Birger Bohlin, *Vorkommen von Stromatolith-Kalk bei Hovenäset, Bohuslän*. Ein Vorkommen von Stromatolith-Kalk bei Hovenäset in der Nähe von Lysekil. Zur Entstehung wird angenommen, daß die Hohlräume im Granit durch das Gletschereis geschaffen wurden u. daß W. in den unteren Teilen des Gletschers unter Druck Kalk zu lösen vermochte, der bei Druckentlastung wieder ausgeschieden wurde. (Bull. geol. Instn. Univ. Upsala 30. 165—70. 1939—1943.) HILLER. 385

P. E. Cloud jr., V. E. Barnes und Josiah Bridge, *Stratigraphie der Ellenburger Kalken in Zentral-Texas*. Hinsichtlich der Ölsuche schien es angebracht, die zur sogenannten Ellenburger Gruppe gehörenden Sedimente, meist Kalk, petrograph. u. ihrer Altersstellung nach zu untersuchen u. Beziehungen zu verwandten Vork. in den Randgebieten von Texas aufzufinden. Die Gesteinsserien des Distriktes gehören dem unteren Ordovician an u. erreichen eine Mächtigkeit von rund 600 m. Sie werden stratigraph. an Hand von Fossilfunden u. a. in mehrere Horizonte unterteilt. (Univ. Texas Publ. 1943. 133 bis 161. 1/1., ausgegeb. 1946.) ZEDLITZ. 385

Kazuo Kuroda, *Die Veränderung der chemischen Zusammensetzung der Thermalquellen unter dem Einfluß der Gezeiten*. 2. Mitt. Weitere Untersuchungen der Thermalquellen von Ito. (1. Mitt. Bull. Chem. Soc. Japan 17. [1942.] 381.) Unters. an 3 Thermalquellen in Ito ergaben, daß eine von ihnen durch Ebbe u. Flut stark beeinflusst wird, dert, daß 1 oder 2 Std. nach der Flut Maxima der Ergiebigkeit u. Temp., Minima des Cl-Geh. auftreten, während das pH unverändert bleibt. Erklärung nach der Theorie von FURUTOMI durch Wrkg. des Gezeitendrucks auf den Wasserdruck im Thermalquellenwasserweg. (Bull. chem. Soc. Japan 17. 435—39. Okt. 1942. Tokyo, Kaiserl. Univ., Naturwiss. Fak., Chem. Inst. [Orig.: deutsch]) METZNER. 393

Kazuo Kuroda, *Der Bleigehalt von Kalksintern*. In Kalksintern (I) wird Pb selten gefunden. Ein schwach rosa oder grau gefärbter I aus den Ablagerungen der heißen Quellen von Yunomata, Präfektur Nagano, war rückstandslos in HCl löslich. Nach Abdampfen u. Aufnahme in W. zu einer gelben Lsg. wurde in dieser polarograph. eine Pb-Menge gefunden, die 0,0028% im I entsprach. (Bull. chem. Soc. Japan 17. 499—501. Dez. 1942. Tokyo, Imper. Univ., Fac. Sci., Chem. Inst. [Orig.: engl.] METZNER. 393

Michel L. Pertessis, *Über die radioaktiven Thermalquellen der Insel Nikaria*. Die 8 beschriebenen Quellen gehören chem. zu den starken Kochsalzquellen, ihre Tempp. betragen 33,5—55,7°. Bei drei von ihnen steigt der Radongehalt auf 116—148 μC bzw. 402—406 Mache-Einheiten an, so daß diese den hoch radioaktiven Quellen Europas zuzurechnen sind. (Praktika Akad. Athenon 14. 155—63. 1939. [Orig.: griech. Auszug: franz.] HALLER. 393)

D. Organische Chemie.

D₁. Allgemeine und theoretische organische Chemie.

Giulio Milazzo, *Das ultraviolette Absorptionsspektrum von Pyrrol und N-Deuteropyrrol im gasförmigen Zustand*. Es werden die ultravioletten Absorptionsspektren von Pyrrol u. N-Deuteropyrrol im gasförmigen Zustand aufgenommen. Sie erweisen sich als sehr ähnlich. Eine Ausdeutung der Spektren wird versucht. (Atti Reale Accad. Italia, Rend. Cl. Sci. fisiche, mat. natur. [7] 4. 87—93. Juli/Okt. 1942. Roma, Univ., Ist. Chim., Labor. di Chimica-fisica.) GOUBEAU. D 118

Moïse Berenstein und Charles Dhéré, *Über die Absorptions- und Fluoreszenzspektren von Äscorkein*. Zur Unters. gelangte das nach ROCHLEDER aus Äsculetin dargestellte, in W. mit roter Fluoreszenz lösl. Äscorkein. Die in filtriertem Lichtbogenlicht beobachteten Absorptions-(Abs.)- u. Fluoreszenz-(Fl.)-Banden sind wie folgt verteilt: In. H_2SO_4 -Lsg.: Abs. = λ 541 — 474 $\mu\mu$; Fl. = λ 649 — 558 $\mu\mu$; In. Essigsäure-Lsg.: Abs. = λ 528 — 466 $\mu\mu$; Fl. = λ 648 — 553 $\mu\mu$ (für Eisessig verlängert bis λ 547 $\mu\mu$). — n_{D}^{100} NaOH-Lsg.: Abs. I = λ 606 — 585 $\mu\mu$, Abs. II = λ 578,5 — 567,5 $\mu\mu$, Abs. III = λ 552,5 — 541 $\mu\mu$ (Bande I ist die dunkelste, Bande II fast farblos); Fl. = λ 649 — 594 $\mu\mu$. — Die 4 Abs.-Banden neutraler Lsgg. sind eine Kombination der für saure u. alkal. Lsgg. typ. Banden: Von den Banden der alkal. Lsg. sind Abs. I gut, Abs. II u. Abs. III kaum sichtbar. Die für saure Lsg. typ. 4. Bande liegt zwischen λ 530 u. λ 468 $\mu\mu$; Fl. I = λ 648 — 591 $\mu\mu$, Fl. II = λ 578 — 553 $\mu\mu$. — Mit Hydrosulfit reduzierte farblose Äscorkein-Lsg. zeigt keine orangefarbene Fluoreszenz. Filtriertes Na-Licht sowie das des Hg (λ = 579 $\mu\mu$ u. λ = 577 $\mu\mu$) lösten die für alkal. Lsgg. typ. Fluoreszenz, nicht aber die der sauren Lsgg. aus. (C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 223. 934—35. 27/11. 1946.)

C. O. LAUBSCHAT. D 118

C. R. Bose, *Sekundäre Extrainterferenzen von Phloroglucindihydratkristallen*. Auf Drehkristallaufnahmen von Phloroglucindihydrat um die c-Achse wurden die von JAHN u. LONSDALE (vgl. C. 1941. II. 2653) beim Diamant beobachteten Extrainterferenzen zweiten Typs beobachtet. Diese sek. Reflexionen kann man als einen zweidimensionalen Beugungseffekt ansehen, der von der Störung der Periodizität parallel der c-Achse herührt, mit Ausnahme für jede Reflexion, für die entweder h oder K den Index Null besitzt. Den Effekt zeigen die peripheren, nicht aber die zentralen Teile der Kristallplatten. Dies widerspricht der Theorie von LONSDALE (vgl. C. 1942. II. 2116), nach der der Effekt durch innere Spannungen infolge größerer Mosaikblocks hervorgerufen wird. (Proc. nat. Inst. Sci. India 10. 201—02. 30/6. 1944. Dacca, Univ.) GOTTFRIED. D 119

Yonezo Morino, Itaru Watanabe und San-ichiro Mizushima, *Das Raman-Spektrum von gasförmigem Tetrachlorkohlenstoff*. Das RAMAN-Spekt. des gasförmigen Tetrachlorkohlenstoffs ergibt gegenüber der Fl. breitere Linien mit durchwegs erniedrigter Frequenz. Außerdem ändert sich sehr stark das Intensitätsverhältnis des Dubletts bei 770 cm^{-1} , bedingt durch eine Änderung der FERMI-Resonanz. Aus den Frequenzen werden die Kraftkonstanten berechnet u. die ster. Abstoßungskräfte ausführlich diskutiert. (Sci. Pap. Inst. physic. chem. Res. [Tokyo] 39. Nr. 1083. 348—96. März 1942. [Orig.: engl.] GOUBEAU. D 120

San-ichiro Mizushima, Yonezo Morino und Masatami Takeda, *Raman-Effekt, Dipolmoment und freie Drehbarkeit*. 13. Mitt. *Raman-Spektrum einiger Paraffine im flüssigen und festen Zustand*. (12. vgl. C. 1941. I. 1150.) Das RAMAN-Spekt. von n-Pentan, n-Hexan u. 2,2-Dimethylbutan wurde im fl. u. festen Zustand aufgenommen. Für die beiden n-Paraffine ergaben sich deutliche Unterschiede in den beiden Aggregatzuständen, wie beim n-Butan u. den Dihalogenäthanen, während beim 2,2-Dimethylbutan prakt. keine Änderung beim Übergang zum festen Zustand zu beobachten war. Diese Befunde bestätigen das Vorliegen von Rotationsisomeren, u. zwar der reinen trans-Form im festen Zustand u. des Gemisches von trans- u. gauche-Form (nicht cis) im flüssigen Zustand. (Sci. Pap. Inst. physic. chem. Res. [Tokyo] 38. Nr. 1040. 437—45. Sept. 1941. [Orig.: engl.] GOUBEAU. D 120

San-ichiro Mizushima, Yonezo Morino, Yutaka Miyahara, Masao Tomura und Yasuji Okamoto, *Raman-Effekt, Dipolmoment und freie Drehbarkeit*. 14. Mitt. *Chlorbromäthan, Chlorjodäthan und Bromjodäthan*. (13. vgl. vorst. Ref.) Das RAMAN-Spekt. von 1-Chlor-2-bromäthan, 1-Chlor-2-jodäthan wurde im festen u. fl. Zustand, das von

1-Brom-2-jodäthan nur im festen Zustand aufgenommen. Außerdem wurden von allen drei Substanzen die Dipolmomente in Hexan, Heptan u. Bzl. bestimmt. Aus diesen Daten wird gefolgert, daß diese Dihalogenäthane in der Fl. in der trans- u. cis-Form (Lückenmodelle!) vorliegen, im festen Zustand nur in der trans-Form. Es wird die Zuordnung der Gerüstfrequenzen, bes. der Deformationsschwingungen, diskutiert u. auf die unbekannt Frequenz der RAMAN-inaktiven Deformationsschwingung des 1,2-Dichloräthans geschlossen. (Sci. Pap. Inst. physic. chem. Res. [Tokyo] 39. Nr. 1088. 387—95. Juni 1942. [Orig.: engl.]

GOUBEAU. D 120

Yonezo Morino, Itaru Watanabe und San-ichiro Mizushima, *Raman-Effekt, Dipolmoment und freie Drehbarkeit*. 15. Mitt. *Das Raman-Spektrum des gasförmigen 1,2-Dichloräthans*. (14. vgl. vorst. Ref.) Das RAMAN-Spektr. des gasförmigen 1,2-Dichloräthans beweist das Vorhandensein von trans- u. cis-Form. Die Lage des Gleichgewichtes zwischen den beiden Formen ist im fl. u. gasförmigen Zustand verschieden. Dies ist bedingt durch die zwischenmol. Kräfte, die auch dafür verantwortlich sind, daß im festen Zustand nur die trans-Form vorliegt. (Sci. Pap. Inst. physic. chem. Res. [Tokyo] 39. Nr. 1089. 396 bis 400. Juni 1942. [Orig.: engl.]

GOUBEAU. D 120

Itaru Watanabe, San-ichiro Mizushima und Yonezo Morino, *Raman-Effekt, Dipolmoment und freie Drehbarkeit*. 16. Mitt. *Die Dielektrizitätskonstante des gasförmigen 1,2-Dichloräthans und das Gleichgewichtsverhältnis der Rotationsisomeren*. (15. vgl. vorst. Ref.) Die DK. des gasförmigen 1,2-Dichloräthans wurde bei verschied. Temp. u. Drucken bestimmt. Aus den Ergebnissen wurde das Gleichgewichtsverhältnis u. die Energiedifferenz der beiden Isomeren berechnet. Das entsprechende Gleichgewichtsverhältnis im fl. Zustand wurde aus den Intensitäten von RAMAN-Linien ermittelt. Dies wurde in Beziehung gesetzt zur DK. der reinen Flüssigkeit. (Sci. Pap. Inst. physic. chem. Res. [Tokyo] 39. Nr. 1090. 401—09. Juni 1942. [Orig.: engl.]

GOUBEAU. D 120

San-ichiro Mizushima, Yonezo Morino und Takehiko Simanouti, *Raman-Effekt, Dipolmoment und freie Drehbarkeit*. 17. Mitt. *Das Auftreten verbotener Linien im Raman-Spektrum des flüssigen 1,2-Dichloräthans*. (16. vgl. vorst. Ref.) Bei der Neuvermessung des RAMAN-Spektr. von fl. 1,2-Dichloräthan wurden die Linien 223 u. 709 cm^{-1} neu beobachtet. Auf Grund einer ausführlichen Diskussion werden diese der verbotenen antisymmetr. Deformations- u. Valenzschwingung des C_2Cl_2 -Gerüsts zugeordnet. Es wird angenommen, daß die Moll. im fl. Zustand so stark deformiert sind, daß die Auswahlregeln nicht mehr gelten. Eine gegenüber früheren Verss. genauere Berechnung der Schwingungsfrequenzen führt zu Werten, die mit den gemessenen in guter Übereinstimmung stehen. Die mögliche Kupplung dieser Schwingungen mit CH-Schwingungen u. mit der Torsionsschwingung wird erörtert. (Sci. Pap. Inst. physic. chem. Res. 40. [Tokyo] Nr. 1105/1109. 87—99. Sept. 1942. [Orig.: engl.]

GOUBEAU. D 120

Yonezo Morino, Itaru Watanabe und San-ichiro Mizushima, *Raman-Effekt, Dipolmoment und freie Drehbarkeit*. 18. Mitt. *Entropie und Frequenzen der Torsionsschwingung des 1,2-Dichloräthans*. (17. vgl. vorst. Ref.) Die statist. Entropie des 1,2-Dichloräthans wurde aus den bekannten Molekülparametern u. aus dem Gleichgewichtsverhältnis trans: cis errechnet. Dieser Wert wurde mit dem aus therm. Messungen u. dem 3. Hauptsatz sich ergebenden verglichen. Durch Differenzbildung wurde die Frequenz der Torsionsschwingung um die C—C-Achse berechnet u. mit dem opt. beobachteten Wert verglichen. (Sci. Pap. Inst. physic. chem. Res. [Tokyo] 40. Nr. 1105/1109. Bull. Inst. physic. chem. Res. [Abstr.] 21. Nr. 9. 100—04. Sept. 1942. [Orig.: engl.]

GOUBEAU. D 120

M. Verzele, *Übersicht über die Isomerisationserscheinungen der Kohlenwasserstoffe*. Übersicht über die in KW-stoffen auftretenden Isomerisierungserscheinungen. (Meded. Vlaamse chem. Vereen. 8. 160—66. Juli 1946. Gent, Univ., Labor. voor organ. Chemie.)

WESLY. D 123

Herbert H. Hodgson und Ewart Marsden, *Beweis für die Strukturisomerie von Hantzsch's Aryl-syn- und anti-Diazotaten*. Vff. geben eine Zusammenfassung experimentellen u. theoret. Materials über die Frage, ob den Diazotaten Struktur- oder Stereoisomerie zuzuschreiben sei. Sie kommen zu der Schlußfolgerung, daß alle der HANTZSCHSchen Formulierung anhaftenden Unzulänglichkeiten durch nachst. Formulierung der n. (syn)-Diazotate erklärt werden können: Im festen Zustand als $\text{Ar}-\text{N}=\text{N}-\text{ONa}$ (K), oft mit Kristallwasser, welches der teilweisen ion. Struktur des Metalls zuzuschreiben ist. Diese n-Diazotate sind leicht hydrolysierbar u. liegen in wss. Lsg. als Gleichgewicht zwischen Diazo-hydroxyd (I) u. Diazoniumbase $\text{Ar}-\text{N}=\text{N}-\text{OH}$ (I) \rightleftharpoons $\text{Ar}-\text{N}^+=\text{N}:\text{OH}^-$ vor, wobei I die kuppelnde Form ist. Bei den Iso(anti)-Diazotaten handelt es sich entweder um Nitrosamine $\text{Ar}-\text{N}^-(\text{NO})\text{M}^+$ — mit wenig oder ohne W., in Folge der viel stärkeren elektrost. Anziehung zwischen den Ionen des Ionenpaares — oder in alkal. Lsg. um ein Gleichgewicht von ionisiertem n-Diazotat u. Nitrosamin $\text{Ar}-\text{N}=\text{N}-\text{O}^- \text{M}^+ \rightleftharpoons \text{Ar}-\text{N}^-$.

(NO)}M⁺. Durch schwache Säuren, wie Phenol, Resorcin, β -Naphthol, wird auch aus dem Nitrosamin die kuppelnde Form I freigemacht. Eine Wanderung des Sauerstoffs vom Stickstoff in beiden Richtungen entsprechend der Formulierung von ANGELI wird von Vff. für höchst unwahrscheinlich gehalten. (J. chem. Soc. [London] 1945, 207—11. Jan./April. Huddersfield, Techn. Coll.) G. WINKLER. D 123

E. Hirschlaff Hutten und **Peter Pringsheim**, *Über die Fluoreszenz von Diäthylpseudoisocyaninchlorid in Lösung*. Vff. untersuchten die Fluoreszenz- u. Absorptionsspektren von *Diäthylpseudoisocyaninchlorid* in verschied. Lösungsm. bei verschied. Konz. u. Temp. sowie die Fluoreszenz im festen, durch Einfrieren bzw. durch Zusatz von Gelatine hergestellten Medium. In Glycerin trat schon bei Zimmertemp. ($c = 10^{-3}$ mol.) Fluoreszenz ein, die bis -196° stark anstieg; auch Lsgg. in A., Pentan u. CCl₄ zeigten bei tiefen Temp. starke Fluoreszenz, ohne daß Anzeichen von Polymerisation feststellbar waren. In Pentan wurde Phosphoreszenz bemerkt. Vff. kommen deshalb zu dem Schluß, daß die Fluoreszenz nicht nur auf der Bldg. von Polymeren, sondern auch auf der Starrheit des Lösungsm. beruht. Die gelartigen Farbstofflsgg. der Gelatine-W.-Mischungen werden in „trübe“ u. „klare“ eingeteilt. Es wurde beobachtet, daß die klaren Lsgg. nicht fluoreszieren, während die trüben bei Zimmertemp. Fluoreszenz zeigen. Im Absorptionsspekt. erscheinen bei diesen trüben Lsgg. neben den blaugrünen mol. Banden zwei Banden bei 5790 u. 5710 Å, die bei -190° außerordentlich scharf werden u. sich nach 5745 u. 5680 Å verschieben. Das Spektr. der Klarlsgg. bei -190° ist dem in Pentan bei -190° ähnlich. Abschließend wurde festgestellt, daß die polymere F-Bande in W. neben ihrer kurzwelligen Kante u. ihrem Zentrum bei 5790 Å eine Fortsetzung nach dem Rot besitzt, die bei 6050 Å ein neues Maximum zeigt. (J. chem. Physics 13, 121—27. März 1945. Chicago, Ill., Univ. Dep. of Physics and Dep. of Chemistry.) ZANKER. D 125

S. C. Ganguly, *Über das Fluoreszenzspektrum von Naphthacen in festen Lösungen von Anthracen für verschiedene Erregerwellenlängen*. Vf. untersuchte die Fluoreszenz von grünen Anthracenkristallen (Naphthacen in festen Lsgg. von Anthracen) mit Licht der Wellenlängen 460, 475, 491 m μ , von denen die erste u. letzte in den Absorptionsbanden des Naphthacens u. 475 m μ im nichtabsorbierenden Bereich liegen. In Absorption (A) wurde eine kontinuierliche Bande, kürzer als 405 m μ , die dem Anthracen zugehört, u. weitere Banden bei 435, 460 u. 491 m μ , festgestellt, die dem Naphthacen zuzuordnen sind. Fluoreszenzbanden (F) traten bei 498, 533 u. 574 m μ auf. Der Kristall fluoresziert nicht, wenn die Erregerstrahlung (E) langwelliger als seine langwelligste A-Bande ist; Zahl u. Lage der F-Banden des Naphthacens sind von der erregenden Wellenlänge unabhängig. Eine Änderung der Frequenz der E-Strahlung bedingt eine Änderung der Intensität der F-Banden u. ist für alle Banden dieselbe. Die Intensität ist am größten, wenn die E-Strahlung mit einer A-Bande zusammenfällt. Bei Erregung mit Hg-Licht (3650, 4047 Å) werden vier weitere Banden in Fluoreszenz beobachtet, die bei 400, 414, 440 u. 468 m μ liegen u. die F-Banden des Anthracens sind. Vf. stellt zwei Grenzwellenlängen der Erregung, eine für Anthracen, die andere für Naphthacen fest. Liegt die E-Strahlung innerhalb der längsten A-Bande des Anthracens, dann sind beide F-Banden vorhanden, ist sie aber länger als die längste A-Bande des Anthracens u. kürzer oder gleich der längsten A-Bande des Naphthacens, dann wird nur die F-Bande des Naphthacens emittiert. Damit entsteht ein gewisser Widerspruch zu der Vermutung von BOWEN (Nature 142, [1938.] 1081), der eine Energieleitung vom absorbierenden Anthracen zum Naphthacen annimmt. (J. chem. Physics 13, 128—30. März 1945. Calcutta, India, Indian Ass. for the Cultivation of Science.) ZANKER. D 125

Zlatko Supek, *Über die Fluoreszenz des Adrenalins und analoger Verbindungen*. Die Intensität der Fluoreszenz des *Adrenalins* (I) nimmt mit steigenden pH-Werten zu. Der Maximalwert liegt bei einer Konz. von 7,2% NaOH/Liter. Die quantitative fluorimetr. Best. von I wird aber am besten bei NaOH-Konz. unter 2,4% ausgeführt. Die Dissoziationskonstante (wahrscheinlich der 2. Stufe) des I wurde zu $5,01 \cdot 10^{-14}$ bestimmt. — Die Fluoreszenz des I ist als durch UV-Licht beschleunigte Autoxydation des dissoziierten I aufzufassen. — Ascorbinsäure setzt die Fluoreszenz des I durch Verhinderung der Oxydation stark herab. (Izvanredna Izdanja Inst. Farmakol. Toksikol. Zagrebu [Édit. extraord. Inst. Pharmacol. Toxicol. Zagreb] 4, 38—64. 1946.) BECKMANN. D 125

G. E. Coates, *Die Dipolmomente zweier Dichlordiphenyldiacetylene*. Nach PAULING u. Mitarbeitern (J. Amer. chem. Soc. 61, [1939.] 927) besitzt die zentrale C—C-Bindung in Diacetylenen 44% Doppelbindungscharakter, ist daher in ihrer freien Drehbarkeit behindert u. sollte die Bldg. von Isomeren zulassen. Es werden daher 2,2'-(I) u. 3,3'-Dichlordiphenyldiacetylen (II) dargestellt, die sich jedoch nicht in Isomere auftrennen lassen. Die Konjugation der C—C-Bindung ist somit nicht ausreichend, um die freie Drehbarkeit zu verhindern. Die Dipolmomente von I u. II mit 1,91 u. 1,92 DEBYE-Einheiten

(in Bzl. bei 25°) zeigen, daß die Chlorsubstituenten ohne Einfl. sind, die Bindungsmomente sind mit 1,56 DEBYE-Einheiten gleich. Die Refraktionsindices wurden in Bzl. bei 5461 Å mit 16,6 bzw. 15,2 cm³ gemessen. Die Gesamtpolarisation liegt bei 154 bzw. 153,1 cm³ (bei Berücksichtigung einer Elektronenpolarisation von 5%). Bei Verwendung der berechneten Orientierungspolarisation von 76,4 bzw. 75,5 cm³ werden für die Dipolmomente 1,92 bzw. 1,91 DEBYE-Einheiten erhalten. — 2,2'-Dichlordiphenyldiacetylen (I), C₁₆H₈Cl₂, F. 139,5–140° (korr.), aus 45 g Cu-o-Chlorphenylpropilat durch ³/₄std. Erwärmen in Pyridin, Zufügen von Bzl. zur filtrierten Lsg. u. Ausschütteln des Pyridins mit HCl, federartige Kristalle aus A.; 8 g (Ausbeute). — 3,3'-Dichlordiphenyldiacetylen (II), F. 87,5 bis 88° (korr.), aus CH₃OH, analog vorst. Verbindung. (J. chem. Soc. [London] 1946. 838–39. Sept. Oxford, Dyson Perrins Labor.) LEHWALD. D 132

John J. Lander und W. J. Svirebely, Die Dipolmomente von Friedelin, Cerin, Isomeren von Friedelin und Isomeren von 3-[α-Naphthyl]-1-chlorpropen-(1). Es wurden die Dipolmomente von Friedelin, Cerin, einem hoch- u. tiefschm. Friedelinol u. einem festen u. einem fl. 3-[α-Naphthyl]-1-chlorpropen-(1) in Bzl. gemessen u. mit den wahrscheinlichsten Strukturen übereinstimmend gefunden. (J. Amer. chem. Soc. 66. 235–39. Febr. 1944. Chem. Dep., Univ. of Maryland.) K. L. WOLF. D 132

Takashi Suzuki und Hiroshi Hagiwara, Bestimmung der Dissoziationskonstante von Thiocyanensäure mittels einer Glaselektrode. Die Dissoziationskonstante von Thiocyanensäure bei 25° wurde zu 0,142 bestimmt. (Sci. Pap. Inst. physic. chem. Res. [Tokyo] 39. Nr. 1088 bis 1095. Bull. Inst. physic. chem. Res. [Abstr.] 21. Nr. 6. 34–35. Juni 1942. [Ausz.: engl.]) FALKENHAGEN. D 139

R. S. Jessup, Zur Dichte und Verbrennungswärme von Benzoesäure. Die letzten drei Dichtebestimmungen von Benzoesäure (1913, 1933, 1945) führten zu Werten, die auf 1–2⁰₀₀ miteinander übereinstimmen, während sie von dem in der Literatur angegebenen Wert um 4,5% abweichen. Die D. von Benzoesäure ergibt sich damit zu 1,320 g/cm³ bei 25°. (J. Res. nat. Bur. Standards 36. 421–23. April 1946. Washington, Bureau of Standards.) LINDBERG. D 148

Ryoji Negishi, Eine empirische Gleichung zur Berechnung der Änderungen der Siedepunkte von Kohlenwasserstoffen bei kleinen Druckänderungen. Es wird die folgende Gleichung angegeben: $dt_K^0 C/dP_{mm} = 0,0345 + 0,00011 t_K$, wobei t_K den Kp. angibt. An einer Reihe von Beispielen wird gezeigt, daß diese Gleichung für KW-stoffe mit Kpp. zwischen –160 u. 300° mit einer maximalen Abweichung von ± 0,002 verwendbar ist. Im Vgl. zu den entsprechenden Gleichungen anderer Autoren wird hier mit einer einfachen Gleichung die gleiche Genauigkeit erzielt. (Bull. chem. soc. Japan 17. 477–85. Nov. 1942. [Orig.: engl.] Dairen, South Manchuria Railway Comp., Central Labor.) W. KAUFMANN. D 150

R. Fonteyne, Thermodynamische Eigenschaften von Methanol und Methylformiat. Im RAMAN-Spekt. von Methanol u. Methanol D werden neue Linien verzeichnet. Die Diskussion ergibt, daß die Schwingungen ν_1 u. ν_6 des Mol. nicht entartet sind. Nach teilweiser neuer Frequenzzuordnung werden die Funktionen S^0 , $(H^0 - E_0^0)$ u. $(G^0 - E_0^0)/T$ zwischen 298,1 u. 1500° K statist. berechnet. Das hemmende Potential der freien Drehbarkeit der OH-Gruppe wird mit 2160 cal angegeben. Ebenso werden die Gleichgewichtskonstanten der Rkk. $CO + H_2$; $HCOH + H_2$ u. $CH_4 + \frac{1}{2} O_2$ berechnet. Die thermodynam. Funktionen für Methylformiatdampf werden zwischen 298,1 u. 600° K angegeben. Diese Werte gestatten zusammen mit den Gleichgewichtskonstanten der Gasrkk. $HCOOCH_3 + 2 H_2$ u. $CH_3OH + CO$ die Verbrennungswärme für Methylformiat von 5,5 kcal (ROTH) als zu hoch anzusehen. (Meded. vlaam. chem. Vereen. 6. 65–77. Mai 1944. Gent, Univ., Lab. voor algem. Scheikunde.) W. KAUFMANN. D 155

Mario Baccaredda und Amedeo Giacomini, Über die adiabatische Kompressibilität der Äthylenisomeren nach Ultraschallmessungen. An den cis- u. trans-Isomeren von Dichlor- u. Dibromäthylen, Malein- u. Fumarsäurediäthylester u. Öl- u. Elaidinsäure wird bei 15, 20 u. 25° die Fortpflanzungsgeschwindigkeit (u) der Ultraschallwellen u. die daraus u. aus der D. ρ berechnete adiab. Kompressibilität $\beta = 1/\rho u^2$ tabellar. mitgeteilt. In allen Fällen ist u bei den cis-Verbb. höher als bei den trans-Verbb. u. dementsprechend (da auch die D. höher) β wesentlich geringer. Die Temperaturkoeffizienten von u sind für cis- u. trans-Verbb. prakt. gleich. Die Messung von u kann dazu dienen, Umwandlungen der Isomeren laufend zu verfolgen. (Ric. sci. Ricostruzione 16. 611–14. Mai/Juni 1946. Roma, Ist. naz. di Elettroacustica O. M. Corbino.) R. K. MÜLLER. D 159

Mario Baccaredda, Die Geschwindigkeit der Ultraschallwellen in cis- und trans-Dekalin (Vgl. vorst. Ref.) Die durch fraktionierte Dest. getrennten cis- u. trans-Isomeren des Dekalins (D. von cis 0,8952, von trans 0,8727) zeigen dasselbe Verh. wie die bisher unter-

suchten Verbb. hinsichtlich der Geschwindigkeit des Ultraschalls, die bei der cis-Verb. höher ist, während die adiab. Kompressibilität um ca. 10% geringer ist. (Ric. sci. Ricostruzione 16. 662—63. Mai/Juni 1946.) R. K. MÜLLER. D 159

Roop Chand Sahney, S. L. Aggarwal und Mahan Singh, *Die Struktur molekularer Verbindungen.* 1. Mitt. *Die magnetische Suszeptibilität von molekularen Verbindungen des symmetrischen Trinitrobenzols mit Kohlenwasserstoffen und Phenolen.* Vff. bestimmten mittels einer magnet. Waage nach GOUY die magnet. Suszeptibilität von mol. Verbb. des symm. Trinitrobenzols mit KW-stoffen und Phenolen. Auf Grund der Messungen wurden Strukturbestimmungen durchgeführt. (J. Indian chem. Soc. 23. 335—40. Sept. 1946. Lahore, Government Coll., Dep. of Chem.) V. HARLEM. D 182

Henri Triché, *Über die Darstellung einiger organischer Stickstoffverbindungen in Ionenform.* Die Darst. der Moll. in Ionenform beruht auf zwei Prinzipien: 1) Das wirkliche Vol. eines ion. Mol. ist gleich der Summe der Ionen, auch wenn sie sehr deformiert sind, u. 2) ist in einer Familie von Ionenverbb., die analoge chem. Eigg. besitzen, das Verhältnis des scheinbaren Vol. im fl. Zustand, definiert durch M/D (M = Masse des Mol., D = Dichte der Fl), zu dem wirklichen Vol. konstant. Der Vgl. wurde bei Temp. durchgeführt, bei denen die Oberflächenspannungen gleich sind. Hierbei kommt der Vf. zu dem Begriff des Parachors als dem Verhältnis des Parachors zu Σr_1 , wo r den Ionenradius bedeutet. Nach dem ersten Prinzip ist CH_4 aus einem Ion C^{++++} u. 4 Ionen H^- zusammengesetzt. Die Amine sind aus einem N^{---} -Ion u. Radikalen oder positiven H-Ionen zusammengesetzt. Der an N gebundene H ist positiv, der an C gebundene H dagegen negativ. Das Radikal NCS besteht aus den Ionen N^{---} , C^{+++} u. S^{--} . Qualitativ ergab sich, daß die Carbylamine in drei Formen vorkommen können: Mit 2-, 3- u. 4wertigem C; die wahrscheinlichste Form ist die mit 2wertigem C. HCN kann sowohl als Nitril wie als Carbylamin angesehen werden. Es wird außerdem eine neue Meth. zur Berechnung von Ionenradien beschrieben. (Bull. Soc. chim. France, Mém. [5] 12. 124—33. Jan./März 1945.) GOTTFRIED. D 182

Jean Toussaint, *Molekularstrukturen einiger S-haltiger aromatischer Verbindungen.* Es wurden röntgenograph., goniometr. u. opt. 4,4'-Dibromdiphenylsulfid (I), 4,4'-Dibromdiphenyldisulfid (II) u. 4,4'-Dibromdiphenylsulfon (III) untersucht. — Geeignete Kristalle von I wurden aus Ae. erhalten; sie sind monoklin u. bilden Blättchen nach (001). Goniometrisch wurde $a : b = 1,34$ u. $\beta = 95^\circ 51'$ gefunden. Ebene der opt. Achsen ist (010); opt. positiv. Für $\lambda = 578 \text{ m}\mu$ wurde $\alpha = 1,575$ u. $\beta = 1,75_5$ gefunden, γ zu ca. 2,0 geschätzt. Die Elementarzelle hat die Dimensionen $a = 8,02 \pm 0,03 \text{ \AA}$, $b = 5,86 \pm 0,02 \text{ \AA}$; $c = 24,81 \pm 0,04 \text{ \AA}$. Raumgruppe ist $\text{C}_{2h}^{2h} - I2/a$; $Z = 4$. Die Struktur wurde durch HARKER- u. FOURIER-Projektionen aufgeklärt. Es liegen 4 S auf der zweizähligen Achse mit der Punktlage $0y \frac{1}{2}$ mit $y = -1,12 \text{ \AA}$ u. 8 Br in allgemeinsten Punktlage u. den Parametern $x = -1,20 \text{ \AA}$; $y = 1,02 \text{ \AA}$; $z = 1,01 \text{ \AA}$. Aus diesen Werten ergibt sich, daß die von den Atomen Br—S—Br gebildete Ebene mit der c-Achse einen Winkel von 13° bildet; der Abstand S—Br ist $6,51 \pm 0,03 \text{ \AA}$, der Winkel Br—S—Br = $109\frac{1}{2} \pm \frac{1}{2}^\circ$. Für die C-Atome werden Parameter nicht angegeben, doch folgt aus den Projektionen, daß der Benzolring ein reguläres Sechseck mit der Seitenlänge $1,41 \text{ \AA}$ bildet. Die Ebene des Benzolrings bildet mit der Ebene Br—S—Br einen Winkel von $36^\circ \pm 1^\circ$; der Winkel C—S—C beträgt $109\frac{1}{2} \pm \frac{1}{2}^\circ$. Aus den interatomaren Abständen folgt, daß die Bindung S—C zu 12% Doppelbindungscharakter besitzt. — Die rhomb. Elementarzelle von II hat die Dimensionen $a = 7,74 \pm 0,03 \text{ \AA}$; $b = 27,92 \text{ \AA} \pm 0,05 \text{ \AA}$; $c = 5,94 \text{ \AA} \pm 0,03 \text{ \AA}$. Raumgruppe ist $\text{C}_{2h}^2 - \text{C}_{2h}$; $Z = 4$. Mittels HARKER- u. FOURIER-Projektionen wurden für Br u. S die x- u. y-Parameter der allgemeinsten Punktlage festgelegt; es ist für Br $x = 1,45 \text{ \AA}$; $y = 1,29 \text{ \AA}$ u. für S $x = 2,81 \text{ \AA}$; $y = 6,33 \text{ \AA}$. Der Abstand Br—S beträgt $5,22 \text{ \AA} \pm 0,04 \text{ \AA}$, der Winkel Br—S—S $107^\circ \pm 0,5^\circ$. Die Benzolringe bilden wieder regelmäßige Sechsecke; ihre Ebene bildet mit der durch S—Br gehenden Ebene u. parallel zu [001] einen Winkel von $43^\circ \pm 2^\circ$. Die 4 Moll. sind in dem Gitter derart angeordnet, daß ihre bin. Symmetrieachse mit einer zweizähligen Achse des Gitters zusammenfällt; die große Achse des Mol. bildet mit der b-Achse einen Winkel von 5° . Zwischen S u. C besteht eine Einfachbindung. — Gute Kristalle von III wurden aus A. oder Essigsäure erhalten. Die monoklinen Kristalle bilden Nadeln u. haben das Achsenverhältnis $a : b : c = 2,459 : 1 : 4,118$; $\beta = 92^\circ 40'$. Die Ebene der opt. Achsen ist senkrecht zu (010). Die spitze Bisektrix ist positiv u. bildet mit der c-Achse einen Winkel von 21° im spitzen Winkel der Achsen a u. c. Für $\lambda = 578 \text{ m}\mu$ wurden die folgenden Brechungsindices gemessen: $\alpha = 1,633$; $\beta = 1,673$; $\gamma = 1,817$; $\nu = 29\frac{1}{2}^\circ$. Die Elementarzelle hat die Dimensionen $a = 12,32 \text{ \AA} \pm 0,03 \text{ \AA}$; $b = 5,04 \text{ \AA} \pm 0,02 \text{ \AA}$; $c = 20,75 \text{ \AA} \pm 0,03 \text{ \AA}$. Raumgruppe ist $\text{C}_{2h}^{2h} - I2/a$; $Z = 4$. Im Gitter liegen 4 S auf der zweizähligen Achse, 8 Br in der allgemeinsten Punktlage. Die Parameter wurden wieder mittels HARKER- u. FOURIER-

Projektionen festgelegt zu $x = 2,04 \text{ \AA}$; $y = 0,15 \text{ \AA}$; $z = 0,79 \text{ \AA}$ für Br u. $y = -0,76 \text{ \AA}$ für S. Die durch die Atome Br—S—Br gebildete Ebene bildet mit der c-Achse einen Winkel von 24° ; der Abstand S—Br ist $6,48 \text{ \AA} \pm 0,04 \text{ \AA}$; der Winkel Br—S—Br = $100^\circ \pm 0,5^\circ$. Die Benzolringe bilden ebene Sechsecke; ihre Ebene bildet mit der Ebene Br—S—Br einen Winkel von $90^\circ \pm 1^\circ$, der Winkel C—S—C ist $100^\circ \pm 0,5^\circ$, der Abstand Br—C = $1,89^\circ \text{ \AA} \pm 0,04 \text{ \AA}$. Der Abstand S—O schließlich beträgt $1,54 \text{ \AA} \pm 0,05 \text{ \AA}$ u. der Winkel O—S—O ist gleich $131^\circ \pm 3^\circ$. Die Moll. sind in dem Gitter derart angeordnet, daß die zweizählige Symmetrieachse des Mol. mit der zweizähligen Achse des Gitters zusammenfällt; die große Achse des Mol. bildet mit der c-Achse einen Winkel von 24° . Ebenso wie in II hat in III die Bindung S—C Einfachbindungscharakter. (Bull. Soc. chim. belges 54. 319—83. Sept./Dez. 1945. Lüttich, Univ., Labor. d'Applications des rayons X.)

GOTTFRIED. D 195

Bela Hubbard, *Einige Beobachtungen über die optischen Eigenschaften von langkettigen normalen Paraffinen*. Es wurden die opt. Eigg. der n. Paraffine $C_{21}H_{44}$ — $C_{33}H_{66}$ sowie von Mischkristallen aus zwei oder drei Komponenten untersucht, u. zwar nur von solchen Kristallen, die zwischen 20° u. 25° auf Glasplättchen aus CCl_4 , Bzl., Toluol oder Xylol auskristallisierten. Aus der Form u. der opt. Orientierung der Kristalle folgt rhomb. Symmetrie mit großer Annäherung an hexagonale Symmetrie. Vorherrschende Formen sind $\{001\}$ u. das Prisma $\{110\}$. Zwillingsbildung ist sehr häufig; beobachtete Zwillings-ebenen in der Reihenfolge der Häufigkeit des Auftretens sind $\{100\}$, $\{110\}$, $\{310\}$ u. $\{010\}$. Gebogene $\{110\}$ -Flächen rühren von Mikrozwillingsbildung her. In ebennem polarisiertem Licht sind die Kristalle durchsichtig bis durchscheinend u. zeigen keinen Pleochroismus. Die Beobachtung zwischen gekreuzten Nicols ergab, daß die Kristalle sämtlich rechtsdrehend sind. Diese opt. Aktivität wurde nicht nur bei Mischkristallen u. unreinen Kristallen beobachtet, sondern auch bei den reinsten synthet. Paraffinen. Es ist daher anzunehmen, daß diese opt. Aktivität durch die innere Struktur der n. Paraffine bedingt ist u. nicht durch die Ggw. von opt. aktiven organ. Verunreinigungen. Diese opt. Aktivität ist nicht mit der bisher angenommenen Zick-Zack-Struktur der Paraffine vereinbar. Zu ihrer Erklärung wird angenommen, daß die Paraffine eine spiralartige Struktur besitzen. Es werden die folgenden Beziehungen u. Dimensionen der spiralartigen Kette berechnet: Die C-Atomzentren sind in gleichmäßigem Abstand spiralartig um eine linksdrehende Schraubenachse angeordnet, wobei der Durchmesser der Achse $1,068 \text{ \AA}$, der Querschnitt $0,895 \text{ \AA}^2$ beträgt; die Neigung der C—C-Bindungen zur Richtung der Kettenachse ist $39^\circ 14,035'$, der C—C-Abstand $1,193 \text{ \AA}$. Das Mol. hat keine Symmetrieebene. — Auf Grund der vorliegenden Literatur wird das Verh. der n-Paraffine beim Erhitzen besprochen. (Amer. Mineralogist 30. 645—71. Nov./Dez. 1945. New York, Mount Vernon.)

GOTTFRIED. D 195

A. L. Sundara Rao, *Studien zur Wasserstoffbrücken-Bildung*. Es werden die RAMAN-Spektren von Methyl-, Äthylalkohol u. Phenol bei verschied. Temp. u. in verschied. polaren u. unpolaren Lösungsm. untersucht. Aus den beobachteten Frequenzverschiebungen, bes. in wss. Lsgg., wird auf Änderungen in der Assoziation über Wasserstoffbrücken u. auf verschied. Arten von Polymeren geschlossen. (J. Indian chem. Soc. 22. 260—69. Sept. 1945. Waltair, Andhra Univ.)

GOUBEAU. D 223

A. W. Ralston, C. W. Hoerr, W. O. Pool und H. J. Harwood, *Löslichkeiten hochmolekularer normaler aliphatischer primärer Amine*. Dis Löslichkeit von Decyl-, Dodecyl-, Tetradecyl-, Hexadecyl- u. Octadecylamin in Bzl., Cyclohexan, CCl_4 , Chlf., Ae., Äthyl-, Butylacetat, Aceton, Methyläthylketon, CH_3OH , 95%ig. A., Isopropanol, n-Butanol u. Acetonitril wurde über einen Temperaturbereich von -40 bis $+50^\circ$ gemessen. Die Kurven ähneln denen von Fettsäuren, Ketonen u. Nitrilen, zeigen aber keine so starke Beziehung zwischen Löslichkeit u. Lösungsmittelpolarität wie bei diesen. Die Amine bilden einfache Eutektika mit Bzl., Cyclohexan u. CCl_4 . Sie lösen sich im allg. am besten in Chloroform. Die Löslichkeit von Octadecylamin in Aceton ist so begrenzt, daß ein weiter Bereich aus 2 unmischbaren Lsgg. existiert. Die Löslichkeit in niedrigen Alkoholen ist ungewöhnlich groß, in Acetonitril sehr gering. Die Löslichkeit in Nitroäthan kann nicht bestimmt werden, da die Verbb. mit diesem Lösungsm. reagieren. — Viele Kurven u. Tabellen. (J. org. Chemistry 9. 102—12. Jan. 1944. Chicago, Ill., Armour & Co., Res. Labor.)

DONLE. D 224

C. W. Hoerr, E. F. Binker, W. O. Pool und A. W. Ralston, *Löslichkeiten von hochmolekularen, normalen aliphatischen Nitrilen*. Die Löslichkeiten von Caprin-, Laurin-, Myristin-, Palmitin- u. Stearinsäurenitril in Bzl., Cyclohexan, CCl_4 /Chlf., Ae., Eisessig, Äthylacetat, Butylacetat, Aceton, Methyläthylketon, Methanol, 95%ig. A., Isopropanol, n-Butanol, Nitroäthan u. Acetonitril werden bestimmt. Der Temperaturbereich der Messungen geht von -40 bis $+30^\circ$. Im allg. nimmt die Löslichkeit mit wachsender

Polarität der Lösungsm. ab. Für ein bestimmtes Lösungsm. fällt die Löslichkeit regelmäßig mit ansteigendem Mol.-Gew. der Nitrile. — Mit den nichtpolaren Lösungsm. Bzl., Cyclohexan u. CCl_4 bilden die Nitrile einfache Eutektika. — Die Form der Löslichkeitskurven weist auf Assoziation hin. — Graph. Darstellungen u. Tabellen mit vielen Versuchswerten. (J. org. Chemistry 9, 68—80. Jan. 1944. Chicago, Ill., Armour & Co., Res. Labor.) DONLE, D 224

Ian Mac Arthur, *Die Säurehydrolyse von dl-Alkyl- β -d-Glucosiden*. Es wurden die Glucose folgender Verbb. bei 80° der Hydrolyse in 0,98nHCl unterworfen: *d*-Methyläthylcarbinol (0,613), *dl*-Methyläthylcarbinol (0,626), *l*,*dl*-Methyläthylcarbinol (0,672), *dl*-Methyl-*n*-propylcarbinol (0,645), *dl*-Methyl-*n*-butylcarbinol (0,659), *dl*-Methyl-*n*-amylcarbinol (0,645), *dl*-Methyl-*n*-hexylcarbinol (0,654), *dl*-Methyl-*n*-heptylcarbinol (0,645), *dl*-Methyl-*n*-octylcarbinol (0,548), *dl*-2-Methylbutanol (0,355). Die Zahlen in den Klammern geben die Geschwindigkeitskonstante *k* (pro Std.) an. Die Hydrolysegeschwindigkeiten von *d*- u. *l*-Form sind nahezu gleich; *l*-Butylglucoside hydrolysieren um ca. 10% schneller als die *d*-Formen. Über 90% der Hydrolyse ist monomolekular. Gegen Ende der Rk. steigt *k* leicht. Es ist von Kettenlänge u. Struktur im Gegensatz zur Hydrolyse mit Emulsin unabhängig. (Proc. Leeds philos. lit. Soc., sci. Sect. 4, 69—74. Juli 1943. Univ. of Leeds, Labor. f. Textile Physics.) KLEINWÄCHTER, D 224

Eiichi Saito und Renée-Jeanne Lacaze, *Kinetische Untersuchungen über die α -bromierten Säuren*. I. Mitt. *Der Einfluß der Ionenstärke der Lösung auf die Hydrolyse des α -Brompropionations von Natrium*. Die Hydrolyse des α -Brompropionations in neutraler Lsg. ist eine nucleophile, monomol. Substitution; die durch Rk. mit den OH-Ionen erfolgende Hydrolyse ist eine nucleophile, bimol. Substitution: $\text{CH}_3 \cdot \text{CHBr} \cdot \text{CO}^- + \text{H}_2\text{O} = \text{CH}_3 \cdot \text{CHOH} \cdot \text{COO}^- + \text{H}^+ + \text{Br}^-$; $\text{CH}_3 \cdot \text{CHBr} \cdot \text{CO}^- + \text{OH}^- = \text{CH}_3 \cdot \text{CHOH} \cdot \text{COO}^- + \text{Br}^-$. In alkal. Lsg. überlagern sich die beiden Reaktionen. Die Gleichgewichtskonstanten, die Aktivierungsenergie der mono- u. bimol. Hydrolyse als Funktion der Ionenstärke, der ster. Faktor (der die Zahl der zusammentreffenden Moll. wiedergibt) u. die mittlere Lebensdauer der aktivierten Moll. bei 40 u. 50° werden bestimmt. (Bull. Soc. chim. France, Mem. 13, 651—55. 1946. Strassburg, Univ., Labor. de Chimie organ.) WESLY, D 224

Jack G. Roof, *Die Reaktion des Acetaldehyds mit Äthylbromid bei 400°*. (Vgl. ROOF u. DANIELS, C. 1941. II. 2548.) Vf. studierte die Dunkelrk. von Gemischen aus Acetaldehyd (I) u. Äthylbromid (II) bei 400° durch Messung des Druckverlaufs u. Analyse der Reaktionsprod. CO u. C_2H_4 . Die Rk. hat eine ausgesprochene Induktionsperiode von autokatalyt. Typus, die mit einem scharfen Knick der Druck-Zeit-Kurve abbricht, wenn der Druckanstieg im Reaktionsgefäß den ursprünglichen Partialdruck von I etwas überschritten hat, d. h. wenn $R = (P_K - P_0)/N_A \cdot P \approx 1,1$ geworden ist (P_K = Druck zur Zeit des Knicks der Druck-Zeit-Kurve, P_0 = Anfangsdruck im Reaktionsgefäß zur Zeit $t = 0$; N_A = Molbruch von I). Vf. schließt aus seinen Messungen, daß pro Mol II 10 Mole I zerfallen, II in Br-Atome u. C_2H_5 -Radikale, welch letztere die Spaltung des sonst bei 400° beständigen Acetaldehyds in CO u. CH_3 -Radikale anregen. Die dadurch eingeleitete Kettenrk. des I-Zerfalls wird durch die Ggw. von II aber bald wieder abgebrochen. (J. Amer. chem. Soc. 66, 358—60. März 1944. Corvallis, Oregon, State College.) ORLE, D 225

Albert Wassermann, *Die Reaktion zwischen Cyclopentadien und Benzochinon im Gaszustand*. Vf. hat die Diensynth. von Cyclopentadienbenzochinon (III) aus Cyclopentadien (I) u. Benzochinon (II) im Gaszustand zwischen 125° u. 150° bei einem Anfangsdruck von 15—25 mm Hg kinet. untersucht. Das bei der Rk. zunächst entstehende angeregte Addukt besitzt wie III viel stärkere Polarität als I u. II, wie aus den Dipolmomenten von I, II u. III hervorgeht, seine Bldg. vollzieht sich daher vor allem an den polaren Glaswänden der App., die homogene Rk. im Gasraum wird dadurch maskiert. Vf. wies dies durch Füllung der App. mit Pyrexglasrohr nach. — Das Fortschreiten der Rk. wurde durch Messung des Druckabfalls bestimmt. (J. chem. Soc. [London] 1946, 1089—90. Nov. London, Univ. Coll.) KRESZE, D 225

C. A. Parker, *Untersuchung der Reaktion einiger Nitrosamine mit α -Naphthylaminhydrochlorid*. Vf. untersucht die bei der Einw. von Nitrosaminen auf α -Naphthylamin (III) in alkoh. HCl ablaufende Rk., die sich durch eine Blauviolett-färbung anzeigt, colorimetr. an *N*-Nitroso-*N*-äthylanilin (II) u. seinen 2-Nitro (V)-, 3-Nitro (VI)-, 4-Nitro (VII)-, 2,4-Dinitro (VIII)- u. 2,4,6-Trinitroderiv. (I), indem er die eintretende Farbintensität in Abhängigkeit von der Reaktionsdauer bei 60° mißt. Mit Ausnahme der Rk. mit I, bei der nach 6std. Erwärmen nur eine schwache Färbung auftrat, nähert sich die Farbintensität mit wachsender Reaktionsdauer einem Grenzwert. Die graph. Auswertung der Ergebnisse zeigt, daß die Farbintensität von II:Mononitro-:Dinitroderiv. wie 1,62:1,28:1,0 u. reziprok den Mol.-Geww. der Verbb. ist, woraus geschlossen wird, daß die

bei der Rk. in Freiheit gesetzte HNO_2 an der Rk. beteiligt ist. Tatsächlich entstand bei Rk. von NaNO_2 mit **III** eine ähnliche Färbung. Als Reaktionsprod. konnte bei allen Rkk. 4-Amino-1.1'-azonaphthalin (**IV**) festgestellt werden. Aus der Farbintensität n/10 alkoh. HCl-Standardlsgg. von **IV** konnten Rückschlüsse auf die bei der jeweiligen Rk. freierwende HNO_2 -Menge gezogen werden: NaNO_2 (85%), **II** (79%), **V**, **VI** u. **VII** (je 77%) u. **VIII** (78%). Die Differenz dieser Werte kann darauf zurückgeführt werden, daß die Basenldg. aus den Hydrochloriden nicht immer vollständig ist. Als Zwischenprod. wird in Analogie zu den Verss. von NEBER u. RAUSCHER (Liebigs Ann. Chem. 550. [1942.] 182) die Bldg. von Nitrosylchlorid vermutet, da die Verwendung von H_2SO_4 für HCl nicht nur die Rk. verzögert, sondern auch die Farbintensität auf 25% herabsetzt. Reine aliph. Nitrosamine gehen die Rk. nicht ein. Dimethyl- u. Diäthylnitrosamin ergaben nach längerem Kochen mit **III** nur schwache Färbungen, andererseits reagierte Diphenylnitrosamin schneller als Phenylnitrosamin. Das unterschiedliche Verh. der Verb. führt Vf. auf den elektrostat. Charakter der Verb. zurück. In aliph. Nitrosaminen verursacht die Polarisation der Nitrosogruppe eine positive Ladung bei dem Amino-N-Atom, die Einführung polarisierbarer arom. Substituenten vermindert diese Ladung u. erlaubt die Protonanlagerung; Einführung von Nitrogruppen in den arom. Kern vermindert durch die elektronenanziehende Wrkg. dieser Gruppen die Anlagerungsfähigkeit des Protons. Einführung einer Nitrogruppe in o-Stellung übt außerdem eine str. Hinderung aus, die die Zahl der wirksamen Zusammenstöße zwischen Proton u. Nitrosogruppe herabsetzt. Verdünnen der alkoh. Lsg. mit W. führt zur Abnahme der Reaktionsgeschwindigkeit, sinkt der Alkoholanteil jedoch unter 65%, so steigt die Reaktionsgeschwindigkeit wieder.

Versuche: *N-Nitroso-N-äthylanilin* (**II**) wurde nach bekannter Meth. dargestellt; seine 2-Nitro (**V**)-, 3-Nitro (**VI**)- u. 4-Nitroderiv. (**VII**) entstanden aus der Anilinderiv. durch Nitrieren mit NaNO_2 . **V** zeigt F. 33,3—34,3°. — 2.4-Dinitro-*N-nitroso-N-äthylanilin* (**VIII**), F. 55,1—55,8°, aus 2.4-Dinitro-*N-äthylanilin* u. NaNO_2 in konz. H_2SO_4 , Gießen auf Eis u. Chromatographieren an Silicagel-Celith (1:1) aus Ae. + Pae. (1:9), gelbliche Plättchen aus Bzl. + Ligroin. — 2.4.6-Trimitro-*N-nitroso-N-äthylanilin* (**I**), F. 73, analog vorst. Verb., gelbliche Platten aus A.; gibt mit Diphenylamin in konz. H_2SO_4 Blaufärbung. — 4-Amino-1.1'-azonaphthalin (**IV**), $\text{C}_{20}\text{H}_{15}\text{N}_3$, F. 175,5—176°, nach MICHAELIS u. ERDMANN (Ber. dtsch. chem. Ges. 28. [1895.] 2198). — Farbreaktion: 0,5 Mol jedes Nitrosamins wurde in 80 cm³ A. gelöst, 5 cm³ HCl u. 5 cm³ 1%ig. **III** Lsg. zugefügt, auf 60° erwärmt, 1 Std. auf 20° gehalten, auf 100 cm³ aufgefüllt u. im SPEKKER-Absorptiometer mit LIFORD-Filter Nr. 605 gemessen. Durch Änderung der Nitrosamingen wurden Farbintensität-Konzentrationskurven aufgestellt. Ferner wurden die Anteile an HCl u. **III** variiert u. die UV-Spektren einiger Reaktionslsgg. aufgenommen. (J. chem. Soc. [London] 1946. 772—75. Sept. Poole, Dorset, Holton Heath, Naval Ordnance, Inspektion Labor.) LEHWALD. D 225

Robert Lévy und Jean Bolle, Reaktionsfähigkeit einiger sekundärer Amine. Die Reaktionsgeschwindigkeit von Anilin (**I**), Äthylanilin (**II**), *N*-β-Phenoxyäthylanilin (**III**), Benzylanilin (**IV**), Isopropylanilin (**V**), Diphenylamin (**VI**), Phenylaminoäthanol (**VII**), u. *N*-Methylphenylaminoäthanol (**VIII**) in Toluol oder Aceton gegenüber 2.4.6-Trimethylbenzylbromid (**IX**) u. 2.4-Dinitrochlorbenzol (**X**) bei 35° wird untersucht, indem nach verschied. Reaktionszeiten das freigemachte Halogenid titriert wird. In Aceton verhalten sich die Zeiten bis zu 30% Umsatz von **I**: **II**: **III**: **IV**: **V**: **VI** wie 1:2:2:4:15:1200. In Toluol ist die Reihenfolge der Reaktionsgeschwindigkeiten **II**, **III**, **IV**, **I**, **V**, **VI**, wobei bes. bei **V** u. **VI** eine Induktionszeit feststellbar ist. Zur Darst. der Kondensationsprodd. werden 2 Mol Amin mit 1 Mol **IX** in Aceton zur Rk. gebracht, eingeeengt, mit W. gefällt, mit 5%ig. KOH 5 Min. bei 100° behandelt, mit W. gefällt u. aus A. umkristallisiert: *N*-2.4.6-Trimethylbenzylanilin, F. 69,6°. — *N*-Äthyl-*N*-2.4.6-trimethylbenzylanilin, F. 65,6°. — *N*-Isopropyl-*N*-2.4.6-Trimethylbenzylanilin, F. 34,1°, Kp.₂₀ 197—200°. — *N*-Benzyl-*N*-2.4.6-trimethylbenzylanilin, F. 145,4°. — *N*-β-Phenoxyäthyl-*N*-2.4.6-trimethylbenzylanilin. — Aus den Aminen mit **X** in Dioxan in Ggw. von Na-Acetat oder CaCO_3 wurden erhalten: *N*-Äthyl-*N*-2.4-dinitrophenylanilin, F. 98,2°. — *N*-Benzyl-*N*-2.4-dinitrophenylanilin, F. 155,2°. — *N*-β-Phenoxyäthyl-*N*-2.4-dinitrophenylanilin, F. 100,3° (A.). (Mém. Serv. chim. État 32. 62—66. 1945.) DU MONT. D 225

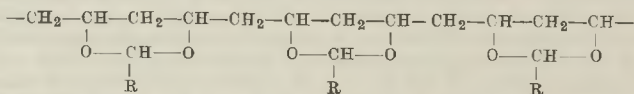
C. H. Bamford und D. M. Newitt, Physikalische und chemische Eigenschaften metallorganischer Verbindungen. 2. Mitt. Oxydation von Zinkalkylen. (1. vgl. C. 1947. 1177.) Die Reaktionskinetik der Oxydation von Dimethylzink (**I**), Diäthylzink (**II**) u. Di-*n*-propylzink (**III**) durch O_2 wurde untersucht. Es wurden die Druckminderungen bei langsamem Hinzutreten eines Reaktionsteilnehmers zum andern bei $25 \pm 0,1^\circ$ u. bei Drucken bis zu einigen mm gemessen. Aus **I** entstand — selbst bei O_2 -Überschuß — $\text{CH}_3\text{ZnOCH}_3$ (**IV**). Im allg. konnten die Befunde von THOMPSON u. KELLAND (C. 1933. II. 3381) an **I**

bestätigt werden. Es wurde aber die beschleunigende Wrkg. des festen IV festgestellt, dessen Auftreten mit Hilfe des TYNDALL-Phänomens beobachtet wurde. — In sauberen Gefäßen u. bei niedrigen Drucken entspricht die Umsetzung $[\text{Zn}(\text{CH}_3)_2]^2$ u. ist unabhängig von $[\text{O}_2]$. Ist aber IV zugegen, z. B. an der Gefäßwand, so entspricht sie $[\text{Zn}(\text{CH}_3)_2]$. Inerte Gase beeinflussen die Rk. kaum. Bei höheren Drucken nahe der Entzündungsgrenze verläuft die Umsetzung mit dem Ansteigen des O_2 -Druckes langsamer. Da die Rk. bei niedrigen Drucken von nullter Ordnung in Hinsicht auf O_2 ist, kann man auf eine Oberflächenrk. schließen, zumal feste Oxydationsprodd. katalyt. wirken. Es handelt sich um eine Kettenrk., die an der Gefäßwand beginnt u. endet. Bei höheren Drucken macht sich verzweigte Kettenrk. bemerkbar. — Die Rk. mit II, die zu $\text{C}_2\text{H}_5\text{ZnOC}_2\text{H}_5$ oder $\text{Zn}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ (V) führen kann, verläuft auch bei niedrigsten Drucken zu schnell, um Messungen zuzulassen. Häufiger als mit I tritt Entzündung ein. Bei langsamem Einströmen von II in O_2 entsteht hauptsächlich V. III verhält sich ähnlich wie II. (J. chem. Soc. [London] 1946, 688—95. August. Cambridge, Trinity Coll., u. London, Imperial Coll. of Science and Technology.) LEHMSTEDT. D 225

C. H. Bamford und D. M. Newitt, *Physikalische und chemische Eigenschaften metallorganischer Verbindungen*. 3. Mitt. *Oxydation von Bor- und Antimonalkylen*. (2. vgl. vorst. Ref.) *Bortrimethyl* (I) setzt sich bei Drucken von einigen mm mit O_2 zum Ester $\text{CH}_3\text{B}(\text{OCH}_3)_2$ um. Der Vorgang wird als Kettenrk. angesehen, die an der Wandung beginnt u. endet. Die Rk. wird durch BF_3 -W.-Mischungen verzögert. Inerte Gase sind bei niedrigen Drucken ohne Einfluß. Bei *Tri-n-propylbor* (II) ist die Rk. so stürm., daß Messungen nicht möglich sind. II wird zu $\text{C}_3\text{H}_7\text{B}(\text{OC}_3\text{H}_7)_2$ u. langsam weiter zu *n-Propylborat* oxydiert. Zn-, B- u. Sb-Alkyle reagieren mit O_2 sehr schnell bei Drucken, die weit unter den Entzündungsgrenzen liegen. Mit anderen Oxydationsmitteln verläuft die Rk. dagegen bei analogen Bedingungen außerordentlich langsam. — Die Druckkurven bei Zuströmen von O_2 (0,03 mm/Min.) zu $\text{Sb}(\text{CH}_3)_3$ (III) u. $\text{Sb}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ (IV) (unter 1 mm) zeigen ganz verschied. Formen, da III viel langsamer als IV reagiert. Bei Unterbrechung der O_2 -Zufuhr fällt der Druck bei III langsam ab, während er bei IV konstant bleibt. (J. chem. Soc. [London] 1946, 695—701. August.) LEHMSTEDT. D 225

Ralph Mozingo, *Palladiumkatalysatoren*. Vf. gibt Methoden für die Darst. folgender *Pol-Katalysatoren* an: 1. *Pd-BaSO₄* mit 5% Pd; 2. *Pd-Kohle* mit 5% Pd; 3. *PdCl₂-Kohle* mit 5% Pd. 4. *Pd-Kohle* mit 10% Pd. (Org. Syntheses 26, 77—82. 1946.) TROFIMOW. D 227

Kevin E. Kavanagh und F. F. Nord, *Systematische Untersuchungen über Katalysatoren aus Palladium auf synthetischen Hochpolymeren*. (Vgl. RAMPINO u. NORD, J. Amer. chem. Soc. 65, [1943.] 429 u. KULPINSKI u. NORD, J. org. Chemistry 8, [1943.] 263.) *Polyvinylacetat* (I) ist in A. oder Aceton ein wirksamer koll. Träger für Pd-Hydrierungskatalysatoren. Die Darst. der I-Pd-Katalysatoren erfolgt durch Vermischen von I in A. oder Aceton mit W. u. einer wss. PdCl_2 -Lösung. Ihre Wirksamkeit wird gemessen an der H-Aufnahme durch Nitrobenzol als Acceptor. Dabei ergab sich, daß die Geschwindigkeit der H-Aufnahme bei einem Polymerisationsgrad von 650—800 bereits beträchtlich abnimmt; ein gewisser, nicht zu großer Wassergeh. des verwendeten Lösungsm. ist erforderlich. I-Pd-Katalysatoren sind wirksamer als *Polyvinylalkohol* (II)-Pd-Katalysatoren. Benzaldehyd wird in kurzer Zeit zu Toluol reduziert. Statt I können auch die in Eisessig u. Dioxan löslichen *Acetale des II* (III) verwendet werden, die aus II mit Aldehyden erhalten werden. Von den Katalysatoren dieser Reihe ist Formvar-Pd der beste u. besitzt die Wirksamkeit von II-Pd. Die Geschwindigkeit der H-Aufnahme ist abhängig vom Lösungsm. (Eisessig oder Dioxan) u. dem Wassergehalt. — Die Beständigkeit der II-Pd-



Formvar: R=H,

Alvar: R=CH₃,Butvar: R=C₂H₅

Katalysatoren gegen Thiophen als Katalysatorengegift ist größer als die der Gummi-arabicum-Katalysatoren. (J. Amer. chem. Soc. 65, 2121—25. 13/11. 1943. New York, N. Y., Fordham Univ., Dep. of org. Chemistry.) GOLD. D 227

B. S. Khamabata und Albert Wassermann, *Metallsulfidkatalyse bei einer einfachen Crackreaktion*. Während die Zers. des Dienadduktes *Dicyclopentadien* (I) zu 2 *Cyclopentadien* gewöhnlich monomol. u. homogen vor sich geht (vgl. C. 1939. I. 4751), überlagert sich bei Ggw. von Metallsulfiden (II) eine heterogene Oberflächenreaktion. Vff. haben die Zers. von I in Paraffinlsg. bei 155° u. Atmosphärendruck in Ggw. verschied. II kinet. verfolgt u. geben die relativen Aktivitäten der II an. Am wirksamsten waren braune

oder schwarze II (CuS von verschied. Darstellungsart, NiS, FeS, SnS), farblose oder gelbe II blieben ohne Einfluß. Die katalyt. Wrkg. ist proportional der Menge des Kontaktes. (J. chem. Soc. [London] 1946. 1090—91. Nov. London, Univ. Coll.) KRESZE. D 227

Osamu Simamura. Die Wirkung von Sauerstoff bei der durch Bromwasserstoff beschleunigten Additionsreaktion von Brom an Zimtsäure in Tetrachlorkohlenstofflösung. HBr + O₂ beschleunigen im Dunkeln die Addition von Br₂ an Zimtsäure in CCl₄-Lösung. Durch HBr oder durch O₂ allein wird die Rk. dagegen verzögert. Brenzcatechin verzögert die beschleunigte Reaktion. Tetrabromhydrochinon verzögert zwar die unbeschleunigte Rk., kann jedoch, wahrscheinlich wegen seiner zu geringen Löslichkeit, die durch HBr + O₂ hervorgerufene rasche Rk. nicht unterdrücken. Bei Verwendung von HCl statt HBr verschwindet die beschleunigende Wirkung. Auf Grund dieser Beobachtungen wird die Art der angeblichen katalyt. Wrkg. von HBr auf die Addition von Br₂ erklärt. O₂ ist sicher zur Erzeugung einer Induktionsperiode fähig; eine Beseitigung derselben ist jedoch nicht auf Entfernung des O₂ zurückzuführen. Es wird vielmehr angenommen, daß HBr u. eine Verb., die eine solche C=C-Bindung enthält, gemeinsam mit dem O₂ eine schnelle Kettenrk. starten, bei der Br-Atome u. freie Radikale mitwirken. Auch bei der unbeschleunigten Rk. von Br₂ mit Zimtsäure in CCl₄ ist ein Kettenmechanismus möglich. (Bull. chem. Soc. Japan 17. 274—81. Juni 1942. Tokyo, Imperial Univ., Faculty of Science, Chem. Inst. [Orig. engl.] J. MATTNER. D 227

D₂. Präparative organische Chemie. Naturstoffe.

Don M. Yost, Kohlenstofftetrafluorid. Durch Überleiten von F₂ über Kohle in einem Kupferrohr; Kp. —127,8°, F. —183,6°, ist wenig reaktionsfähig u. greift Glas erst bei hohen Temp. an. Als Nebenprodd. bei vorst. beschriebener Rk. C₂F₆ u. höhere Fluoride. (Inorg. Syntheses 1. 34—35. 1939.) TROPIMOW. 510

A. W. Johnson, Butin-(2)-diol-(1.4). 1. Mitt. Reaktionen der Oxygruppe. Vf. untersucht die Reaktionsmöglichkeiten der Oxygruppen des Butin-(2)-diols-(1.4) (I). Es werden das Diacetat, Dibenzolat, Bis-[3.5-dinitrobenzolat] u. Bis-phenylurethan dargestellt. 1.4-Dichlorbutin-(2) (II) wurde aus I mit SOCl₂ in Pyridin erhalten; in Bzl. geht die Rk. mit PCl₃ weniger gut, dagegen entstand mit PBr₃ in Bzl. 1.4-Dibrombutin-(2) (III) in guter Ausbeute. 1.4-Dijodbutin-(2) (IV) wurde aus II durch Rk. mit KJ in Aceton dargestellt. I lieferte mit SOBr₂ in Pyridin 1.2.2.4-Tetrabrombutan, das bei Einw. von Piperidin eine Verb. vom F. 98—99° unbekannter Struktur ergab. Bei mehrmonatigem Stehen an der Luft wurde III zu 2.3-Dibrombutadien-(1.3) umgelagert, die Umlagerung konnte durch Benzoylperoxyd (V) beschleunigt werden, wobei aber gleichzeitig starke Harzbdg. eintrat. III wurde durch J₂ in Aceton nicht angegriffen, bei 170° entstand ein schwarzes Harz. IV enthielt auch im frischbereiteten Zustande bereits wenig des Umlagerungsproduktes. 2.3-Dijodbutadien-(1.3). II ließ sich nicht aniotrop umlagern. Alle 1.4-Dihalogenbutine konnten durch Hydrolyse in CaCO₃ oder Ag₂O + W. wieder in I umgewandelt werden; in geeigneten Lösungsm. konnten aus ihnen Acetylendiamine gewonnen werden, von denen 1.4-Diamino- (läßt sich mit Pt zu Putrescin reduzieren), 1.4-Bis-[methylamino]-, 1.4-Bis-[butylamino]-, 1.4-Bis-[cyclohexylamino]-, 1.4-Bis-[acetanilido]-, 1.4-Bis-[dimethylamino] (VII)-, 1.4-Dipiperidino (VI)- u. 1.4-Bis-[N-methylamino]-butin-(2) dargestellt wurden. II reagierte nicht mit Diphenylamin. VI ließ sich nicht aus I u. Piperidin darstellen, was als Beweis dafür angesehen wurde, daß die direkte Synth. aus HCHO, Amin u. Acetylen (E. P. 510 904) über Oxymethylamin u. nicht über I als Zwischenprod. verläuft. II lieferte bei Rk. mit Triäthylamin 1.4-Bis-[diäthylamino]-butin-(2)-diäthochlorid, die analoge Rk. mit Pyridin blieb aus, desgleichen war die Hydratisierung von VII oder VI zu den entsprechend substituierten 1.4-Diaminobutanonen-(2) mittels DENIGES-Reagens (saurem HgSO₄) ohne Erfolg. Die Darst. der Äther von I durch Rk. mit Alkoholen u. H₂SO₄ gelang nicht. Einw. alkoh. Na-Äthylats auf II lieferte nicht 1.4-Äthoxybutin-(2), sondern 1-Äthoxybuten-(1)-in-(3), dessen Bldg. wahrscheinlich über Diacetylen verläuft. Durch Rk. von Na-Phenolaten mit II wurden 1.4-Diphenoxy (VIII)-, 1.4-Bis-[β-naphthoxy]-, 1.4-Bis-[p-anilinophenoxy]- u. 1.4-Bis-[p-acetamidophenoxy]-butin-(2) dargestellt. CLAISEN-Umlagerung von VIII zu 1.4-Bis-[o-oxyphenyl]-butin-(2) ließ sich durch Erhitzen nicht erreichen. II lieferte mit Na-Malonsäurediäthylester in Toluol (A. als Lösungsm. hier ungünstiger) ein Tetracarbonsäureesterrohprod., aus dem nach Verseifung, Decarboxylierung u. Veresterung mit CH₃OH Hexin-(3)-dicarbonsäure-(1.6)-dimethylester u. Hexin-(3)-tricarbonsäure-(1.1.6)-trimethylester (IX) isoliert wurden. Hydrolyse des Dimethylesters lieferte die entsprechende Säure, die mit H₂/Pt zu Korksäure (X) hydriert wurde. Die Bldg. von IX konnte durch Arbeiten mit kleinen Ansätzen (5 g) verhindert werden. Strukturell wurde IX durch Hydrierung in Ggw. von Pt zu Hexantricarbonsäure-(1.1.6)-trimethylester, Hydrolyse u. Decarboxylierung zu X bewiesen. III lieferte bei Rk. mit C₂H₅MgBr Octin-(4) [nachgewiesen durch Überführung

in Octanon-(4)]. Verss., aus den Dihalogeniden durch Metalcyanide oder CuCN 1.4-Dicyanbutin-(2) darzustellen, blieben erfolglos. II wurde bei Rk. mit KCN in 2-Äthoxyäthanol (also unter Bedingungen, unter denen nach A. P. 2 342 101 1.4-Dichlorbuten-(2) zu 1.4-Dicyanbuten-(2) reagiert) nicht angegriffen, dagegen konnte aus II u. Ammoniumthiocyanat in Aceton 1.4-Dithiocyanbutin-(2) als Rohprod. dargestellt werden, das sich bei Dest. heftig zersetzt. II konnte durch Mg in Ae. nicht in seine GRIGNARD-Verb. übergeführt werden. Bei Erhitzen von I mit milden Alkalien entstand Propargylalkohol, optimale Ausbeuten bei 140° u. Verwendung von 5 Gew.-% K₂CO₃ (bezogen auf I); ein größerer Alkaligeh. ließ die Rk. zu stürm. verlaufen; als Nebenprodd. entstanden Harze. Durch Erhitzen mit wss. KOH wurde I langsam unter HCHO-Bldg. zersetzt. Oxydation von I mit CrO₂ oder Al-Isopropylat in Ggw. von Aceton blieb erfolglos.

Versuche: *Butin-(2)-diol-(1.4)* (I), F. 55°, Kp.₁₅ 145°, nach A. P. 2 300 969 aus C₂H₂ u. HCHO in Ggw. von Cu-Ag-Acetylid auf SiO₂ mit Wismutoxyjodid als Cupreninhibitor, Blättchen aus Essigester; wirkt in festem Zustand leicht hautreizend. *Diacetat*, C₈H₁₀O₄, Kp.₁₀ 122—123°, n_D²⁰ 1,4611. *Dibenzoat*, C₁₈H₁₄O₄, F. 76—77°, Blättchen aus CH₃OH. *Bis-[3,5-dinitrobenzoat]*, C₁₈H₁₀O₁₂N₄, F. 189—191°, gelbe Blättchen aus 2-Äthoxyäthanol. *Bis-phenylurethan*, C₁₈H₁₆O₄N₂, F. 130—132°, Blättchen (Bzl.). — 1.4-Dichlorbutin-(2) (II), C₄H₄Cl₂, Kp.₁₇ 68—69°, Kp. 165—166° (unter leichter Zers.), durch 6std. Zutropfen von SOCl₂ unter Kühlung zu I in Pyridin; nach 12std. Röhren Gießen auf Eis, Ausäthern u. Dest.; D.₄²⁰ 1,258; n_D²⁰ 1,5072; 83% (Ausbeute); haut- u. leicht tränenreizend; bleibt bei Kochen mit V, J₂, AlCl₃ oder ZnCl₂ fast unverändert. — 1.4-Dibrombutin-(2) (III), C₄H₄Br₂, Kp._{0,7} 60°, durch Zutropfen von PBr₃ zu I in Bzl., Zufügen von Eis u. Ausäthern, gelbes Öl, das an der Luft dunkel wird; n_D¹⁹ 1,5927; stark haut- u. tränenreizend; gibt bei Erwärmen mit V eine gelbe M. mit positivem Bromtest, die bei Erwärmen bei 120° verfärbt u. bei 200° zers. wird. — 1.2.2.4-Tetrabrombutan, C₄H₆Br₄, F. 72—73°, durch 3std. Zutropfen von SOBr₂ zu I bei 15—20°, nach 48std. Stehen Zers. mit Eis, Ausäthern u. Abdampfen; aus dem halbfesten, tränenreizenden Rückstand, Nadeln (PAe.). — 1.4-Dijodbutin-(2) (IV), C₄H₄J₂, Kp._{0,1} 70—72°, durch Kochen von II mit KJ in Aceton, Gießen in W. u. Ausäthern; 52%; entfärbt Br₂ in CCl₄ u. red. neutrale KMnO₄-Lsg.; polymerisiert leicht in Abwesenheit von Stabilisatoren, das Polymerisat verfärbt sich bei 150° u. gibt J₂ ab. — II gibt bei 12std. Kochen mit CaCO₃ in W. oder Ag₂O in W. I. — 1-Äthoxybuten-(1)-in-(3), C₅H₈O, Kp.₁₅ 42°, durch 1std. Kochen von 15 g II mit NaOC₂H₅ in A., Gießen in W. u. Ausäthern; n_D¹⁹ 1,4759; 5,25 g; wird an der Luft dunkel; gibt mit ammoniakal. AgNO₃ unlös. Ag-Salz, das bei Erwärnung explodiert. — Durch 12std. Kochen von 1 Mol II mit 2,5 Mol entsprechenden Phenols in n/2 alkoh. KOH, Gießen in W. u. Ausäthern wurden folgende *Butine-(2)* dargestellt: 1.4-Diphenoxy- (VIII), C₁₆H₁₄O₂, Kp.₃ 168°. 1.4-Bis-[β-naphthoxy]-, C₂₄H₁₈O₂, F. 124 bis 125° (wss. 2-Äthoxyäthanol). 1.4-Bis-[p-anilinophenoxy]-, C₂₈H₂₄O₂N₂, F. 88—89° (PAe.). 1.4-Bis-[p-acetamidophenoxy]-, C₂₆H₂₀O₄N₂, F. 218—220° (A.). — 1.4-Diaminobutin-(2) (XI), F. 42—46°, Kp.₁₁ 60—80°, durch Röhren von I mit NH₄OH (D. 0,88) bis zur Homogenität, Abdampfen, Ansäuern mit HCl gegen Congorot, Eindampfen, Alkalisieren mit NaOH gegen CRAYTON-Gelb u. Dest.; 34%; nimmt aus der Luft CO₂ auf. *Dipikrat*, C₁₆H₁₄O₁₄N₈, F. 230—232° (W.; Zers.; bei 160° verfärbend). — Bei Rk. von I mit alkoh. NH₃ entsteht ein Polymerisat (F. >330°, wahrscheinlich (NHCH₂C=CCH₂)_n); entsteht auch bei Rk. von II mit fl. NH₃ bei —35° zu 25%. — *Putrescindibenzoylderiv.*, F. 176 bis 177°, aus XI durch 20std. Red. mit H₂/ADAMS-Katalysator in W., Abfiltrieren u. Behandeln mit Benzoesäure, Blättchen aus wss. CH₃OH. *Dipikrat*, F. 256° (Zers.), gelbe Blättchen aus H₂O. — 1.4-Bis-[methylamino]-butin-(2), C₆H₁₂N₂, Kp.₂₀ 72°, aus 5 g II durch 16std. Röhren mit 290 g CH₃NH₂, Aufarbeiten wie bei XI u. 12std. Ausäthern; 1,5 g. *Dipikrat*, C₁₈H₁₈O₁₄N₈, F. 213—215° (Zers.; bei 180° verfärbend), aus W. gelbe Nadeln. — 1.4-Bis-[butylamino]-butin-(2), Kp._{0,2} 105—115°, durch 3std. Kochen von II u. Butylamin in Bzl. u. Behandeln mit 2nNaOH; aus der benzol. Schicht; dunkelt an der Luft sehr schnell. *Dipikrat*, C₂₄H₃₀O₁₄N₈, F. 206—207° (Zers.), gelbe Nadeln (W.). — 1.4-Bis-[cyclohexylamino]-butin-(2), C₁₆H₂₈N₂, F. 83—84°, Kp._{0,1} >150°, durch 3std. Kochen von 5 g II u. 17 g Cyclohexylamin in Bzl., Nadeln; 2,5 g (roh). — 1.4-Bis-[acetanilido]-butin-(2), C₃₀H₂₀O₉N₂, F. 99—100°, durch 5std. Kochen von II mit Anilin in n-Butanol, Alkalisieren mit NaOH gegen CLAYTON-Gelb, Abdestillieren des Butanols u. Anilins mit Dampf, Ansäuern des Rückstandes mit HCl gegen Congorot, Reinigen mit Kohle, Alkalisieren, Ausäthern u. Acetylieren mit Acetanhydrid, Nadeln aus wss. CH₃OH u. dann Bzl. + Ligroin. — 1.4-Dipiperidinobutin-(2) (VI), C₁₄H₂₄N₂, Kp.₃ 124°, aus II u. Piperidin in Bzl. unter Kühlung der stark exothermen Rk., dann 1std. Kochen u. Abdampfen der benzol. Schicht; n_D¹⁹ 1,5040; 57%; läßt sich auch aus III oder IV darstellen. *Dipikrat*, C₂₈H₃₀O₁₄N₈, F. 204—205°, gelbe Nadeln (W.). — 1.4-Bis-[dimethylamino]-butin-(2) (VII), Kp.₃₁ 92°, aus 10 g II u. 21%ig. Dimethylaminlsg. durch 12std.

Stehen, 1std. Erwärmen auf 50°, Alkalisieren gegen CLAYTON-Gelb, 12std. Ausäthern u. Rektifikation; n_D^{20} 1,4561; 3,55 g. *Dipikrat*, $C_{26}H_{20}O_{11}N_8$, F. 240—242°, aus W. gelbe Nadeln. — *1.4-Bis-[N-methylanilino]-butin-(2)*, $C_{18}H_{20}N_2$, F. 63—64°, aus 5 g II u. Methylanilin in n-Butanol durch 5std. Erhitzen, Alkalisieren, Dest. mit Dampf, Ansäuern, Reinigen mit Kohle u. Alkalisieren, Nadeln aus PAe.; 8 g. — *1.4-Bis-[diäthylamino]-butin-(2)-diäthochlorid*, aus II u. Triäthylamin in Aceton durch 12std. Stehen; graue, leicht zergehende Masse. *Dipikrat*, $C_{28}H_{40}O_{11}N_8$, F. 229—231° (Zers.; vorher verfärbend), gelbe Plättchen (W.). — Rk. von II mit Pyridin in Aceton liefert eine schwarze M., die Cl^- Ionen enthält u. sich leicht in A. oder W. löst. — *Hexin-(3)-dicarbonsäure-(1.6)-dimethylester*, $C_{10}H_{14}O_4$, F. 30—32°, aus Na-Diäthylmalonat in Toluol durch Zutropfen von II u. 12std. Erwärmen bei 80° unter Rühren, Auswaschen mit H_2SO_4 , Vakuumabdampfen, 3std. Erwärmen mit KOH, Ansäuern gegen Congorot, Eindampfen, 12std. Ausäthern, Decarboxylieren bei 170—180°, 3std. Kochen mit $CH_3OH + H_2SO_4$, Gießen in W., Ausäthern u. Dest.; aus der Fraktion Kp._{0,02} 96°; n_D^{24} 1,4600; 5,7 g (roh). *Freie Säure* (XII), $C_8H_{10}O_4$, F. 208—209°, Plättchen, liefert bei Hydrierung in wss. Lsg. in Ggw. von ADAMS-Katalysator *Korksäure* (X), F. 140—141°. Aus der Fraktion Kp._{0,1} 140—142° *Hexin-(3)-tricarbonsäure-(1.1.6)-trimethylester*, $C_{12}H_{16}O_6$; läßt sich nach Verseifen weder mit Acetanhydrid oder Cu-Bronze noch durch Erhitzen auf 190° in XII überführen; liefert bei Hydrierung in CH_3OH *Hexantricarbonsäure-(1.1.6)-trimethylester*, $C_{12}H_{20}O_6$, Kp.₃ 154°; n_D^{27} 1,4426. Hieraus durch Hydrolyse mit alkoh. KOH u. Decarboxylierung bei 180 bis 190° X. — *Octanon-(4)*, Kp.₂₀ 50—70°, durch Zutropfen von 4 g III in Ae. zu äther. $MgBr_2$, 12std. Kochen, Zers. mit 2nHCl, Dest. der äther. Lsg., 3std. Kochen des entstandenen *Octins-(4)* (Kp. 120—140°, 1,2 g) mit DENIGES-Lsg., Ausäthern u. Dest.; 0,5 g. *Semicarbazon*, F. 98—99°, Plättchen aus wss. CH_3OH . — *Propargylalkohol*, aus 10 g I u. 0,5 g K_2CO_3 bei 140—150°; 50—60 bzw. 15—20%; bei Verwendung äquimol. Mengen K_2CO_3 , von MgO, BaO, CaC_2 , $Ca(OH)_2$ oder Na_2CO_3 ist die Rk. nicht kontrollierbar u. es tritt Zers. zu Acetylen auf. *Hg-Deriv.*, F. 203—204°, Nadeln aus 2-Äthoxyäthanol. — *1.4-Dimethoxybuten-(2)*, $C_8H_{12}O_2$, Kp.₃₆ 77°, durch 1std. Kochen von 100 g 1.4-Dibrombuten-(2) mit KOH in CH_3OH , Abfiltrieren u. Rektifikation; Gießen in W. u. erneute Dest.; n_D^{20} 1,4220; 42,5 g. — *1.4-Diäthoxybutin-(2)*, Kp.₁₇ 82°, Kp.₃₈ 97—99°, durch Kondensation von Chlormethyläthyläther u. Acetylen-bis-[magnesiumbromid] nach GAUTHIER [1909]; n_D^{20} 1,4360; 70%; zers. sich an der Luft. (J. chem. Soc. [London] 1946. 1009—14. Nov. Blackley, Manch., Imp. Chem. Ind., Res. Labors.) LEHWALD. 570

A. W. Johnson, *Butin-(2)-diol-(1.4)*. 2. Mitt. *Reaktionen der Dreifachbindung*. (1. vgl. vorst. Ref.) *cis-Buten-(2)-diol-(1.4)* entsteht durch Hydrierung von Butin-(2)-diol-(1.4) (I) in Ggw. von 0,5%ig. Pd $CaCO_3$ oder RANEY-Ni, wenn nach der schnell erfolgenden Aufnahme des ersten Mols H_2 die Rk. unterbrochen wird. Die Identifizierung des *cis*-Isomeren erfolgte durch das *Dibenzolat*, das sich im F. wesentlich von dem *trans*-Isomeren unterscheidet. Bei Hydrierung in Ggw. von RANEY-Ni unter Druck entstand aus I Butandiol-(1.4). Hydratisierung von I mit DENIGES-Reagenz unter 25° lieferte neben *Formaldehyd* u. *Acetaldehyd Acetol* u. ein Keton, dessen *2.4-Dinitrophenylhydrazon* bei 111 bis 115° schm., bei Erwärmen der Reaktionslg. vorübergehend auf 100° konnte noch das *2.4-Dinitrophenylhydrazon* (F. 232—234°) einer weiteren Verb., möglicherweise von Buten-(3)-ol-(1)-on-(2), isoliert werden. Anlagerung von HCl an I in Ggw. von $CuCl + NH_4Cl$ lieferte *2.2-Dichlorbutandiol-(1.4)*, Anlagerung von gasförmigem HCl bei 100° neben wenig *1.4-Dichlorbutin-(2) 2(3)-4-Dichlorbuten-(2)-ol-(1)* (III), als Zwischenprod. tritt hier wahrscheinlich 3-Chlor-2.5-dihydrofuran auf. Aus III bildete sich durch Hydrolyse mit $CaCO_3$ *2-Chlorbuten-(2)-diol-(1.4)*, während Einw. von β -Naphthol auf III in Alkali *2(3)-Brom-4-[β -naphthoxy]-buten-(2)-ol-(1)* lieferte. Red. von I mit $J_2 + KJ$ bzw. $Br_2 + KBr$ ergab *2.3-Dijod-* bzw. *2.3-Dibrombuten-(2)-diol-(1.4)* (IV); diese Rk. ging nicht mit Cl_2 . Das gewünschte *2.3-Dichlorbuten-(2)-diol-(1.4)* ließ sich auch nicht aus IV durch Rk. mit $HgCl_2$ darstellen. Anilin u. Hydroxylamin konnten nicht an die Dreifachbindung von I angelagert werden, desgleichen konnte aus I u. Cyclopentadien kein DIELS-ALDERS-Addukt gewonnen werden. I reagierte ferner nicht mit CH_2N_2 zu Pyrazol.

Versuche: *cis-Buten-(2)-diol-(1.4)*, Kp.₁₅ 134—135°, a) durch 24std. Hydrieren von I in CH_3OH in Ggw. von 0,5%ig. Pd/ $CaCO_3$ (1 Mol H_2 -Aufnahme); n_D^{26} 1,4716; 77% (Ausbeute). *Dibenzolat*, $C_{18}H_{16}O_4$, F. 69—70°, Prismen aus CH_3OH . *Bis-[3.5-dinitrobenzoat]*, $C_{18}H_{12}O_{12}N_4$, F. 171—172°, gelbe Plättchen aus 2-Äthoxyäthanol. — *Butandiol-(1.4)*, Kp.₃₃ 128—129°, a) durch RANEY-Hydrierung von I in CH_3OH bei 150 at ($1/2$ Std.) unter starker Kühlung; 92%; b) durch Verseifung des Diacetylderiv.; 73%. Bei größeren Ansätzen nach b) tritt wenig *Tetrahydrofuran* auf. — Durch langsames Zufügen von 20 g I unter Rühren u. Kühlen zu 50 cm³ DENIGES-Reagens, 1std. Stehen u. $1/2$ std. Erwärmen, 12std. kontinuierliches Ausäthern, Dest. u. Erwärmen der Fraktion Kp.₁₅ 100

bis 150° (1,3 g) mit 2,4-Dinitrophenylhydrazinhydrochlorid (II) bildete sich nach Chromatographie an Al₂O₃ aus Bzl. ein 2,4-Dinitrophenylhydrazon (C₁₀H₁₀O₅N₄, F. 232—234°, rote Nadeln aus Äthylacetat), dessen λ_{max} von 3950—4000 Å (ε = 21300; in Chlf.) auf ein α,β-ungesätt. Keton hinweist. Bei Wiederholung des Vers. ohne Erwärmen entstand Acetaldehyd-2,4-dinitrophenylhydrazon (F. 145—146°) u. Formaldehyd-2,4-dinitrophenylhydrazon (F. 164—166°). Bei Behandlung des Rohdestillats mit II bildete sich noch ein 2,4-Dinitrophenylhydrazon, C₁₀H₁₀O₅N₄, F. 111—115°, gelbe Masse. Einw. von 3,5-Dinitrobenzoylchlorid auf einen weiteren Teil des Rohdestillats liefert in geringer Menge Acetol-3,5-dinitrobenzoat, C₁₆H₈O₇N₂, F. 92—93°, Nadeln aus wss. CH₃OH. — 2,2-Dichlorbutandiol-(1,4), C₄H₈O₂Cl₂, F. 80—81°, Kp.₁₅ 145—160°, durch 4tägiges Rühren von I, konz. HCl, CuCl u. NH₄Cl, Abdampfen, Abfiltrieren u. Dest., aus Bzl. Nadeln; 20%. — 2,3-Dijobuten-(2)-diol-(1,4), C₄H₈O₂J₂, F. 179—181° (unter J₂-Abspaltung), durch 1/2 std. Erwärmen von I, J₂ u. KJ in W., Stäbchen. — 2,3-Dibrombuten-(2)-diol-(1,4), F. 116—117°, analog, Nadeln. — 2 Std. Rk. von I mit Cl₂ in CCl₄ bei 5—10° lieferte komplexe Verb., die sich an der Luft sofort verflüchtigen. — 1,4-Dichlorbutin-(2), durch 4std. Einleiten von HCl in eine Lsg. von I in Essigsäure bei 100—110° u. Dest.; aus der Fraktion Kp.₂₀ 50° durch Ansäthern; 2,4%; nachgewiesen durch Überführung in 1,4-Dipiperidinobutin-(2) u. als Dipikrat, F. 198—201° (Zers.). Aus der Fraktion Kp.₁₅ 102 bis 122° 2(3)-4-Dichlorbuten-(2)-ol-(1) (III), C₄H₆OCl₂, Kp.₁₅ 106°; n_D²⁰ 1,5042. Phenylurethan C₁₁H₁₁O₂NCl₂, F. 64—65° (PAe.). — 2(3)-Chlor-4-[β-naphthoxy]-buten-(2)-ol-(1), C₁₄H₁₃O₂Cl, F. 95—96°, durch 1std. Kochen vorst. Verb. mit β-Naphthol in n/2 alkoh. KOH u. Gießen in W., Blättchen (wss. A.). — 2-Chlorbuten-(2)-diol-(1,4), C₄H₇O₂Cl, Kp.₁₄ 141 bis 142°, durch 2std. Kochen von 6 g III mit CaCO₃ in W., Eindampfen der abfiltrierten Lsg. u. Dest.; n_D²⁰ 1,4935; 1,9 g. Bis-[3,5-dinitrobenzoat], C₁₈H₁₁O₁₂N₄Cl, F. 189—190°, hellgelbe Blättchen aus 2-Äthoxyäthanol. — I wird bei 0° durch konz. HCl nicht angegriffen, bei Kochen mit konz. HCl in Ggw. von ZnCl₂ tritt vollständige Zers. ein. — 2(3)-4-Dibrombuten-(2)-ol-(1), C₄H₆OBr₂, Kp._{0,05} 60°, durch 7tägiges Stehen von 10 g I mit 48%ig. HBr, Ansäthern u. Rektifikation; 14,6 g; reagiert stürm. mit Piperidin. — 2(3)-Brom-4-[β-naphthoxy]-buten-(2)-ol-(1), C₁₄H₁₃O₂Br, F. 153—154°, aus vorst. Verb. wie oben, Blättchen aus 2-Äthoxyäthanol. (J. chem. Soc. [London] 1946. 1014—17. Nov.)

LEHWALD. 570

D. M. Newitt und P. S. Mene, *Synthesen von Glycerin und Propylenglykol aus Propylen und von Äthylenglykol aus Äthylen*. Propylen (I) u. Äthylen (II) wurden in einer früher (C. 1938. I. 1934) beschriebenen App. aus nichtrostendem Stahl bei höheren Drucken (I zwischen 10 u. 17,6 at; II bei 30, 68 u. 100 at) u. Temp. von ca. 210—280° in Ggw. von O₂, Luft u. teils von Wasserdampf erhitzt. I wurde zunächst zu den 3 isomeren Verb. Allylalkohol (III), Propylenoxyd (IV) u. Propionaldehyd oxydiert. Weitere Oxydation von III führte über das Oxyd durch dessen Hydrolyse zu Glycerin; IV wurde zu Propylenglykol verseift. Daneben entstanden CO, CO₂, Aldehyde (auch Formaldehyd V) u. Carbonsäuren. Aus II bildete sich Äthylenglykol aus zunächst auftretendem Äthylenoxyd bes. bei hohen Drucken, während Acetaldehyd u. V reichlicher bei niedrigeren Drucken entstanden; daneben traten Essigsäure, Ameisensäure, A., CO u. CO₂ auf. — Der Einfl. von Temp., Druck u. anderen Faktoren auf den Verlauf der Verbrennung wird beschrieben u. in Tabellen erläutert. (J. chem. Soc. [London] 1946. 97—100. Febr. London, Imperial Coll.)

LEHMSTEDT. 580

C. S. Marvel und W. H. Sharkey, *Hitzestabilisierung von Polysulfonen*. Aus Olefinen, wie Penten-(1), Buten-(2), Buten-(1), Hexen-(1), Hepten-(1), Cyclohexen, durch Einw. von fl. SO₂ in Ggw. von A. u. etwas Ascaridol hergestellte Polysulfone zeigen dann eine erheblich verbesserte Hitzebeständigkeit, wenn die Olefine eine Spur Allylbromid (I) enthielten. Nachbehandlung bereits fertiger Polysulfone mit I wirkt auch stabilisierend, aber in viel geringerem Maße. Es scheint sich um eine für I spezif. Eig. zu handeln, denn Allylchlorid, Äthylbromid, Allylalkohol, Crotlylbromid, Camphen, 1-Bromhepten, Udecylenylbromid, β-Bromstyrol, Äthylacrylat, Chlormethyläther, Chlf., Heptylmercaptan, CCl₄, p-Brombenzylchlorid, Benzylbromid, Benzylalkohol, Furfurylalkohol, Furfurylacrylsäure u. α₂-Isodurool erwiesen sich als unwirksam. — Erhitzung der Polysulfone scheint einen Teil der leicht zersetzlichen Anteile zu entfernen u. erhöht die Hitzebeständigkeit. Dagegen setzen kleine Mengen an Peroxyden, z. B. Benzoylperoxyd, die Stabilität herab. — Versuche. (J. org. Chemistry 9. 113—16. Jan. 1944. Urbana, Ill., Univ. of Illinois, Noyes Chem. Labor.)

DONLE. 600

Charles R. Hauser und Joe T. Adams, *Die Acetylierung einiger unsymmetrischer aliphatischer Ketone mit Acetanhydrid in Gegenwart von Bortrifluorid*. Die Synth. von aliph. Diketonen durch Kondensation von unsymm. Ketonen mit Acetanhydrid in Ggw. von BF₃ liefert meist Gemische zweier Isomere, von denen im allg. dasjenige überwiegt, bei

dem das der ursprünglichen Ketogruppe benachbarte C-Atom die geringste Zahl von H-Atomen trägt. Methyläthylketon (I) wird zu 0% in der Methylgruppe u. zu 100% in der der Ketogruppe benachbarten Methylengruppe substituiert, Methyl-n-propylketon (II) entsprechend zu 10% bzw. 90%, Methyl-isobutylketon (III) zu 55% bzw. 45%, Methyl-n-amyketon (IV) zu 10% bzw. 90%, Methyl-n-hexylketon (V) zu 10% bzw. 90%, Methyl-isopropylketon (VI) zu 32% in der Methylgruppe u. zu 68% in der Methingruppe, 2-Methylcyclohexanon zu 50% in der Methyl- u. zu 50% in der Methingruppe. Man kann mithin die Regel aufstellen, daß bei der Kondensation von Ketonen in Ggw. saurer Katalysatoren bevorzugt die H-ärmsten, mit alkal. Katalysatoren bevorzugt die H-reichsten C-Atome reagieren. Die Gesamtausbeute an Diketonen bei der BF₃-Synth. betrug 28—59%, 15—25% Ausgangsketon wurden im allg. zurückgewonnen. Die Trennung der Isomeren erfolgte durch fraktioniertes Ausschütteln aus Ae. mit NaOH unter Kontrolle mittels der FeCl₃-Reaktion. Das quartäre Diketon aus 2-Methylcyclohexanon, das nicht mehr zur Enolbildg. befähigt ist, war weder in NaOH lösl., noch gab es eine Farbkr. mit FeCl₃. Bei den Verbh. aus Methylisopropylketon gelang die Trennung über die Cu-Salze. — Methylneopentylketon ließ sich nach der BF₃-Meth. nicht acetylieren. Daraus u. aus der Rk. mit II geht weiter hervor, daß auch die Substitution des β-C-Atoms auf die Reaktionsfähigkeit der α-C-Atome von Einfl. ist, u. zwar in dem Sinne, daß sie hauptsächlich diejenige des zwischen der CO-Gruppe u. dem β-ständigen C-Atom stehenden α-C-Atom herabsetzt.

Versuche: 3-Methylpentandion-(2.4), Kp.₃₀ 77—79°, aus I u. Acetanhydrid gibt mit FeCl₃ purpurrote Färbung u. ein graues Cu-Salz ohne scharfen Schmelzpunkt. — 3-Äthylpentandion-(2.4), Kp.₂₀ 80—81°, analog mit II, purpurrote Enolkr. mit FeCl₃, graues Cu-Salz, F. 209—211°. Als Nebenprod. entstand n-Butyrylacetone, rote Enolkr.; blaues Cu-Salz, F. 164—165°. — Isovalerylacetone, C₈H₁₄O₂, Kp.₂₀ 78—79°, aus III, rote Enolkr.; blaues Cu-Salz, F. 154—155°. Daneben 3-Isopropylpentandion-(2.4), Kp.₇₅₀ 183 bis 185°; keine Färbung mit FeCl₃, kein Cu-Salz. — n-Hexoylacetone, C₉H₁₆O₂, Kp.₂₀ 102 bis 103°, aus IV rote Enolkr.; blaues Cu-Salz, F. 137—138°. Als Hauptprod. 3-n-Butylpentandion-(2.4), Kp.₂₀ 105—106°, purpurrote Enolkr.; graues Cu-Salz, F. 185—186°. — n-Heptylacetone, C₁₀H₁₈O₂, aus V; blaues Cu-Salz, F. 122—123°. 3-n-Amylpentandion-(2.4), Kp.₁₅ 112—113°; purpurrote Enolkr.; graues Cu-Salz, F. 177—178°. — Isobutyrylacetone, C₇H₁₂O₂, aus VI, rote Enolkr.; blaues Cu-Salz, F. 170—171°. 1.3-Dimethylpentandion-(2.4) Kp. 172—174°, keine Enolkr.; kein Cu-Salz. — 2-Methyl-6-acetylcyclohexanon, C₉H₁₄O₂, purpurrote Enol-Rk.; öliges graues Cu-Salz. 2-Methyl-2-acetylcyclohexanon, Kp. 220 bis 222°, keine Enolkr.; kein Cu-Salz. (J. Amer. chem. Soc. 66, 345—49. März 1944. Durham, N. C.; Duke Univ.) OHLE. 710

Ralph F. Naylor, Das Verhalten von Keten gegenüber Olefinen und Olefinperoxyden. Bei der Einw. von Keten auf unkonjugierte Diolefin findet keine Rk. statt u. es entsteht höchstens Diketen. Bei Ggw. von H₂SO₄ oder ZnCl₂ als Katalysator entsteht eine Verb. C₇H₁₀O₃, die Vf. für Acetessig-β-propenylester, entstanden aus mitgerissenem Aceton u. Keten, hält. — Bei Einw. von Keten auf Cyclohexen-(2)-ylhydroperoxyd bildet sich über Peressigsäurecyclohexen-(2)-ylester der n. Essigsäureester. — Gummi wird von Keten kaum angegriffen, jedoch tritt in Verb. mit O₂ ein schnellerer oxydativer Abbau als durch O₂ allein auf.

Versuche: Acetessigsäure-β-propenylester, C₇H₁₀O₃, Kp._{0,03} 40°, beim Einleiten von 15 g Keten (Aceton enthaltend) in 30 cm³ Ae. bei —60°, Zufügen von 0,3 g ZnCl₂, 4std. Erhitzen im Rohr auf 100°, Abdampfen, Zufügen von Bzl. u. Fraktionierung, n_D¹⁸ 1,4632; gibt rote FeCl₃-Reaktion. Acetondinitrophenylhydrazon, C₉H₁₀O₂N₂, aus vorst. Verb. u. Dinitrophenylhydrazin, aus A. orangefarbene Platten, F. 125°. Diketen, bei vorst. Fraktionierung. — Essigsäurecyclohexen-(2)-ylester, C₈H₁₂O₂, Kp._{0,003} 27—30°, durch Zufügen von 2 g Keten in 30 cm³ Toluol bei —70° zu 3,7 g Cyclohexen-(2)-ylhydroperoxyd, langsames Erwärmen auf 45°, Abdampfen des Toluols u. Destillation. — Peressigsäurecyclohexen-(2)-ylester, Kp._{0,05} 55—57°, analog vorst. Rk. unter längerem Verweilen bei —70° u. Rektifikation; geringe Ausbeute. (J. chem. Soc. [London] 1945, 244—45. Jan./April. Welwyn Garden City; Herts., Brit. Rubber Producers Res. Ass.) LEHWALD. 710

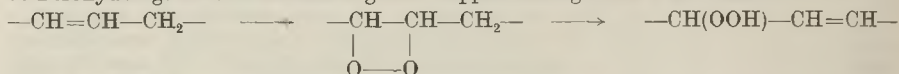
Lee C. Hensley und Stewart E. Hazlet, Die Bromierung von 4-Phenylphenyltrimethylacetat. Bei den 4-Phenylphenolestern der Trimethylsessigsäure tritt bei der Bromierung das Br-Atom in die p-Stellung des Phenylkernes, ähnlich, wie schon von HENSLEY u. HAZLET (C. 1945, I. 649) bei den entsprechenden Halogenessigestern beobachtet wurde. Hierbei spielen nur ster. Faktoren eine Rolle, die Ionisationsstärke der verwendeten Essigsäuren hat keinen orientierenden Einfluß.

Versuche: Trimethylsessigsäure, aus tert.-Butylchlorid oder -bromid; mit SOCl₂ Trimethylacetylchlorid; 50—60% (Ausbeute). — 4-Phenylphenyltrimethylacetat (I), C₁₁H₁₈O₂, F. 66,5—67,5°, aus 18 g vorst. Verb. u. 28 g 4-Phenylphenol in Pyridin u. Di-

oxan unter anfänglicher Kühlung, anschließendem Erhitzen auf 140° u. Extraktion mit Bzl., lange Nadeln aus Ligroin; 75%. — 2-Brom-4-phenylphenyltrimethylacetat, C₁₇H₁₇O₂Br, F. 60,5—62, in analoger Weise aus dem entsprechenden Phenol; lange Prismen aus Ligroin; 40,2%. — 4-[4'-Bromphenyl]-phenyltrimethylacetat (II), C₁₇H₁₇O₂Br, F. 119,5 bis 121°. — Platten aus Ligroin; 35,3%. — 2,6-Dibrom-4-phenylphenyltrimethylacetat, C₁₇H₁₆O₂Br₂, F. 86—87°, Prismen aus Ligroin; 43,6%. — 2-Brom-4-[4'-bromphenyl]-phenyltrimethylacetat, C₁₇H₁₆O₂Br₂, F. 93,5—94°, Plättchen aus Ligroin; 36,7%. — Bromierung von I in CCl₄ bei 70° in Ggw. einer Spur Fe lieferte 1,9% II. (J. Amer. chem. Soc. 67. 140 bis 141. Jan. 1945. Washington, Pullman, State Coll. of Washington, Dep. of Chem.)

FAASS. 810

F. D. Gunstone und T. P. Hilditch, *Autoxydation von Methyloleat in Gegenwart kleiner Mengen Methylinoleat*. (Vgl. auch C. 1946. I. 2372.) Die Autoxydation von Methyloleat (I) wird in Ggw. von O₂ beschleunigt, wenn geringe Mengen Methylinoleat (II) zugesetzt werden. Gleichzeitig wird die Inkubationsperiode verkürzt. Bei Zusatz von >1% II tritt nur Verkürzung der Inkubationsperiode ein. Das Ranzigwerden von Fetten ist somit auf die Anwesenheit von Linoleoglyceriden zurückzuführen, die in jedem Fett in für diesen Prozeß ausreichender Menge vorhanden sind. Milde Hydrierung von Fetten erhöht deren Stabilität gegenüber O₂, ist aber techn. nur begrenzt anwendbar. Unter Einbeziehung der bisherigen Ergebnisse auf diesem Gebiet kommen Vff. zu der Ansicht, daß der Autoxydationsvorgang wahrscheinlich unter Anlagerung von O₂ an eine Doppelbindung u. Peroxydbldg. unter Verschiebung der Doppelbindung nach dem Schema



verläuft. (J. chem. Soc. [London] 1946. 1022—25. Nov. Liverpool, Univ.) LEHWALD. 810

J. C. Shivers, B. E. Hudson jr. und Charles R. Hauser, *Die Alkylierung von Isopropylmalonester unter Verwendung von Triphenylmethylnatrium*. Die Darst. von Äthylisopropylmalonsäurediäthylester (I) u. Diisopropylmalonsäurediäthylester (II) aus Isopropylmalonester (III) durch Einw. von Triphenylmethylnatrium (IV) u. Äthyljodid bzw. Isopropyljodid wird beschrieben.

Versuche: Äthylisopropylmalonsäurediäthylester (I), Kp. 234—236°, aus III, IV u. Äthyljodid in Ae.; 73% (Ausbeute). 10 Std. Kochen mit alkoh. KOH u. Decarboxylierung führt zu Äthylisopropyllessigsäure, C₇H₁₄O₂, Kp.₁₅ 104—105°; 48%. Anilid, C₁₃H₁₉ON, F. 118—119°. — Diisopropylmalonsäurediäthylester (II), C₁₃H₂₄O₄, Kp.₁₅ 122 bis 124° aus III u. IV mit Isopropyljodid in Benzol; 23%. 20 Std. Kochen mit alkoh. KOH liefert neben unverändertem Ester sauren Diisopropylmalonsäureäthylester, C₁₁H₂₀O₄, F. 71—72°. Decarboxylierung ergibt Diisopropyllessigsäureäthylester, C₁₀H₂₀O₂, Kp.₁₅ 71 bis 72°. (J. Amer. chem. Soc. 66. 309. Febr. 1944. Durham, North Carolina, Duke Univ., Dep. of Chem.) HULDSCHINSKY. 820

C. E. Rehberg, Marion B. Dixon und C. H. Fisher, *Polymerisierbare Ester der Milchsäure. α-Carbalkoxyäthylacrylate und -methacrylate*. Im Rahmen systemat. Unters. stellen Vff. aus Acrylsäurechlorid (I), Methacrylsäurechlorid (II) u. Methacrylsäureanhydrid (III) einerseits u. verschied. Milchsäureestern andererseits in Ggw. von CuCl als Polymerisationsinhibitor u. HCl-bindenden Reagenzien α-Carbalkoxyäthylester der oben genannten Säuren dar. Sie untersuchen kurz die Polymerisationseig. u. die Eigg. der entstandenen Kunstharze. Die ungesätt. Ester geben farblose u. durchsichtige Thermoplaste, zweifach ungesätt. Deriv. (aus ungesätt. Estern der Milchsäure) geben unlösl. u. nichtschr. vernetzte Polymere.

Versuche: Acrylylchlorid (I), Kp. 74—76°, aus Acrylsäure u. PCl₃ (3:1) 15 Min. bei 60—70° u. 2 Std. bei Zimmertemp., Dest. in Ggw. von CuCl; D.₄²⁰ 1,1136, n_D²⁰ 1,4343, Mol.-Refr. ([MR]_D) 21,20; 66% (Ausbeute). — Methacrylylchlorid (II), Kp. 95—96°, analog Vorst., D.₄²⁰ 1,0871, n_D²⁰ 1,4435, [MR]_D 25,52. — I bzw. II (etwa 10% Überschuß) werden mit den entsprechenden Milchsäureestern in Ggw. von HCl-bindenden Mitteln u. CuCl (+ Cu) nach 2—18std. Stehen kurz (0,5—3 Std.) auf 80—100° erhitzt u. anschließend aufgearbeitet. Folgende Ester wurden erhalten: Aus I: Acrylsäure-α-[carbo-methoxy]-äthylester, Kp.₂₉ 58°, mit Milchsäuremethyl ester, D.₄²⁰ 1,0920, n_D²⁰ 1,4320, [MR]_D 37,59; 38% (Ausbeute bezogen auf verbrauchten Milchsäureester). — Acrylsäure-α-[carboäthoxy]-äthylester, Kp.₉₆ 51°, mit Milchsäureäthylester, D.₄²⁰ 1,0496, n_D²⁰ 1,4290, [MR]_D 42,29; 100%. — Acrylsäure-α-[carboisopropoxy]-äthylester, Kp.₁₇₅ 58°, D.₄²⁰ 1,0135, n_D²⁰ 1,4225, [MR]_D 47,02; 55%. — Acrylsäure-α-[carbo-n-butoxy]-äthylester, Kp.₉₅ 60°, D.₄²⁰ 1,0097, n_D²⁰ 1,4330, [MR]_D 51,53; 50%. — Acrylsäure-α-[carboisobutoxy]-äthylester, Kp.₂₂₄ 80°, n_D²⁰ 1,4310, D.₄²⁰ 1,0057, [MR]_D 51,54; 60%. — Acrylsäure-α-[carboallyloxy]-äthylester,

Kp._{1,2} 62,5°, D.₂₀⁴ 1,0540, n_D²⁰ 1,4450, [MR]_D 46,51; 40%. — *Acrylsäure-α*-[carbocyclohexyloxy]-äthylester, Kp.₁ 103,5°, D.₂₀⁴ 1,0543, n_D²⁰ 1,4578, [MR]_D 58,55; 73%. — *Acrylsäure-α*-[carbo-*α*-vinyläthoxy]-äthylester, Kp._{0,8} 62°, D.₂₀⁴ 1,0296, n_D²⁰ 1,4418, [MR]_D 50,91; 76%. — Aus II: *Methacrylsäure-α*-[carbo-*n*-butoxy]-äthylester, Kp._{2,1} 83°, mit Milchsäure-*n*-butylester, D.₂₀⁴ 0,9968, n_D²⁰ 1,4349, [MR]_D 56,06; 77%. — *Methacrylsäure-α*-[carboisobutoxy]-äthylester, Kp._{0,9} 77°, D.₂₀⁴ 0,9916, n_D²⁰ 1,4330, [MR]_D 56,13; 66%. — *Methacrylsäure-α*-[carbomethoxy]-äthylester, Kp.₂ 65°, D.₂₀⁴ 1,0615, n_D²⁰ 1,4338, [MR]_D 42,22; 46%. — Die Rk. von III mit Milchsäureestern wird analog, jedoch ohne HCl-bindende Mittel in Ggw. von H₂SO₄ durchgeführt; aus III wurden folgende Deriv. hergestellt: *Methacrylsäure-α*-[carboäthoxy]-äthylester, Kp.₅ 82°, mit Milchsäureäthylester, D.₂₀⁴ 1,0271, n_D²⁰ 1,4341, [MR]_D 47,23; 40%. — *Methacrylsäure-α*-[carboisobutoxy]-äthylester, Kp._{1,5} 62°, D.₂₀⁴ 0,9962, n_D²⁰ 1,4273, [MR]_D 51,63; 45%. — *Methacrylsäure-α*-[carbo-*n*-butoxy]-äthylester, Kp.₁ 75°, D.₂₀⁴ 0,9953, n_D²⁰ 1,4349, [MR]_D 56,14; 41%. — *Methacrylsäure-α*-[carbomethallyloxy]-äthylester, Kp._{0,7} 76°, mit Milchsäuremethallylester, D.₂₀⁴ 1,0168, n_D²⁰ 1,4480, [MR]_D 55,87; 60%. — Bei den mit III hergestellten Estern wurde kein Milchsäurealkylester unverändert aus der Rk. zurückgewonnen. (J. Amer. chem. Soc. 67. 208—10. Febr. 1945. Philadelphia, Pa., East. Reg. Res. Labor.) SCHÖNEWALD. 850

Saul R. Buc, Jared H. Ford und E. C. Wise, Eine verbesserte Synthese von β-Alanin. NH₃ wird in wss. Lsg. an Acrylonitril unter Bldg. von β-Aminopropionitril (I) addiert; HCl-Hydrolyse von I ergibt β-Alanin (II)-hydrochlorid, das mit Hilfe eines Anionenaustauschharzes in II übergeführt wird.

Versuche: β-Aminopropionitril (I), aus 14,7 Liter NH₄OH (210 Mol.) von 29° u. 3712 g Acrylonitril (70 Mol) von 48°, wobei Temp. in 17 Min. auf 71° steigt; der Druck erreicht 26 lbs./sq. in.; 35,5% (Ausbeute). — Hydrolyse von I: 6,5 Mol I gibt man zu 13,2 Mol. konz. HCl, so daß Temp. < 40°; dann wird schnell auf 95° aufgeheizt u. einige Min. unter Rückfluß erhitzt. Man gibt noch 150 cm³ konz. HCl zu u. erhitzt 18 Std. auf 90—95°. — β-Alaninhydrochlorid, C₃H₅O₂NCl, F. 121—122°, durch Lösen des Trockenrückstands des Hydrolysenvers. in Isopropanol u. Abtrennung vom NH₄Cl, aus Isopropanol Kristalle; 92%. — β-Alanin, durch Filtrieren der wss. I-Hydrochloridlg. durch das Anionenaustauschharz „De-Acidite“; Isolierung durch Zugabe von 94. zur eingeeinigten wss. Lsg.; 82—86% (bezogen auf I). (J. Amer. chem. Soc. 67. 92—94. Jan. 1945. Kalamazoo, Mich., Upjohn Co., Res. Labor.) K. F. MÜLLER. 950

N. F. Albertson und S. Archer, Die Verwendung von Acetamidomalonestern zur Synthese von Aminosäuren. Die Darstellung von dl-Histidin, dl-Phenylalanin und dl-Leucin. Durch Kondensation von Acetamidomalonsäureäthylester (I) mit geeigneten, reaktionsfähigen Halogeniden, Verseifung, Decarboxylierung u. Entacetylierung der Kondensationsprodd. ergibt sich ein bequemer Weg zur Darst. von Aminosäuren, wobei die Zwischenprodd. nicht isoliert zu werden brauchen. Die Darst. von dl-Histidin in 4 Stufen, von dl-Leucin in 3 Stufen u. von Phenylalanin in 2 Stufen wird beschrieben.

Versuche: 4-Oxymethylimidazolhydrochlorid, aus Sucrose oder Fructose über das Pikrat (F. > 197°). — 4-Chlormethylimidazolhydrochlorid (II), F. 141,5—143,5°; 85—90% (Ausbeute). — 2-Acetamido-2-carbäthoxy-3-imidazolpropionsäureäthylester (III), C₁₃H₁₉-O₅N₃, durch Versetzen einer Lsg. von I in A. in Ggw. von NaOC₂H₅ mit II u. 1/2 Std. bei Raumtemp. stehen lassen. Monohydrat, F. 99° (W.); 67%. — dl-Histidindihydrochlorid, F. 231—235° (Zers.), durch 6 Std. Erhitzen von III mit konz. HCl; 48%. — dl-Histidin, F. 271—272° (Zers.), durch 10 Std. Erhitzen von III mit verd. H₂SO₄, Behandlung mit Ba(OH)₂ u. Sättigung des Filtrats mit CO₂; 45%. — 2-Acetamido-2-carbäthoxy-4-methylpenten-(4)-säureäthylester (IV), C₁₃H₂₁O₅N, F. 92—93°, analog III aus β-Methylchlorid (jedoch 6 Std. Erhitzen), aus Bzl. P.Ae. u. W. Kristalle; 79%. — 2-Acetamido-2-carbäthoxy-4-methylvaleriansäureäthylester (V), C₁₃H₂₃O₅N, F. 84°, durch Hydrierung von IV in A. mit H₂/RANEY-Ni bei Raumtemp. u. 40 lbs.; 100%. — Acetamidoisobutylmalonsäure, C₉H₁₅O₅N, F. 121—122,5° (Zers.), durch 15 Min. Kochen von V in alkoh.-wss. NaOH u. Ansäuern; 77%. Erhitzen gibt unter CO₂-Entw. Acetyl-dl-leucin, F. 155—157°. — dl-Leucin (VI), F. 278—283° (Zers.), durch 7 1/2 Std. Erhitzen von V mit 48%ig. HBr u. Zugabe von NH₄OH bis pH 6; 87%. — Benzoyl-dl-Leucin, F. 138—141°. — 2-Acetamido-2-carbäthoxy-3-phenylpropionsäureäthylester (VII), C₁₆H₂₁O₅N, F. 104—104,2° (W.), analog III aus Benzylchlorid (jedoch 8 Std. Erhitzen), 90%. — dl-Phenylalanin, F. 257° (Zers.), analog VI aus VII (65%) oder durch Verseifung von VII mit verd. NaOH u. 5 Std. Erhitzen mit verd. H₂SO₄ u. Einstellen des pH mit NH₄OH auf 6; 67%. N-Benzoyl-dl-phenylalanin, F. 183—184°. (J. Amer. chem. Soc. 67. 308—10. Febr. 1945. Rensselaer, N. Y., Winthrop Chem. Comp., Inc.) K. F. MÜLLER. 950

H. R. Snyder, Joseph F. Shekleton und Cameron D. Lewis, Synthetische Aminosäuren. Synthesen aus Acetamidomalonestern. Durch Alkylierung von Acetamidomalonsäureäthyl-

ester (I) mit Benzylchlorid, Butylbromid, Isobutylbromid u. Propylbromid u. Hydrolyse der Reaktionsprodd. wurden die *Acetylderivv.* von *dl-Phenylalanin*, *dl-Norleucin*, *dl-Leucin* u. *dl-Phenylalanin*, *dl-Norleucin*, *dl-Leucin* u. *dl-Norvalin* dargestellt. Sek. Halogenide, wie sek.-Butylbromid u. Isopropylbromid ließen sich zu ähnlichen Alkylierungen nicht verwenden. *dl-Glutaminsäure* wurde aus I u. Acrylsäuremethylester dargestellt.

Versuche: *Benzylacetamidomalonsäurediäthylester* (II), C₁₆H₂₁O₅N, F. 106° (W.), 0,05 Mol. I u. 0,05 Mol Benzylchlorid in absol. A. in Ggw. von 0,05 Mol. NaOC₂H₅ (12 Std. Erhitzen); 82% (Ausbeute). — *dl-N-Acetylphenylalanin*, F. 145—146° (W.), durch 4 Std. Kochen von II mit 10%ig. NaOH, Ansäuern mit 3nHCl u. 1 Std. Kochen; 83%. — *Isobutylacetamidomalonsäurediäthylester* (III), C₁₃H₂₃O₅N, F. 82—83° (W.), durch 15 Std. Erhitzen von I u. Isobutylbromid in A. in Ggw. von NaOC₂H₅; 46%. — *dl-N-Acetylleucin*, F. 155—157°, durch 3 Std. Erhitzen von III mit 20%ig. NaOH, Ansäuern mit konz. HCl u. 30 Min. Erhitzen; 64%. — *n-Propylacetamidomalonsäurediäthylester* (IV), C₁₂H₂₁O₅N, F. 91,0—93, 5°, aus I u. n-Propylbromid analog II (10 Std. Erhitzen); 71%. — *dl-N-Acetylnorvalin*, C₇H₁₃O₃N, F. 116—117° (W.), durch 2 1/2 Std. Erhitzen von IV mit 20%ig. NaOH Ansäuern mit konz. HCl u. 1 Std. Erhitzen; 86%. — *n-Butylacetamidomalonsäurediäthylester*, aus I u. n-Butylbromid in Ggw. von NaOC₂H₅ u. wenig KJ in absol. A. unter Durchleiten von N₂ (12 Std. Erhitzen); Öl. — *dl-N-Acetylnorleucin*, C₈H₁₅O₃N, F. 104,5—105,5°, durch Hydrolyse vor. Verb. mit 10%ig. wss. NaOH u. konz. HCl, Kristalle aus W.; 50%. — *Glutaminsäuremonoäthylester*, durch tropfenweise Zugabe einer 60%ig. methanol. Lsg. von Acrylsäuremethylester zu einer Lsg. von I in absol. A. in Ggw. von NaOC₂H₅ innerhalb 2 Std. bei Raumtemp. u. 9 Std. Kochen, Eindampfen u. Erhitzen des Rückstandes mit 6nHCl (ca. 7 Std.), Filtrieren, Eindampfen des Filtrats u. Lösen des Rückstandes in wss. NH₄OH, aus 50%ig. A. Kristalle; 64%. (J. Amer. chem. Soc. 67. 310 bis 312. Febr. 1945. Urbana, Ill., Univ., Noyes Chem. Labor.) K. F. MÜLLER. 950

A. D. Ainley, L. A. Elson und W. A. Sexton, *Äthylquecksilberphosphate*. Es wird festgestellt, daß das nach der Meth. von DÜNHaupt [1854] darstellbare Äthylquecksilberphosphat ein Gemisch aus *Bis* (II) u. *Tris*-[äthylquecksilber]-phosphat (III) ist. Die Äthylquecksilberphosphate lassen sich nach folgenden Gleichungen gewinnen: 1) HgO + 2 H₃PO₄ + (C₂H₅)₄Pb = (C₂H₅)₂Hg + (C₂H₅)₂Pb(H₂PO₄)₂ + H₂O. 2) 2 HgO + 4 H₃PO₄ + Pb · (C₂H₅)₄ = 2 C₂H₅Hg₂H₂PO₄ + (C₂H₅)₂Pb(H₂PO₄)₂ + 2 H₂O. 3) 2 HgO + 2 H₃PO₄ + Pb · (C₂H₅)₄ = (C₂H₅Hg)₂HPO₄ + (C₂H₅)₂PbHPO₄ + 2 H₂O. 4) 6 HgO + 4 H₃PO₄ + 3 Pb · (C₂H₅)₄ = 2 (C₂H₅Hg)₃PO₄ + [(C₂H₅)₂Pb]₃(PO₄)₂ + 6 H₂O. 5) HgO + 2 H₃PO₄ + Pb · (C₂H₅)₄ = C₂H₅HgH₂PO₄ + (C₂H₅)₃PbH₂PO₄ + H₂O. *Monoäthylquecksilberphosphat* (I) konnte durch Umsatz nach Meth. 5) nicht isoliert werden, da die Rk. nach 1) zu II weiterläuft. II ist das am leichtesten zugängliche Äthylquecksilberphosphat. Bei Umsatz nach 3) kann nur die Hälfte des Prod. isoliert werden, die andere Hälfte liegt als alkoh. unlösl. Komplex, wahrscheinlich der Form (C₂H₅Hg)₂HPO₄ · 2(C₂H₅)₂PbHPO₄, vor, der in sd. A. stabil ist, jedoch von kaltem W. in eine unlösl. Pb-Verb. u. II zerlegt wird. Die Rk. nach 4) verläuft langsamer als nach 2) oder 3); es bilden sich aber keine Komplexe. II reagiert mit H₃PO₄ zu I, wahrscheinlich in einer Gleichgewichtsrk., da die Rekristallisation von I aus A. auch wenig II liefert. Rk. von II mit Na-Anthrachinon-(1)-sulfonat liefert eine krist. Verb., wahrscheinlich C₁₄H₉O₂SO₃HgC₂H₅ · 2(C₂H₅Hg)₂HPO₄, da bei Titration mit NaCl nur ein Teil des Hg gefällt werden kann.

Versuche: *Äthylquecksilberphosphat* (I), C₂H₇O₄PHg, F. 115° (A.), a) durch Auflösen von 5 g II in sd. 90%ig. H₃PO₄. b) Durch Zufügen von 22 g 90%ig. H₃PO₄ u. 55 cm³ absol. A. zu einer Suspension von 21,6 g HgO in 100 cm³ absol. A. unter Rühren, dann Zutropfen von 16,2 g (C₂H₅)₄Pb, nach Rühren u. 1/2std. Kochen bis zur Auflösung des HgO (gleichzeitig fällt ein farbloser Nd.) Filtrieren u. Einengen; 24,2 g (Rohausbeute). — *Bis*-[äthylquecksilber]-phosphat (II), C₄H₁₁O₄PHg₂, F. 176° (A.); aus 8,5 g H₃PO₄. 100 cm³ A., 16,5 g HgO u. 12,4 g (C₂H₅)₄Pb; gibt keine Anlagerungsverb. mit Anthrachinon. — *Tris*-[äthylquecksilber]-phosphat (III), C₆H₁₅O₄PHg₃, F. 145° (bei 110° erweichend), aus 43,3 g HgO, 14,5 g H₃PO₄, 20 cm³ (C₂H₅)₄Pb in 150 cm³ A. wie oben u. 4std. Kochen, Prismen aus A. + Äthylacetat. — Durch Rk. von 25 g wss. AgNO₃ mit gesätt. Na₂HPO₄-Lsg. bis zur Beendigung der Ag₂PO₄-Fällung, Suspensieren des Nd. in A. Zufügen von C₂H₅HgBr, 2tägiges Digerieren unter gelegentlichem Erwärmen, Filtrieren u. Eindampfen entstand ein Prod. uneinheitlicher Zus., das aber wahrscheinlich II u. III enthält. — Rk. von 6,2 g Na-Anthrachinon-(1)-sulfonat in sd. W. mit 11 g II liefert ein Prod. C₂₁H₃₄O₁₃SP₂Hg₅, F. 213—214° (Zers.), hellgelbe Nadelbüschel (A.); gibt keinen Nd. mit NaOH, gibt aber positive Molybdatrk. auf Phosphat; mit NaCl läßt sich nur ein Teil des Hg als C₂H₅HgCl ausfällen. (J. chem. Soc. [London] 1946. 776—77. Sept. Blackley, Manch., Imp. Chem. Ind., Res. Labors.) LEHWALD. 980

Walter Qvist und Gustav Adolf Ahlgren, *Die kernsubstituierten Bromderivate des o-Cymols*. Vff. untersuchen die Bromierung von o-Cymol (I) u. stellen aus den erhaltenen kernbromierten Cymolen eine Anzahl Nitro-, Amino-, Anilino- u. Piperidinderivv. her. I wurde dargestellt aus p-Toluolsulfonsäure u. Isopropylalkohol, wobei sich anscheinend auch geringe Mengen m-Cymol bilden. Bei der Bromierung von I im Dunkeln bei 0° in Ggw. von Jod u. Fe wurden je nach zugegebener Br₂-Menge Mono- (II), Di- (III), Tri- (IV) oder Tetra- (V) erhalten, wobei bei IV u. bes. bei V die Ausbeute durch Steigerung der Temp. auf 50° wesentlich erhöht wird. Als Nebenprodd. der Bromierung wurden noch Penta- (VI) u. 2.4.5-Tribromtoluol (VII) erhalten. Obwohl bei der Redest. von II u. III jeweils mehrere Haltepunkte gefunden wurden, ließ sich bei den Unterr. stets nur eines der möglichen Isomeren fassen. Die Konst. der verschied. Bromverb. wurde hauptsächlich durch Darst. der Nitroderivv. geklärt; II wurde außerdem oxydiert. So gibt II je nach Art der Nitrierung 5-Brom-2.4-dinitrotoluol (VIII) oder 3-Brom-2.4.6-trinitrotoluol (IX). VIII gibt mit alkoh. NH₃ 4.6-Dinitro-3-aminotoluol (XXIII), mit Anilin 4.6-Dinitro-3-anilintoluol (XXIV) u. mit Piperidin 4.6-Dinitro-3-piperidintoluol (XXV). Bei der weiteren Nitrierung von VIII wird IX erhalten. IX gibt mit Piperidin 2.4.6-Trinitro-3-piperidintoluol (XXVI). Demnach dürfte II die Konst. 5-Brom-o-cymol haben, doch ist wegen der verschied. Haltepunkte bei der Dest. von II auch die Ggw. anderer Isomere wahrscheinlich. Oxydation von II mit verd. HNO₃ führt zu sehr geringen Mengen 4-Brom-m-toluylsäure (4-Brom-3-methylbenzoesäure; XXVII), was durch den geringen m-Cymolgeh. in I zu erklären ist. Nitrierung von III führt je nach der Art der Rk. zu 4.5-Dibrom-2-nitrotoluol (X) oder 3.4-Dibrom-2.6-dinitrotoluol (XI). X wird außerdem dargestellt aus p-Toluidin über 3-Brom-4-acetylaminotoluol, 3-Brom-4-aminotoluolhydrochlorid, 3-Brom-4-aminotoluol (XVI) u. 5-Brom-2-nitro-4-aminotoluol (XXXI) u. zeigt denselben F. wie das oben erhaltene X. Bei der Weiternitrierung beider X entsteht XI. Red. des auf beide Arten dargestellten X gibt 4.5-Dibrom-2-aminotoluol (XII). Red. von XI mit Zn-Staub in Eisessig führt zu einem Diamin, das mit Phenanthrenchinon kein Kondensationsprod. ergibt; demnach können die beiden NH₂-Gruppen u. demzufolge auch die beiden NO₂-Gruppen in XI sich nicht in o-Stellung zueinander befinden. XI wurde noch aus 2.4.6-Trinitrotoluol durch partielle Red. zu 2.6-Dinitro-4-aminotoluol (XVIII), Überführung in das 3-Brom-2.6-dinitro-4-aminotoluol (XX) u. weitere Bromierung dargestellt. Das auf verschied. Wegen erhaltene XI gibt mit alkoh. NH₃ im Rohr 4-Brom-2.6-dinitro-3-aminotoluol (XIII) u. nicht XX, was durch Überführung in 4-Brom-2.6-dinitrotoluol (XVII) erhärtet wird. XX wird in das nicht mit XVII ident. 3-Brom-2.6-dinitrotoluol (XXI) übergeführt. Demnach dürfte III die Konst. 4.5-Dibrom-o-cymol haben, doch wird wegen der verschied. Haltepunkte bei der Dest. von III auch hier die Ggw. mindestens eines Isomeren vermutet. Nitrierung von IV führt zu einem Gemisch aus 4.5.6-Tribrom-2.3-dinitrotoluol (XV) u. 2.4.5.6-Tetra-3-nitrotoluol (XIV), das durch fraktionierte Kristallisation nur äußerst schwer zu trennen ist. Red. von XV in Eisessig mit Zn-Staub u. Kondensation der dabei entstandenen Diaminoverb. mit Phenanthrenchinon gibt festes Dibrom-5-methyl-1.2; 3.4-dibenzophenazin (XXVIII), womit die o-Stellung der beiden NO₂-Gruppen in XV bewiesen ist. Red. von XIV in Eisessig mit Zn-Staub führt zu 2.4.6-Tribrom-3-aminotoluol. Zum Vgl. wird noch 3.4.5-Tribrom-2.6-dinitrotoluol (XXII) aus p-Toluidin über 3.5-Dibrom-4-aminotoluol u. 3.4.5-Tribromtoluol dargestellt. Red. von XXII in Eisessig mit Zn-Staub u. Rk. des dabei erhaltenen rohen Diamins mit Phenanthrenchinon führt zu keinem festen Kondensationsprodukt. IV hat demnach die Konst. 4.5.6-Tribrom-o-cymol. Die Konst. von V ist 3.4.5.6-Tetra-3-nitrotoluol; Nitrierung von V gibt 3.4.5.6-Tetra-2-nitrotoluol (XXIX), das durch Red. in 3.5.6-Tribrom-2-aminotoluol (XXX) übergeführt wird. Nitrierung von VII führte je nach den Bedingungen zu einem nicht näher untersuchten Mononitroderiv. vom F. 133—134° (A.), das jedoch nicht einheitlich war, u. zu 3.4.6-Tribrom-2.5-dinitrotoluol. Bei der Nitrierung der verschied. Brom-o-cymole gelang im Gegensatz zu den entsprechenden p- u. m-Cymolen niemals die Isolierung eines Bromnitro-o-cymols, sondern es wurden nur Bromnitrotoluolderivv. erhalten. Demnach scheint bei I die Isopropylgruppe gegen rauchende HNO₃ noch unbeständiger zu sein als bei p- u. m-Cymol.

Versuche: o-Cymol (I), Kp. 175—180°, aus 2890 g p-Toluolsulfonsäure u. 910 g Isopropylalkohol nach DESSEIGNE (C. R. hebd. Seances Acad. Sci. 200. [1935.] 467); D.₂₀ 0,8741; 280 g (Ausbeute). Daneben noch 206 g Toluol, Kp. 110—115° u. 422 g Diisopropyltoluol, Kp. 220—227°. — 5-Brom-o-cymol (II), C₁₀H₁₃Br, aus 50 g u. 60 g Br₂ bei Ggw. von 2 g Jod u. 0,5 g Fe bei 0° im Dunkeln (Br₂ wird mittels trockener Luft dampfförmig durch das I gepreßt). Die erhaltenen Reaktionsprodd. in Ae. lösen, waschen, eindampfen, mit 10%ig. alkoh. KOH kochen, danach erneut in Ae. lösen, waschen, trocken u. fraktionieren. Gibt 3 Fraktionen mit Kpp. 232—235°, 29,0 g; 235—236°, 6,7 g u. 236—239°, 17,0 g. Fraktionen 1 u. 3 bestanden aus fast reinem II. — 4.5-Dibrom-

o-cymol (III), C₁₀H₁₂Br₂ aus 50 g I u. 150 g Br₂ wie vorst.; Fraktionierung gibt 2 Fraktionen: Kpp. 277—279°, 26 g, u. 282—283°, 16 g. Analyse beider Fraktionen zeigt fast reines III. — 4.5.6-Tribrom-*o*-cymol (IV), C₁₀H₁₁Br₃, F. 38,5—39,5° (CH₃OH), Kp. 12 180 bis 190°, aus 50 g I u. 228 g Br₂ bei Ggw. von 2 g Jod, 0,5 g Fe u. 10 g konz. H₂SO₄ bei 0° wie vorst. beschrieben; Fraktionierung im Vakuum gibt 62,5 g Fl., die innerhalb 3 Std. vollständig erstarrt. Als Nebenprod. wurden noch kleine Mengen Pentabromtoluol (VI), C₇H₃Br₅, erhalten. — 3.4.5.6-Tetrabrom-*o*-cymol (V), C₁₀H₁₀Br₄, aus 27 g I u. 128 g Br₂ wie oben, jedoch unter allmählicher Erhöhung der Reaktionstemp. auf ca. 50°. Beim Lösen der Reaktionsprod. in Ae. blieben 10,8 g VI ungelöst. Reinigung wie oben u. Fraktionierung im Vakuum gibt 3 Fraktionen mit Kp.₅ 170—175°, 14,5 g; Kp.₅ 175—180°, 15,5 g, u. Kp.₅ 200—205°, 10,3 g, die beim Abkühlen gleich erstarren. Die beiden ersten Fraktionen sind hauptsächlich IV, die dritte Fraktion besteht hauptsächlich aus V, F. 59,5 bis 60,5° (A.), daneben noch geringe Mengen VI, F. 286—287° (Bzl.). — Bei der Aufarbeitung bei verschied. Bromierungen erhaltener Prodd. vom Kp.₅ > 130° wurden 4 g 2.4.5-Tribromtoluol (VII), F. 114,5—115° (A.) isoliert. — Nitrierung von 5 g II (Kp. 232 bis 235°) mit 30 cm³ rauchender HNO₃ + 10 cm³ Eisessig unterhalb 0° u. Eingießen des Reaktionsprod. in Eiswasser gibt 0,52 g 5-Brom-2.4-dinitrotoluol (VIII), C₇H₅O₂N₂Br, F. 103,5—104° (A.). Dasselbe Reaktionsprod. wurde auch erhalten bei der Nitrierung von II (Kp. 232—235°) mit rauchender HNO₃ bei Ggw. von Phenol, sowie bei der Nitrierung von II (Kp. 236—239°). — Nitrierung von 5 g II (Kp. 232—235°) mit 100 cm³ rauchender HNO₃ + 40 cm³ konz. H₂SO₄ unterhalb 0°, dann 1 Std. auf dem Wasserbad u. anschließend in Eiswasser gießen, gibt 2,4 g 3-Brom-2.4.6-trinitrotoluol (IX), C₇H₄O₆·N₃Br, F. 144—144,5° (A.). Dieselbe Verb. wurde auch erhalten bei stärkerer Nitrierung von VIII u. bei der Nitrierung von II (Kp. 236—239°) mit HNO₃ + H₂SO₄. — 3-Amino-4.6-dinitrotoluol (XXIII), C₇H₆O₄N₃, F. 196,5—197,5° (verd. A.), durch Erhitzen von 0,3 g VIII u. 50 cm³ bei 0° mit NH₃ gesätt. Alkohol. 1 Std. bei 120° im Rohr; 0,21 g. — 3-Anilino-4.6-dinitrotoluol (XXIV), C₈H₁₁O₄N₃, F. 146—146,5° (A.), durch 3std. Kochen von 0,5 g VIII, 2 g Anilin, 0,35 g CH₃COONa u. 30 cm³ A. u. Eingießen in 1 Liter 3nHCl, orangefarbige Kristalle; 0,5 g. — 3-Piperidino-4.6-dinitrotoluol (XXV), C₁₂H₁₅O₂N₃, F. 116 bis 117° (A.), durch 2¹/₂std. Erhitzen von 0,5 g VIII, 0,75 g CH₃COONa, 2 g Piperidin u. 30 cm³ A. u. Eingießen in 1,5 Liter 2nHCl, nadelförmige Kristalle; 0,22 g. — 3-Piperidino-2.4.6-trinitrotoluol (XXVI), C₁₂H₁₄O₆N₄, F. 103,5—104,5° (A.), durch 10 Min. vorsichtiges Erhitzen von 1,6 g IX, 5 cm³ Piperidin u. 50 cm³ A., bis alles gelöst ist. — 4-Brom-*m*-toluylsäure (XXVII), C₈H₇O₂Br, F. 212—212,5° (verd. A.), durch 54std. Erhitzen von 5 g II (Kp. 232—235°) mit 100 cm³ HNO₃ (D. 1,15), Lösen der Reaktionsprod. in Ae. u. Schütten der Ae.-Lsg. mit W. u. mit wss. NaOH. Aus der alkal. Lsg. die rohe Säure mit H₂SO₄. — 4.5-Dibrom-2-nitrotoluol (X), C₇H₅O₂NBr₂, aus 5 g III (Kp. 277—278°), 1,2 g Phenol u. 50 g rauchender HNO₃ bei Temp. < 0°, weitere 3 Std. rühren u. das Reaktionsprod. in Eiswasser gießen. Das erhaltene Prod. dann mehrmals aus Bzn. umkristallisieren. Die dann aus den Mutterlaugen erhaltene Substanz zeigte nach Kristallisation aus Bzn. u. A. mit dem aus *p*-Toluidin dargestellten X (F. 89,5—90°) keine Depression. Dasselbe X wurde auch erhalten aus III (Kp. 282—283°). — 3.4-Dibrom-2.6-dinitrotoluol (XI), C₇H₄O₄N₂Br₂, F. 127—128° (A.), durch Nitrierung von 5 g III (Kp. 277—278°) mit 100 cm³ rauchender HNO₃ + 20 cm³ konz. H₂SO₄ zunächst unterhalb 0°, dann 1 Std. auf dem Wasserbad u. Eingießen des Reaktionsprod. in Eiswasser; 1,96 g. In besserer Ausbeute aus III (Kp. 282—283°) über X durch Weiternitrierung mit rauchender HNO₃ + konz. H₂SO₄; 136 mg (Rohprod.) aus 144 mg rohem X. — 4.5-Dibrom-2-aminotoluol (XII), C₇H₆NBr₂, F. 97—98° (verd. A.), aus 0,4 g X durch Red. mit 0,7 g Fe u. 10 cm³ Eisessig, 36 Std. bei Raumtemp., dann 15 Min. erhitzen, mit W. verdünnen u. Dampfdest.; 0,24 g. Nach Diazotierung u. Rk. mit KBr + Br₂ das Diazoniumperbromid u. daraus durch Zers. mit Eisessig VII. — Red. von 0,2 g XI in Eisessig mit Zn-Staub bei Raumtemp., Verdünnen der braunen Lsg. mit W. u. Extraktion mit Ae. führt zu einem Diamin, lange braune Kristalle, 0,12 g, das in Eisessig gelöst mit Phenanthrenchinon kein festes Kondensationsprod. gibt. — 4-Brom-3-amino-2.6-dinitrotoluol (XIII), C₇H₆O₄N₃Br, F. 174—175° (A.), aus 0,59 g XI u. 50 cm³ bei 0° mit NH₃ gesätt. absol. A., 4 Std. bei 135—140° im Rohr; 0,36 g. — 2.4.5.6-Tetrabrom-3-nitrotoluol (XIV), C₇H₃O₂NBr₄, F. 221,5—223°, durch Rk. von IV mit rauchender HNO₃ bei 3—32°. Nach Abkühlung der Lsg. auf 0° abfiltrieren u. umkristallisieren der ausgeschiedenen Kristalle (Kochen in A. mit Piperidin). Aus den Mutterlaugen nach fraktionierter Kristallisation ein Gemisch aus 95% 4.5.6-Tribrom-2.3-dinitrotoluol (XV) u. 5% XIV, F. 206 bis 207°. Reines XV, F. 286,5—287,5° (A. + Ae.), durch Nitrierung von 0,4 g VII (F. 114,5 bis 115°) mit 15 cm³ rauchender HNO₃ + 5 cm³ konz. H₂SO₄, 1 Std. auf dem Wasserbad; 0,37 g. — 2.4.6-Tribrom-3-aminotoluol, F. 97—98° (50%ig. A.), aus XIV (F. 220,5—221°) durch Red. mit Zn-Staub in Eisessig bei Raumtemp., Verdünnen mit W. u. Extraktion

mit Äther. — *Dibrom-5-methyl-1.2; 3.4-dibenzophenazin* (XXVIII), $C_{21}H_{12}N_2Br_2$, F. 278 bis 278,5° (Bzl.), durch Red. von XV (F. 206—207°) mit Zn-Staub in Eisessig bei Raumtemperatur, Verdünnen mit W., Extraktion mit Ae. (von den 3 Br-Atomen des Mol. wird eines abgespalten) u. Zugabe von Phenanthrenchinon in Eisessig zum Ae.-Extrakt gelbe Kristalle. Depression mit aus Tribrom-p-cymol nach QVIST (C. 1940. II. 1014) dargestelltem *Dibrom-6-methyl-1.2; 3.4-dibenzophenazin* (F. 269 bis 269,5°). — *3.4.5.6-Tetrabrom-2-nitrotoluol* (XXIX), $C_7H_5O_2NBr_4$, F. 220,5—221,5°, durch Nitrierung von 5 g V mit 90 cm³ rauchender HNO₃; 2,2 g. — *3.5.6-Tribrom-2-aminotoluol* (XXX), F. 82—83° (50%ig. A.), durch Red. von 1,0 g vorst. Verb. mit Zn-Staub in Eisessig bei Raumtemp., Verdünnung mit W. u. Extraktion mit Ae.; 0,69 g. — *3-Brom-4-aminotoluol* (XVI), Kp.₁₄ 120—122°, aus 107 g p-Toluidin über 3-Brom-4-acetylamintoluol (177 g) u. 3-Brom-4-aminotoluolhydrochlorid (123 g) nach Org. Synth. 1. [1932.] 106; 86,5 g. — *5-Brom-2-nitro-4-aminotoluol*, (XXXI), F. 121—121,5°, aus 30 g XVI nach MORGAN u. CLAYTON (J. chem. Soc. [London] 87. [1905.] 948); 21,5 g. — Aus 10 g vorst. Verb. in 2 : 1 verd. HNO₃ durch Diazotierung, Verdünnen mit W., Zugabe von KBr u. Br₂ u. Zers. des erhaltenen *Perbromids* mit warmem Eisessig X, F. 89,5—90° (A.), 9 g. — Aus 0,4 g vorst. Verb. durch Red. mit Fe in Eisessig XII, F. 97—98° (verd. Alkohol). — Aus XII durch Diazotierung, Darst. des *Perbromids* u. Zers. desselben wie vorst. beschrieben VII, F. 112,5—113,5° (Alkohol). — Aus 9 g X durch Nitrierung mit 70 cm³ rauchender HNO₃ auf dem Wasserbad u. Eingießen in Eiswasser XI, F. 128—128,5° (A.); 8,5 g. — Red. von 0,2 g vorst. Verb. mit Zn-Staub u. Eisessig u. Rk. des entstandenen *Diamins* mit Phenanthrenchinon gibt keinen Niederschlag. — Aus 1 g XI durch Einw. von 50 cm³ mit NH₃ gesätt. absol. A., 4 Std. bei 135—140° im Rohr XIII; F. 174 bis 175° (A.); 0,83 g. — *4-Brom-2.6-dinitrotoluol* (XVII), F. 89,5—90,5° (85%ig. CH₃OH), aus XIII durch Diazotierung, Erhitzen mit A. u. Dampfdestillation. — *2.6-Dinitro-4-aminotoluol* (XVIII), durch partielle Red. von 10 g 2.4.6-Trinitrotoluol nach HOLLEMAN u. BÖESEKEN (Recueil Trav. chim. Pays-Bas 16. [1897.] 425) u. Lösen des Rohprod. in verd. HCl: *Hydrochlorid*, $C_7H_7O_4N_3 \cdot HCl$, lange Nadeln, Zers. 204,5—205°; daraus mit NH₄OH die *freie Base*, F. 171,5—172,5°; maximal 3,3 g. Bei der Synth. einen Überschuß an (NH₄)₂S vermeiden. — *4-Brom-2.6-dinitrotoluol* (XIX), F. 89,5—90,5° (85%ig. CH₃OH) aus XVIII in H₂SO₄ durch Diazotierung mit NaNO₂ bei -10°, Zugabe von KBr + Br₂, Zers. des entstandenen *Perbromids* mit warmem Eisessig, Ausfällen durch W. u. Kristallisation aus 80%ig. CH₃COOH. — *3-Brom-2.6-dinitro-4-aminotoluol* (XX), $C_7H_5O_4 \cdot N_3Br$, F. 171,5—172,5° (85%ig. CH₃COOH), durch Bromierung von 0,5 g XVIII bei Ggw. von 1 g CH₃COONa mit 0,4 g Br₂ in Eisessig nach KÖRNER u. CONTARDI (C. 1917. I. 743), 1 Std. auf dem Wasserbad u. Ausfällen mit Wasser. — *3-Brom-2.6-dinitrotoluol* (XXI), F. 86—87° (75%ig. CH₃OH), aus vorst. Verb. in H₂SO₄ durch Diazotierung mit NaNO₂ bei -10°, Erhitzen mit A. u. Dampfdestillation. — Aus XX in H₂SO₄ durch Diazotierung, Bromierung mit KBr + Br₂, Zers. des *Perbromides* mit warmem Eisessig u. Ausfällen mit W. XI, F. 126,5—127,5° (Alkohol). — *3.4.5-Tribrom-2.6-dinitrotoluol* (XXII), F. 220 bis 220,5° (Bzl. + A.), durch Nitrierung von 1 g 3.4.5-Tribromtoluol (F. 90,5—91,5°) mit rauchender HNO₃ + konz. H₂SO₄ auf dem Wasserbad u. Gießen in Eiswasser; 0,93 g. Red. mit Zn-Staub u. Eisessig gibt ein *Diamin*, das mit Phenanthrenchinon keinen Nd. liefert. (Acta Acad. Aboensis, Math. Physica. 14. Nr. 1. 1—36. 1944. Abo, Akad., Chem.-techn. Inst.)

KLASZKE. 1010

Alexander R. Surrey, *Pyrogallolmonomethyläther*-(I). Durch Oxydation von 2-Oxy-3-methoxybenzaldehyd (o-Vanillin) mit H₂O₂ in alk. Lsg.; *Pyrogallolmonomethyläther*-(I), Kp.₂₂ 136—138°, farbloses bis hellgelbes Öl. (Org. Syntheses 26. 90—92. 1946.)

TROFIMOW. 1060

S. Archer, J. D. Malkemus und C. M. Suter, *Die Kondensation von 2-methyl-2-propensulfonsaurem Natrium mit aromatischen Kohlenwasserstoffen*. (Vgl. SUTER u. Mitarbeiter, C. 1941. II. 2429.) *2-Methyl-2-propensulfonsaures Natrium* (I) läßt sich mit Alkylbenzol, wie Toluol, in Ggw. von H₂SO₄ oder H₂SO₄·BF₃ zu *2-p-tolyl-2-methylpropansulfonsaurem Natrium* (II) kondensieren. Die Gründe für die Ausbeuteverluste bei Verwendung höherer KW-stoffe werden diskutiert. Die Struktur vorst. Verb. wird durch Synth. aus 2-p-Tolyl-2-methylpropylchlorid über die GRIGNARD-Verb. mit SO₂ bewiesen. *2-p-tert.-butylphenyl-2-methylpropansulfonsaures Natrium* (III) wurde auch aus p-Di-tert.-butylbenzol durch Sulfurierung mit SO₂Cl₂ u. Hydrolysieren des Halogens erhalten.

Versuche: *Monoalkylbenzole* mit gerader C-Atomzahl wurden in der Hauptsache durch Red. der entsprechenden Phenone, die mit ungerader C-Atomzahl aus dem entsprechenden GRIGNARD-Reagens u. Benzaldehyd, Dehydratation u. Red. des Olefins erhalten. — Zur Kondensation wurden 20 g I mit 1 Mol KW-stoff u. 26 cm³ 96%ig. H₂SO₄ 5 Std. bei 0° gerührt, die organ. Schicht dekantiert, mit NaOH neutralisiert, ein-

gedampft u. mit A. extrahiert. — 2-*p*-Äthylphenyl-2-methylpropansulfonsaures Natrium, in einer Lsg. von 85 cm³ Äthylbenzol, 5 cm³ 96%ig. H₂SO₄ u. 10 g I wurde BF₃ bei 25–41° eingeleitet, ausgeäthert, mit verd. NaOH gewaschen, zur Trockene verdampft u. mit A. extrahiert; 7,7 g (Ausbeute). Benzylthiuroniumsalz, F. 135–137°. — 2-*p*-*n*-Decylphenyl-2-methylpropansulfonsaures Natrium, in 100 cm³ Äthylchlorid, 45 cm³ *n*. Decylbenzol, 5 cm³ 96%ig. H₂SO₄ u. 10 g I wurde 1/2 Std. BF₃ eingeleitet u. wie beschrieben gearbeitet, 38%. Benzylthiuroniumsalz, F. 124–125°. — Analog wurden folgende Deriv. von 2-methylpropansulfonsaurem Na erhalten: 2-*p*-Methylphenyl-, 73%. Benzylthiuroniumsalz, F. 159,5–160,3°. — 2-*p*-*n*-Propylphenyl-, 61%. Benzylthiuroniumsalz, F. 89 bis 91°. — 2-*p*-Isopropylphenyl-, 30%. Benzylthiuroniumsalz, F. 145–147°. — 2-*p*-*n*-Butylphenyl-, 47%. Benzylthiuroniumsalz, F. 142–143°. — 2-*p*-*tert*-Butylphenyl-(III)-, 55%. Benzylthiuroniumsalz, F. 196,5–197,5°. — 2-*p*-*tert*-Amylphenyl-, 85%. Benzylthiuroniumsalz, F. 151–152°. — 2-*p*-*n*-Hexylphenyl-, 52%. Benzylthiuroniumsalz, F. 126 bis 127°. — 2-*p*-*n*-Octylphenyl-, 48%. Benzylthiuroniumsalz, F. 115–117°. — 2-*p*-*n*-Undecylphenyl-, 44%. Benzylthiuroniumsalz, F. 125–127. 2-*p*-*n*-Tridecylphenyl-, 48%. *p*-Chlorbenzylthiuroniumsalz, F. 124–125°. — 2-*p*-Tolyl-, (II), über das entsprechende GRIGNARD-Reagens wurde SO₂ geleitet, der Nd. mit verd. H₂SO₄ zers., die isolierte Sulfinsäure mit KMnO₄ oxydiert, 52%. Benzylthiuroniumsalz, F. 153–154,5°. — 2-Methyl-2-*p*-tolylpropylchlorid, Kp.₁₇ 118–119°, aus 0,25 Mol Isocrotylchlorid, 125 cm³ trockenem Toluol u. 50 cm³ 96%ig. H₂SO₄; 76%. — III wurde auch aus 36 g *p*-Di-*tert*-butylbenzol in 150 cm³ Bzl. u. 0,5 cm³ Pyridin mit 19 cm³ SO₂Cl₂ unter Belichtung erhalten, 39 g. Benzylthiuroniumsalz, F. 195–197°. (J. Amer. chem. Soc. 67. 43–45. Jan. 1945. Evanston, Ill., Northwestern Univ., Chem. Labor.) FAASS. 1090

Alan A. Goldberg und Donald M. Besly, *Synthese von Aminosulfonen*. Vff. stellen fest, daß sowohl bei der Rk. von *p*-Acetamidobenzolsulfonylchlorid (I) mit Natriummalonester in A. oder PAe., als auch bei der Einw. des Na-Salzes der *p*-Acetamidobenzolsulfinsäure (II) auf Brommalonester der *p*-Acetamidobenzolsulfonylmalonester entsteht, der bei alkal. Hydrolyse Sulfanilsäure (III) gibt. III entsteht auch bei der Kondensation von I mit Natracetessigester oder bei der Rk. des Na-Salzes von II mit Acetchoressigester u. alkal. Hydrolyse. Bei der Kondensation des Na-Salzes von II mit Chloroessigester in sd. C₅H₁₁OH oder Toluol entsteht dagegen in guter Ausbeute *p*-Acetamidobenzolsulfonylessigester (IV), der mit absol.-alkoh. HCl zum *p*-Aminobenzolsulfonylessigester (V) desacetyliert u. mit wss. HCl zur *p*-Aminobenzolsulfonylessigsäure (VI) verseift wird; bei alkal. Hydrolyse wird IV teilweise decarboxyliert. Das Verf. ist allg. für die Synth. von *p*-Aminobenzolsulfonylalkylcarbonsäuren anwendbar, die auf ihre Eignung als Bakterienhemmstoffe geprüft werden. Unters. über die Stabilität von α -Sulfonylcarbonsäuren u. 1,3-Sulfonylketonen werden durchgeführt u. 2 neue Synthesen von *p*-Aminophenylmethylsulfon (VII) durch hydrolyt. Spaltung solcher Verb. angegeben. VI besitzt eine niedrigere in vivo-Aktivität gegenüber Streptococcus Aronson-Infektionen bei Mäusen als Sulfanilamid (VIII); die mittlere letale Dosis beträgt jedoch 12,0 g/kg, verglichen mit 2,0 g/kg für VIII.

Versuche: *p*-Acetamidobenzolsulfonylessigsäureäthylester (IV), C₁₂H₁₅O₅NS, F. 122 bis 124°, bei 5std. Kochen des Na-Salzes der *p*-Acetamidobenzolsulfinsäure (II) u. Chloroessigester in Xylol bei Ggw. einer Spur Cu-Pulver, aus A. u. A.–Bzl.–PAe. Nadeln. — *p*-Aminobenzolsulfonylessigsäureäthylester (V), C₁₀H₁₃O₄NS, F. 112–114°, bei 1 1/2 std. Kochen von IV in absol.-alkoh. HCl, Lösen des Hydrochlorids (C₁₀H₁₄O₄NCIS, F. 198 bis 200°) in W. u. Versetzen mit der theoret. Menge gesätt. NaHCO₃-Lsg., aus A. Blättchen. — *p*-Aminobenzolsulfonylacetamid, C₈H₁₀O₃N₂S, F. 220–222°, bei 3std. Schütteln von V-Hydrochlorid mit wss. NH₃ (D. 0,880) in verschlossenem Gefäß, Prismen aus CH₃OH. — *p*-Acetamidobenzolsulfonylacetamid, C₁₀H₁₂O₄N₂S, F. 194–196°, aus IV wie vorst. in fast theoret. Ausbeute, Tafelchen aus CH₃OH. — *p*-Acetamidobenzolsulfonylessigsäure, C₁₀H₁₁O₅NS, F. 206–208° (Zers.), bei 2 1/2 std. Kochen von II u. Chloroessigester (IX) in mit 5n NaOH auf pH 7,0–7,2 eingestellter wss. Lsg. u. Ansäuern aus W. Nadeln. — *p*-Aminobenzolsulfonylessigsäure (VI), C₈H₉O₄N₂S, F. 162–164°, beim langsamen Versetzen des durch 75 Min. Kochen von IV in 5n HCl oder bei 1 1/4 std. Kochen der vorst. Säure in 5n HCl dargestellten Hydrochlorids [C₈H₁₀O₄NCIS, Nadeln, F. 214–216° (Zers.)] in sd. W. mit der theoret. Menge 5n NaOH, Nadeln oder Prismen aus stark verd. HCl. — *p*-Acetamidophenylmethylsulfon, C₉H₁₁O₃NS, F. 186–188°, wie vorst. aus mol. Mengen II u. IX u. der doppelten mol. Menge 5n NaOH bei pH 7,0–7,2 u. Extraktion mit sd. Aceton oder wie vorst. bei 5 bzw. 18std. Kochen, aus W. Prismen. — *p*-Aminophenylmethylsulfon (VII), C₇H₉O₂NS, F. 134–136°, beim Lösen des aus II u. IX analog Vorst. bei 30std. Kochen, Eindampfen, Kochen mit Aceton, Abfiltrern u. 1/2 std. Kochen der zur Trockne eingedampften Lsg. mit 5n HCl dargestellten Hydrochlorids (C₇H₁₀O₂NCIS, Nadeln aus schwach

salzsaurem A., F. 242—246°) in wenig sd. W. u. Versetzen mit überschüssiger Soda, Schuppen aus W.; mittlere letale Dosis 1,5 g/kg. — *p*-Acetamidophenyl-[chlormethyl]-sulfon (X), C₉H₁₀O₃NClS, F. 204—206°, bei 6std. Kochen von mol. Mengen II u. Dichlorsäure (XI) in mit der doppelten mol. Menge 5n NaOH auf p_H 7,2 eingestellter wss. Lsg., Prismen aus A.; X entsteht auch beim Kochen von 2 Mol II u. 1 Mol XI bei p_H 7,2. — *p*-Aminophenyl-[chlormethyl]-sulfon, C₇H₈O₂NClS, F. 198—200°, beim Versetzen der wss. Lsg. des durch 1¹/₂std. Kochen von X mit 5n HCl dargestellten Hydrochlorids (C₇H₈O₂·NCl₂S, Schuppen aus salzsaurem A., F. 198—200°) mit verd. NaOH oder bei 2std. Kochen einer alkoh. Lsg. von X mit 5n NaOH, aus A. Plättchen. — *p*-Acetamidobenzolsulfonylacetonitril, C₁₀H₁₀O₃N₂S, F. 260—262°, bei 3std. Erhitzen des K-Salzes von II mit ClCH₂CN in C₅H₁₁OH bei Ggw. von wenig Cu-Pulver auf 120° unter Schütteln, aus Aceton—A. Nadeln. — *p*-Aminobenzolsulfonylacetonitril (XII), C₈H₈O₂N₂S, F. 122—124°, beim Einstellen der sd. wss. Lsg. des durch 45 Min. Kochen der vorst. Verb. mit 3,3n HCl dargestellten Hydrochlorids (C₈H₈O₂N₂ClS, Nadeln, F. 206—208°) mit NH₃ auf p_H 7,2 u. Versetzen mit A., Blättchen. — *p*-Aminobenzolsulfonylacetamidoxim, C₈H₁₁O₃N₃S, F. 216—218° (Zers.), bei 48std. Schütteln von XII-Hydrochlorid mit NH₂OH·HCl u. Soda in wss. A. im verschlossenen Gefäß bei 30—35°, aus A. Prismen. — *p*-Aminobenzolsulfonylacetamidinhydrochlorid, C₈H₁₂O₂N₃ClS, F. >300°, beim Sättigen der Lsg. von XII in absol. Dioxan u. absol. A. mit HCl-Gas bei 5°, 20tägigem Schütteln, Absaugen des Dioxans u. HCl unterhalb 35°, Lösen in bei 0° mit NH₃ gesätt. A., 72std. Erwärmen im geschlossenen Gefäß auf 45—50°, Eindampfen, Lösen in verd. NaOH u. Einstellen auf p_H 7,2 mit HCl, aus A. Prismen. — *p*-Aminobenzolsulfonylthioacetamid, C₈H₁₀O₂N₂S₂, F. 212—214° (Zers.) beim 24std. Sättigen einer Lsg. von XII-Hydrochlorid in 4n alkoh. NH₃ u. W. mit H₂S bei 35° im geschlossenen Gefäß unter Schütteln, aus A. hellgelbe Nadeln. — α -[*p*-Acetamidobenzolsulfonyl]-propionsäureäthylester (XIII), C₁₃H₁₇O₅NS, F. 118—120°, bei 6std. Kochen von II u. α -Brompropionester in mit 5n KOH auf p_H 7,0 bis 7,2 eingestellter wss.-alkoh. Lsg. in Ggw. von wenig Cu-Pulver, aus A. Nadeln. — α -[*p*-Aminobenzolsulfonyl]-propionsäureäthylester, C₁₁H₁₅O₄NS, F. 72—74°, bei 2std. Kochen von XIII in gesätt. absol. alkoh. HCl, Eindampfen, Erhitzen mit wss. NaHCO₃-Lsg. u. Versetzen mit A., aus A. Nadeln. — α -[*p*-Aminobenzolsulfonyl]-propionsäure, C₉H₁₁O₄NS, F. 168—170°, bei 4std. Kochen von XIII mit 5n HCl, Lösen des Hydrochlorids in wenig sd. W. u. Versetzen mit der theoret. Menge 5n NaOH, aus W. Blättchen. — α -[*p*-Acetamidobenzolsulfonyl]-buttersäureäthylester (XIV), C₁₄H₁₉O₅NS, F. 140—142°, bei 7std. Kochen des K-Salzes von II mit α -Brombutterester bei Ggw. von wenig Cu-Pulver in C₅H₁₁OH oder weniger gut in wss. A., aus A. Würfel. — α -[*p*-Aminobenzolsulfonyl]-buttersäureäthylester, C₁₂H₁₇O₄NS, F. 94—96°, aus dem durch 2std. Kochen der vorst. Verb. in gesätt. alkoh. HCl dargestellten Hydrochlorid (C₁₂H₁₅O₄NClS, Prismen, F. 164—166°), aus A. Würfel. — α -[*p*-Aminobenzolsulfonyl]-buttersäure, C₁₀H₁₃O₄NS, F. 162—164°, bei 2std. Kochen von XIV mit 5n HCl, Eindampfen u. Versetzen des in wenig sd. W. gelösten Hydrochlorids mit der theoret. Menge NaHCO₃ oder bei 2std. Kochen von XIV in 2n NaOH, Einstellen auf p_H 7,0, Eindampfen, Extraktion des Rückstandes mit sd. Aceton, dann mit W., Abfiltrieren u. Einstellen des Filtrats auf p_H 3,0 mit HCl, aus W. Blättchen. — β -[*p*-Acetamidobenzolsulfonyl]-propionsäureäthylester (XV), C₁₃H₁₇O₅NS, F. 132—134°, bei 6std. Kochen des K-Salzes von II mit β -Chlorpropionester in C₅H₁₁OH bei Ggw. von Cu-Pulver, aus A. Nadeln. — β -[*p*-Aminobenzolsulfonyl]-propionsäureäthylester, C₁₁H₁₅O₄NS, F. 102—104°, beim Lösen des durch 2std. Kochen von XV in gesätt. alkoh. HCl dargestellten Hydrochlorids (C₁₁H₁₃O₄NClS, Blättchen, F. 200—202°) in sd. W., das die theoret. Menge NaHCO₃ enthält, aus A. Prismen. — β -[*p*-Aminobenzolsulfonyl]-propionsäure, C₉H₁₁O₄NS, F. 158—160°, durch Lösen des durch 5std. Kochen von XV mit 5n HCl dargestellten Hydrochlorids (C₉H₉O₄NClS, Würfel, F. 238—240°) in sd. W. u. Versetzen mit der theoret. Menge NaHCO₃, Blättchen. — *p*-Acetamidophenylcetylsulfon, C₂₂H₃₁O₃NS, F. 92—94°, bei 4std. Kochen des Na-Salzes von II u. Cetyljodid in C₅H₁₁OH in Ggw. von wenig Cu-Pulver, aus A. Nadeln. — *p*-Aminophenylcetylsulfon, C₂₃H₃₃O₂NS, F. 110—112°, bei 2std. Kochen der vorst. Verb. in A. mit 10n HCl u. Zers. des Hydrochlorids mit wss. NH₃, aus A. Nadeln. — *p*-Aminophenylbenzylsulfon, C₁₃H₁₃O₂NS, F. 218—220°, bei 4std. Kochen des Na-Salzes von II mit Benzylbromid in C₅H₁₁OH in Ggw. von wenig Cu-Pulver, 1¹/₂std. Kochen des Acetylsulfons in A. mit 10n HCl u. Zers. des Hydrochlorids mit verd. wss. NH₃, aus A. Nadeln. — *p*-Acetamidophenylphenacylsulfon (XVI), C₁₆H₁₅O₄NS, F. 176—178°, bei 7std. Kochen des Na-Salzes von II mit Phenacylbromid in Xylol bei Ggw. von wenig Cu-Pulver unter Schütteln u. Extraktion mit Bzl. PAc., Tafelchen aus CH₃COOH. — *p*-Aminophenylphenacylsulfon, C₁₄H₁₃O₃NS, F. 160—162°, bei 10 Min. Erwärmen des durch 1¹/₂std. Kochen von XVI in wss. Isopropanol + 10n HCl dargestellten Hydrochlorids (gelbe Blättchen, F. 206—210°) mit der theoret. Menge NaHCO₃, aus A. orangegelbe Nadeln. —

p-Acetamidophenyl-*p*'-bromphenacylsulfon (XVII), C₁₆H₁₄O₄NBrS, F. 202—204° aus dem Na-Salz von II u. *p*-Bromphenacylbromid wie vorst., Würfel aus CH₃COOH; fast theoret. Ausbeute. — Bei 1 $\frac{1}{4}$ std. Kochen von XVI in A. + 5n NaOH, Einstellen auf pH 8,5—9,0 mit HCl u. Versetzen mit W. + HCl entsteht Benzoessäure (XVIII), Kristalle aus W., F. 120°; beim Alkalisieren des Filtrats gegen Phenolphthalein u. Einengen wird VII isoliert. — Bei der alkal. Hydrolyse von XVII wie vorst. entstehen *p*-Brombenzoessäure, F. 252 bis 254° u. VII. — *p*-Aminophenyl-*n*-propylsulfon, C₉H₁₃O₂NS, F. 98—100°, bei 20 Min. Kochen von XVI mit Na in absol. A., 5std. Kochen mit C₂H₅J, mehrstd. Stehen, Versetzen mit W., Lösen des entstehenden *C*-Äthylderiv. (C₁₈H₁₉O₄NS, Tafelchen aus CH₃·COOH, F. 184—186°) in A., 1 $\frac{1}{4}$ std. Kochen mit 5n NaOH, Einstellen auf pH 9 mit HCl u. Versetzen mit W., Blättern aus wenig NaOH enthaltendem Alkohol. Die alkal. Mutterlaugen geben beim Ansäuern mit HCl XVIII, F. 120—122°. — β -[*p*-Acetamidobenzolsulfonyl]- β -phenylpropionsäure, C₁₇H₁₇O₅NS, F. 228—230°, bei ca. 4std. Kochen von II mit Zimtsäure in W., Prismen aus CH₃COOH. — β -[*p*-Aminobenzolsulfonyl]- β -phenylpropionsäure, C₁₅H₁₅O₄NS, F. 258—260°, bei 3 $\frac{1}{4}$ std. Kochen der vorst. Verb. mit 5n HCl, Kristalle aus A. u. CH₃COOH. (J. chem. Soc. [London] 1945. 566—71. Sept. Bradford-on-Avon, Wilts., Ward, Blenkinsop and Co., Ltd.; Res. Laborr.) REISNER. 1090

W. E. Hanby und H. N. Rydon, *Einige p-Alkoxybenzolsulfonamide und ihre N-Chlor-derivate*. Die beschriebenen Verb., die in der Alkoxygruppe Reste mit 4 bis 16 C-Atomen enthalten, wurden aus den entsprechenden Phenoläthern über die Sulfonsäuren u. Sulfochloride gewonnen. Zur Umwandlung in die Sulfamide kam wss. NH₃ zur Anwendung. Die an einer Verb. erprobte Umsetzung mit (NH₄)₂CO₃ führte zu [Bis-*p*-Alkoxybenzolsulfon]-imid (vgl. HUNTRESS u. CARTEN, J. Amer. chem. Soc. 62. [1940.] 511), welches bei nachfolgender Behandlung mit wss. NH₃ gleichfalls in das Sulfamid überging. Die Chlorierung der Sulfamidgruppe erfolgte bei den einfacheren Homologen durch Einw. von NaOCl in verd. NaOH, wobei die Na-Salze isoliert wurden. Die an den höheren Homologen mit Chlorkalk in Eisessig durchgeführte Chlorierung ergab zunächst die Sulfondichloramide, die mit verd. NaOH in die Na-Salze der Sulfonylchloramide umgewandelt wurden. Die chlorierten, von Chloramin B abgeleiteten Verb. zeigen dessen Eigenschaften. Mit zunehmender Länge des Alkoxyrestes sinkt die Löslichkeit in W. zugunsten einer größeren Aufnahmefähigkeit in organ. Lösungsmitteln.

Versuche: Darst. der *p*-Alkoxybenzolsulfonamide: Sulfurierung der entsprechenden Phenolalkyläther mit konz. H₂SO₄, Aufnehmen der Sulfonsäure in CCl₄ u. Fällung mit PAe., Bldg. des K-Salzes mit alkoh. KOH, Überführung in die Sulfochloride durch Behandeln der getrockneten Salze mit PCl₅ durch Erwärmen auf dem Wasserbad u. Gießen auf Eis. Daraus mit wss. NH₃ die Sulfamide. Umfallen aus verd. Alkohol. *p*-*n*-Butyloxybenzolsulfonamid, C₁₀H₁₅O₃NS, Nadeln, F. 108°. — *p*-*n*-Amyloxybenzolsulfonamid, C₁₁H₁₇O₃NS, Nadeln, F. 96°. — *p*-*n*-Hexyloxybenzolsulfonamid, C₁₂H₁₉O₃NS, kurze Nadeln, F. 100°. — *Na*-Salz, perlfarbene Blättchen, F. 265—270° (Zers.; aus Wasser). — *p*-*n*-Heptyloxybenzolsulfonamid, C₁₃H₂₁O₃NS, Nadeln, F. 99°. — *p*-*n*-Oxyloxybenzolsulfonamid, C₁₄H₂₃O₃NS, Blättchen, F. 104°. — *p*-*n*-Decyloxybenzolsulfonamid, C₁₅H₂₇O₃NS, abgeflachte Nadeln, F. 107°. — *p*-*n*-Dodecyloxybenzolsulfonamid, C₁₈H₂₉O₃NS, kurze, abgeflachte Nadeln, F. 109°. — *p*-*n*-Hexadecyloxybenzolsulfonamid, C₂₂H₃₉O₃NS, F. 111°. *Na*-Salz, F. 310° (Zers.). — Bis-[*p*-*n*-hexadecyloxybenzolsulfon]-imid, C₄₄H₇₅O₆NS₂, F. 89—92° (Eisessig), beim Behandeln des Sulfochlorids mit (NH₄)₂CO₃ in Chloroform. Überführung in das Sulfonamid durch Erwärmen in wss. NH₃ + Methanol. — Chlorierung der *p*-Alkoxybenzolsulfonamide: Durch Auflösen in 10%ig. wss. NaOH u. Zusatz von 2n NaOCl. Umkristallisieren aus Wasser. Bei sämtlichen FF. Zersetzung. — *Na*-*p*-*n*-Butyloxybenzolsulfonchloramid, C₁₀H₁₃·O₃NCISNa·2 H₂O, Nadeln, F. 162°. — *Na*-*p*-*n*-Amyloxybenzolsulfonchloramid, C₁₁H₁₅·O₃NCISNa·H₂O, Blättchen, F. 158°. — *Na*-*p*-*n*-Hexyloxybenzolsulfonchloramid, C₁₂H₁₇·O₃NCISNa·H₂O, Nadeln, F. 160°. — *Na*-*p*-*n*-Heptyloxybenzolsulfonchloramid, C₁₃H₁₉·O₃·NCISNa, Nadeln, F. 156°. — *Na*-*p*-*n*-Oxyloxybenzolsulfonchloramid, C₁₄H₂₁O₃NCISNa, Nadeln, F. 162°. — *Na*-*p*-*n*-Decyloxybenzolsulfonchloramid, C₁₅H₂₅O₃NCISNa·H₂O, F. 152°. — Bei den höheren Homologen Chlorierung in Eisessig durch zweimalige Behandlung mit Chlorkalklösung. Umwandlung der als Zwischenprod. entstehenden Sulfonyldichloramide in die Na-Sulfonylchloramide beim Erwärmen mit 10%ig. wss. NaOH. Umkristallisieren aus Dioxan. *p*-*n*-Dodecyloxybenzolsulfonchloramid, C₁₈H₂₉O₃NCISNa, Nadeln in Büscheln, F. 47°. — *Na*-*p*-*n*-Dodecyloxybenzolsulfonchloramid, C₁₈H₂₉O₃NCISNa, F. 145° (Zers.). — *p*-*n*-Hexadecyloxybenzolsulfonchloramid, C₂₂H₃₇O₃NCISNa, Nadeln, F. 63 bis 64°. — *Na*-*p*-*n*-Hexadecyloxybenzolsulfonchloramid, C₂₂H₃₇O₃NCISNa, F. 215° (Zers.). (J. chem. Soc. [London] 1946. 865—66. Okt. Porton, near Salisbury. Chemical Defence Experimental Station.) ZOPFF. 1090

Reynold C. Fuson und Stanley B. Speck, *Ester der Mesitoesäure. Mesitoisäure-* [2-mesityl-4-methylphenylester], C₂₇H₂₈O₃, F. 135—136° (A.), aus 2-Mesityl-4-methylphenol + Mesitylchlorid durch Erwärmen, Ausäthern, Waschen u. Abdampfen; 32% (Ausbeute). — *Mesitoesäurephenylester*, C₁₆H₁₆O₂, F. 37—38° (korr.), Nadeln; 83%. — *Mesitoesäure-β-naphthylester*, C₂₀H₁₄O₂, F. 112—113° (korr.), Nadeln aus A.; 96%. (J. Amer. chem. Soc. 67. 501—02. März 1945. Urbana, Ill., Univ., Dep. of Chem.)

LEHWALD. 1210

G. V. Jadhav und Mahomed Aslam, *Einige Arylester von o-, m- und p-Kresolsäuren und von 5-Bromnaphthoesäure-(2)*. Vff. stellen durch 4—5std. Rk. von entsprechendem Phenol, Carbonsäure u. POCl₃ nachst. Ester dar: *2-Oxy-3-methylbenzoesäure-[m-nitrophenylester]*, C₁₄H₁₁O₅N, F. 86—87°. — *β-Naphthylester*, C₁₈H₁₄O₃, F. 77—78°. — *2-Oxy-4-methylbenzoesäure-[m-nitrophenylester]*, C₁₄H₁₁O₅N, F. 114—115°. — *p-Nitrophenylester*, C₁₄H₁₁O₅N, F. 127—128°. — *β-Naphthylester*, C₁₈H₁₄O₃, F. 119—120°. — *6-Oxy-3-methylbenzoesäure-[m-Nitrophenylester]*, C₁₄H₁₁O₅N, F. 110—111°. — Desgleichen nachst. Ester der *5-Bromnaphthoesäure-(2)*: *Phenyl-*, C₁₇H₁₁O₂Br, F. 126—127°. — *o-Kresyl-*, C₁₈H₁₃O₂Br, F. 99—100°. — *p-Kresyl-*, C₁₈H₁₃O₂Br, F. 128—129°. — *o-Nitrophenyl-*, C₁₇H₁₀O₄NBr, F. 167—168°. — *m-Nitrophenyl-*, C₁₇H₁₀O₄NBr, F. 172—173°. — *p-Nitrophenyl-*, C₁₇H₁₀O₄NBr, F. 200—201°. — *4-Bromphenyl-*, C₁₇H₁₀O₂Br₂, F. 143—144°. — *4-Brom-m-kresyl-*, C₁₈H₁₂O₂Br₂, F. 147—148°. — *4-Brom-o-kresyl-*, C₁₈H₁₂O₂Br₂, F. 136—137°. — Kresyl- u. Phenylester der letzten Säure sind sehr leicht verseifbar. (J. Univ. Bombay [N. S.] 15. Nr. 3. Sect. A. 21—22. Nov. 1946. Bombay, Royal Inst. of Sci., Organ. Chem. Dep.; Andheri, Ismail Yusuf Coll.)

LEHWALD. 1250

Norman C. Bergstrom und A. E. Martell, *Carbomethoxyderivate aromatischer Amine*. Zur Identifizierung fl. aromat. Amine durch Darst. krist. Derivv. wurden einige Amine durch Schütteln mit überschüssigem Benzylchlorocarbonat in Ggw. von 10% überschüssiger NaOH in die entsprechenden Carbamate verwandelt, die jedoch infolge ihrer niedrigen FF. ungeeignet für Identifizierungen sind. — *Benzylcarbamate: N-Phenyl*, F. 77°. — *N-[p-Tolyl]*, F. 83°. — *N-[o-Tolyl]*, F. 83,5°. — *N-[p-Methoxyphenyl]*, F. 98°. — *N-[m-Bromphenyl]*, F. 58°. (J. Amer. chem. Soc. 67. 494—95. März 1945. Worcester, Mass., Polytechn. Inst., Dep. of Chem.)

LEHWALD. 1280

Jun-ichi Nishimura, *Über Reaktionen zur Darstellung aromatisch substituierter Thio-carbaminsäurealkylester*. I. Mitt. Bei der Rk. von Monoaryl- bzw. symm. Diarylthioharnstoff mit Alkoholen in Ggw. von HCl oder H₃PO₄ entstehen aromatisch substituierte Thio-carbaminsäurealkylester.

Versuche: Nachst. Ester R—NH—CS—OR' wurden durch 20—40std. Kochen der entsprechenden Monoaryl- oder symm. Diarylthioharnstoffe in den entsprechenden Alkoholen bei Ggw. von — wenn nicht anders angegeben — 38%ig. HCl dargestellt: R = Phenyl, R' = Methyl, F. 97°, 18 Std.; 82% (Ausbeute). — R = Phenyl, R' = Äthyl, F. 69—70°, 26 Std.; 93%; in 90%ig. H₃PO₄ 20 Std.; 55%; in CH₃COOH, 20 Std.; 68%. — R = Phenyl, R' = Isopropyl, F. 81°, 50 Std.; 88%. — R = 3-Methylphenyl, R' = Äthyl, F. 71°, 24 Std.; 80%. — R = p-Tolyl, R' = Äthyl, F. 85°, 48 Std.; 90%. — R = α-Naphthyl, R' = Äthyl, F. 105°, 20 Std.; 47%. — R = β-Naphthyl, R' = Äthyl, F. 97°, 20 Std.; 85%; in CH₃COOH, 28 Std.; 57%. — R = p-Chlorphenyl, R' = Äthyl, F. 103°, 20 Std.; 97%. — R = p-Iodphenyl, R' = Äthyl, F. 96°, 5 Std.; 68%. — R = m-Iodphenyl, R' = Äthyl, F. 108°, 13 Std.; 98%. — R = p-Oxyphenyl, R' = Äthyl, F. 94°, 20 Std.; 40%. (Sci. Pap. Inst. phys. chem. Res. [Tokyo] 40. Nr. 1118. 181—87. Dez. 1942 [Orig.: engl.]

LEHWALD. 1280

W. T. Sumerford und D. N. Dalton, *Einige Derivate von Chloral mit aromatischen Aminen*. 1/10 Mol einer aromat. NH₂-Verb. (auch als Salz) wurde in 1/10 Mol Eisessig mit einer Lsg. von 1/10 Mol Chloralhydrat (III) in 100 cm³ W., die 1/10 Mol Na-Acetat enthielt, ca. 72 Std. geschüttelt u. das krist. Reaktionsprod. jeweils isoliert. — Dabei entstanden entweder Kondensationsprod. (I) der allg. Formel CCl₃·CH(NHAr)₂ oder Additionsverb. (II) der Formel CCl₃·CHOH·NHAr, doch in keinem Falle SCHIFFSCHE Basen. — *Verbb. I*: aus III u. o-Aminopropiophenon (C₂₀H₂₁O₂N₂Cl₃, F. 160°); aus p-Aminobenzoesäureäthylester (C₂₀H₂₁O₄N₂Cl₃, F. 91,5°); aus p-Aminobenzoesäuremethylester (C₁₈H₁₇O₄N₂Cl₃, F. 104°); β-Naphthylamin (C₂₂H₁₇N₂Cl₃, F. 116—118°); m-Toluidin (C₁₈H₁₇N₂Cl₃, F. 103,5°); o-Chloranilin (C₁₄H₁₁N₂Cl₃, F. 104°); p-Phenetidin (C₁₈H₂₁O₂N₂Cl₃, F. 91°); Benzamid (C₁₆H₁₃O₂N₂Cl₃, F. 116°). — *Verbb. II*: aus III u. Anthranilsäuremethylester (C₁₀H₁₀O₃NCl₃, F. 105°); 3-Oxy-4-aminobenzoesäuremethylester (C₁₀H₉O₄NCl₃, F. 155°); p-Aminoacetophenon (C₁₀H₁₀O₂NCl₃, F. 104,5°). — Erhitzt man die Verb. II auf 75°, so entstehen Verb. I. — Die Prodd. werden *pharmakolog.* geprüft. (J. org. Chemistry 9. 81—84. Jan. 1944. Athens, Ga., Univ. of Georgia, School of Pharmacy.)

DONLE. 1310

W. E. Hanby und William A. Waters, *Eine Methode zur Synthese tertiärer aromatischer Arsine*. (Vgl. auch J. chem. Soc. [London] 1939, 867.) Die Rk. zwischen Aryldiazoniumchloriden u. As kann günstiger gestaltet werden, wenn As erst während der Rk aus AsCl_3 mit Zn gebildet wird. Aus Zinkbenzoldiazoniumchlorid $[(\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_2)_2\text{ZnCl}_2]$ u. AsCl_3 in Aceton entstand so in einstufiger Rk. *Triphenylarsin* (I) zu 65%. Optimale Ausbeuten entstehen bei Einhaltung der durch $3 \text{C}_6\text{H}_5\text{N}_2\text{Cl} + \text{AsCl}_3 + 3 \text{Zn} = (\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{As} + 3 \text{N}_2 + 3 \text{ZnCl}_2$ ausgedrückten Mengenverhältnisse. Bei Verwendung größerer AsCl_3 -Mengen bildet sich neben I *Diphenylchlorarsin* u. *Phenylchlorarsin*. Diese beiden Verb. können durch Benzoldiazoniumchlorid u. Zn in I übergeführt werden. In dieser Weise können auch gemischte tert. Arsine dargestellt werden; als Beispiel wird die Bldg. von *Diphenyl-β-chlorvinylarsin* aus β-Chlorvinylchlorarsin (Lewist-I) angeführt. Die Diazosynth. tert. Arsine unterliegt nicht den Beschränkungen der bisher üblichen Methoden mit Na oder mit GRIGNARD-Verb., wie die Darst. von *Tri-p-chlorphenylarsin* aus p-Chloranilin zeigt. Für Zn kann, weniger günstig, Fe-Feile verwendet werden, für Aceton Äthylacetat; in A. verläuft die Rk. nicht.

Versuche: *Triphenylarsin* (I), aus 300 g Anilin durch Diazotierung in ca. 25 bis 30%ig. HCl mit 250 g NaNO_2 u. Zufügen von 280 g ZnCl_2 in verd. HCl bei 0°; aus 600 g des entstandenen u. mit Aceton scharf getrockneten Zn-Komplexes [II; 90% (Ausbeute); bei Ggw. von Feuchtigkeit tritt später Phenolbldg. u. Harz bldg. ein] nach Verühren mit trockenem Aceton u. 180 g AsCl_3 durch Zufügen von 220 g Zn-Staub während 2 Std. bei 0–5°, kurzes Kochen oder 15std. Stehen, Filtrieren, Eindampfen (Acetonreste werden durch Wasserdampf entfernt) u. Aufnehmen des Öles in verd. HCl, Klumpen; 300 g mit einer Reinheit von 68%; Reinigung erfolgt durch Schm. unter CH_3OH . — *Tri-p-chlorphenylarsin*, $\text{C}_{18}\text{H}_{12}\text{Cl}_3\text{As}$, F. 75°, analog aus 20 g p-Chloranilin, 9 g AsCl_3 u. 10 g Zn-Staub, Nadeln aus PÄe.; 4 g. *Mercurichlorid*, $(\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl})_2\text{AsHgCl}_2$, F. 235°, Nadeln aus Aceton. — *Diphenyl-β-chlorvinylarsin*, $\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{ClAs}$, Kp_{-2} 161°, analog aus 1 Mol Lewist-I, 2 Mol II u. Zn bei 0° u. Rektifikation; zers. sich bei Kochen in NaOH zu Aceton u. Diphenylarsenoxyd. (J. chem. Soc. [London] 1946, 1029–31. Nov. Chem. Def. Res. Dep., Ministry of Supply.) LEHWALD, 1380

T. F. West, *Einige Derivate von Eugenol und cis- und trans-Isoeugenol*. Äther von *Eugenol* (I) und *Isoeugenol* wurden synthetisiert wegen der tox. Wrkg. ähnlicher Verb. auf Hausfliegen. Deriv. von cis-Isoeugenol waren ebenso giftig wie die von I, während trans-Isoeugenol-Verb. schwächer (weniger lipoidlös.), aber manchmal länger wirkten. — Aus Alkylhalogeniden u. dem K-Salz des Phenols wurden in wss. A. oder W. folgende *Isoeugenole* hergestellt: *Allyl-cis-*, $\text{C}_{13}\text{H}_{16}\text{O}_2$, Kp_{1-2} 124–126°, n_D^{20} 1,5553. — *Allyl-trans-*, Kp_{1-2} 130–132°, n_D^{20} 1,5670. — *n-Propyl-cis-*, $\text{C}_{13}\text{H}_{18}\text{O}_2$, Kp_{1-2} 117–118°, n_D^{20} 1,5440. — *n-Propyl-trans-*, F. 50–51°, Kp_{1-2} 122–124°. — *Isopropyl-cis-*, Kp_{1-2} 112 bis 113°, n_D^{20} 1,5424. — *Isopropyl-trans-*, Kp_{1-2} 117–118°, n_D^{20} 1,5485. — *n-Butyl-cis-*, $\text{C}_{14}\text{H}_{20}\text{O}_2$, Kp_{1-2} 125–126°, n_D^{20} 1,5373. — *n-Butyl-trans-*, F. 26–28°, Kp_{1-2} 130 bis 131°. — *n-Amyl-cis-*, $\text{C}_{15}\text{H}_{22}\text{O}_2$, Kp_{1-2} 135–140°, n_D^{20} 1,5336. — *n-Amyl-trans-*, Kp_{1-2} 152–155°, n_D^{20} 1,5404. — *Glykol-cis-* (II), $\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{O}_3$, Kp_{1-2} 161–163°, n_D^{20} 1,5654. — *Glykol-trans-* (III), F. 91–92°. — *Benzyl-cis-*, $\text{C}_{17}\text{H}_{18}\text{O}_2$, F. 32–34°. — *Benzyl-trans-*, F. 59–60° (aus Alkohol). — Ferner folgende *Eugenole*: *Allyl-*, Kp_{1-2} 142–143°, n_D^{20} 1,5345. — *Glykol-* (IV), F. 33–34°, Kp_{1-2} 146–147°, n_D^{20} 1,5435. — *Benzyl-*, F. 30–31° (aus CH_3OH). — Durch Einw. von SOCl_2 auf IV entstand die ω-Chlorverb., $\text{C}_{12}\text{H}_{15}\text{O}_2\text{Cl}$, Kp_{-2} 137–142°, n_D^{20} 1,5410. Es gelang nicht, dieselbe Rk. mit II oder III durchzuführen. (J. chem. Soc. [London] 1945, 490. Aug. London, Stafford Allen and Sons Ltd.) LEHMSTEDT, 1460

L. Chas. Raiford und Donald E. Fox, *Kondensation von Vanillinsubstitutionsprodukten mit Nitromethan*. Vff. kondensieren eine Anzahl substituierter Vanillinderiv. mit CH_3NO_2 in Eisessig bei Ggw. von NH_4 -Acetat zu den entsprechenden *Nitrostyrolen*. Bei der Bromierung dieser Verb. tritt das Br zunächst in die Seitenkette ein u. anschließend in $\text{C}_{(5)}$. Oxydation mit KMnO_4 führt zunächst zur Abspaltung von HBr aus der Seitenkette u. dann zur Spaltung der Äthylenbindung zum entsprechenden *Aldehyd*. Demgegenüber führt die Oxydation des Kondensationsprod. von Veratrumaldehyd mit CH_3NO_2 zur Bldg. der entsprechenden *Säure*. Vff. glauben hiermit eine oxydationshemmende Wrkg. der p-Oxygruppe bewiesen zu haben.

Versuche: *3,4-Dimethoxy-β-nitrostyrol*, $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{O}_4\text{N}$, gelbe Prismen aus verd. Essigsäure, F. 140–141°, durch 2std. Kochen von Veratrumaldehyd, CH_3NO_2 u. NH_4 -Acetat in Eisessig; 85% (Ausbeute). — Nachst. *Deriv.* von β-Nitro-3-methoxy-4-oxystyrol analog vorst. Verbindung. *2-Brom-*, $\text{C}_9\text{H}_8\text{O}_4\text{NBr}$, gelbe Nadeln aus A., F. 134–135°; 67%. *5-Brom-*, $\text{C}_9\text{H}_8\text{O}_4\text{NBr}$, rote Nadeln aus absol. A., F. 190–191°; 50%. *6-Brom-*, $\text{C}_9\text{H}_8\text{O}_4\text{NBr}$, gelbe Nadeln, F. 168–169°; 64%. *5,6-Dibrom-*, $\text{C}_9\text{H}_7\text{O}_4\text{NBr}_2$, gelbe Nadeln, F. 166–167°. *2-Nitro-*, $\text{C}_9\text{H}_8\text{O}_6\text{N}_2$, gelbe Platten, F. 188–189°; 65%. *5-Nitro-*, $\text{C}_9\text{H}_8\text{O}_6\text{N}_2$,

gelbe Nadeln, F. 183—184°; 73%. 2-Nitro-5-brom-, C₉H₆O₆N₂Br, gelbe Nadeln, F. 169 bis 170°. — α -[3-Methoxy-4-oxo-5-bromphenyl]- α , β -dibrom- β -nitroäthan, C₉H₆O₄NBr₃, F. 127°, gelbe Nadeln aus CS₂. a) durch Zufügen von doppeltäquivalenter Menge Br₂ zu einer Suspension von Vanillinnitromethan in Chlf. unter Rühren bis zur Lsg. u. 12std. Stehen; 100%. b) Durch Bromieren der CS₂-Lsg. von vorst. 5-Bromderiv.; 87%. — α -[3-Methoxy-4-oxo-5,6-dibromphenyl]- α , β -dibrom- β -nitroäthan, C₉H₆O₄NBr₄, gelbes Granulat, F. 126—127° (PAe.), analog vorst. Verb.; 80%. — α -[3,4-Dimethoxyphenyl]- α , β -dibrom- β -nitroäthan, C₁₀H₁₁O₄NBr₂ · 1/2 CS₂, F. 113—114°, aus Veratralnitromethan analog vorst.; 90%. — α -[3-Methoxy-4-oxo-5-bromphenyl]- β -brom- β -nitroäthylen, C₉H₇O₄NBr₂, F. 166—167°, aus dem entsprechenden vorst. Tribromid durch 1std. Kochen mit Na-Acetat, aus A. gelbe Nadeln. — α -[3-Methoxy-4-oxo-5,6-dibromphenyl]- β -brom- β -nitroäthylen, C₉H₆O₄NBr₃, F. 175—176°, aus der Tetrabromverb. durch 1std. Kochen in A.; 100%. — α -[3,4-Dimethoxyphenyl]- β -brom- β -nitroäthylen, C₁₀H₁₀O₄NBr, F. 119 bis 120°, durch langsames Zufügen von gepulvertem Na-Acetat zu einer alkoh. Lsg. des entsprechenden Dibromids (F. 113—114°) nach Sublimation gelbe Nadeln; 80%; wird durch KMnO₄ in Acetonlsg. zu Veratrum säure oxydiert. (J. org. Chemistry 9. 170—74. März 1944. Iowa, State Coll., Labor of Org. Chem.) LEHWALD. 1470

Wilson Baker, R. Banks, Donald R. Lyon and Frederick G. Mann, Die Reaktion von Natrium mit o-Xyloldibromid. Die Rk. von o-Xyloldibromid mit Na in Dioxan führt zu *symm. Dibenzcyclooctadien* (I) (nachgewiesen durch kristallograph. u. Infrarotunters.), α , β -Di-o-tolyläthan (III) u. *symm. Tribenzcyclooctatrien* (II). In äther. Lsg. bei Ggw. von wenig Essigester entsteht neben II u. III wahrscheinlich 3,4; 7,8-Dibenzo α -(I)-cyclononadien-(3,7), während in rein äther. Lsg. ein stabiles nichtkristallines Pulver entsteht, das die Zus. vorst. Verb. aufweist, jedoch ein 8—9mal so großes Mol.-Gew. hat. Vff. diskutieren eingehend die räumliche Struktur von I u. II u. kommen auf Grund der kristallograph. Messungen zu dem Schluß, daß I lediglich in einer Sesselform vorliegt, während sich über II noch keine definitiven Aussagen machen lassen.

Versuche: *Symm.-Dibenzcyclooctadien* (I), C₁₆H₁₆, F. 108,5°, durch Zufügen von o-Xyloldibromid in trockenem Dioxan zu gepulvertem Na, 15—20std. Erhitzen auf dem Wasserbad, Zufügen von A. u. dann W., Extrahieren des cremefarbenen Nd. mit Bzl., Abdampfen u. Dampfdest., hexagonale Platten. — α , β -Di-o-tolyläthan (III), C₁₆H₁₈, F. 57 bis 59°, aus vorst. Mutterlauge. — *Symm.-Tribenzcyclooctatrien* (II), C₂₄H₂₄, F. 177 bis 179° (bei 160° erweichend), aus dem Dampfdestillationsrückstand durch 12std. Kochen mit A. u. Filtrieren. — Bei Durchführung der Rk. von o-Xyloldibromid mit Na in Ae. in Ggw. von wenig Essigester wurden erhalten: III mit F. 65—66°, 3,4; 7,8-Dibenzo α -(I)-cyclononadien-(3,7), (C₁₅H₁₆O, F. 97,5—98,5° (A.), Kristalle; bleibt beim Sieden mit Acetonanhydrid unverändert), II mit F. 184,5° u. eine amorphe Verb. (C₁₆H₁₆O)₈₋₉, ohne definitiven F.; sehr stabil. — 2,3-Dimethyl-9,10-dihydroanthracen, C₁₅H₁₆, F. 122°, Platten aus A., aus 2,3-Dimethylanthracen u. 2%ig. Na-Amalgam unter Zufügen einiger Tropfen Acetanhydrid u. Zers. mit Wasser. — 2,3',4'-Trimethylbenzophenon, C₁₆H₁₆O, F. 55—58°, aus 20 g o-Tolylchlorid u. AlCl₃, durch 6std. Erhitzen auf dem Wasserbad, Ausäthern u. Dest.; 11 g. — 2,3',4'-Trimethyldiphenylmethan, C₁₆H₁₈, Kp.₂₁ 173°, durch 24std. Kochen von 5 g vorst. Verb. in konz. HCl mit Zn-Amalgam u. Ausäthern; 4 g. (J. chem. Soc. [London] 1945. 27—30. Jan./April. Oxford, Univ., Dyson Perkins Labor., Cambridge, Univ., Chem. Labor.) LEHWALD. 1810

Mousseron, Über die Aminierung einiger alicyclischer Ketone. Nach HARLAY (C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 213. [1941.] 304) kann eine Anzahl Ketone durch akt. Ni (aus einer ammoniakal. NiSO₄-Lsg. durch Zn verdrängt) zu Aminen red. werden. — 3-Methylcyclohexanon (I) liefert danach mit 60% Ausbeute 3-Methylcyclohexylamin (II), das zu 85% in der trans-, zu 15% in cis-Form vorliegt. Letzteres wird als Benzoat abgetrennt, während die trans-Form als saures Tartrat isoliert wird. — 2-Methylcyclohexanon gibt 2-Methylcyclohexylamin mit 35% Ausbeute. — Cyclohexandion-(1,2) führt zu Oktahydrophenazin, F. 106—107°. Daneben entstehen nur Spuren Cyclohexandiamin-(1,2). — Wird NiSO₄ durch PtCl₂ ersetzt, dann wird aus I nur eine geringe Menge II (fast ausschließlich in der trans-Form) erhalten. (Bull. Soc. chim. France, Mém. [5] 12. 70. Jan./März 1945.) ROTTER. 2110

Roger Pajeau, Kondensation von Cyclohexanol mit halogenierten Benzolderivaten in Gegenwart von Schwefelsäure. Durch Umsetzung von halogenierten Benzolderiv. mit Cyclohexanol in Ggw. von konz. H₂SO₄ (bzw. Oleum) oder mit Cyclohexen in Ggw. von AlCl₃ gelingt die Einführung des Cyclohexylrestes in den Benzolkern. Es werden dargestellt mit Ausbeuten bis zu 30% aus Chlor-, Brom-, Jodbenzol das p-Chlor- (bzw. Brom u. Jod-)cyclohexylbenzol (I, II, III), aus o-Chlortoluol das 4-Chlor-3-methyl-1-cyclohexylbenzol (IV, Kp.₁₄ 150°, D.¹⁹ 1,058, n_D²² 1,5408), aus p-Chlortoluol das 4-Chlor-1-methyl-3-cyclohexylbenzol (V, Kp.₁₄ 149°, D.²² 1,054, n_D²² 1,5406). In III u. IV wird mit Chrom-

säure der Cyclohexylrest zur entsprechenden Benzoesäure oxydiert, in V die Methylgruppe. Von I—V werden außerdem die RAMAN-Spektren mit geschätzten Intensitäten mitgeteilt. (C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 215. 578—80. Dez. 1942.) GOUBEAU. 2210

Ng. Ph. Buu-Hoi und Jean Lecocq, Seitenkettenbromierung einiger Alkyl-naphthaline mit N-Bromsuccinimid. Durch N-Bromsuccinimid (I) läßt sich leicht Br in die Seitenkette von Methyl-naphthalinen einführen. 1-Äthyl-naphthalin (II) gibt bei dieser Rk. 1-Vinyl-naphthalin (III). Es werden Verff. zur Darst. von 1.2.7-Trimethylnaphthalin (Sapotalen) (IV) u. anderen Derivv. des 2.6- u. 2.7-Dimethylnaphthalins (V u. VI) angegeben.

Versuche: 1-Brommethyl-naphthalin, F. 56°, Kp.₁₀ 175°, 12,5 g I, 10 g 1-Methyl-naphthalin u. 65 g CCl₄ wurden auf dem Wasserbad unter Rückfluß erhitzt; nach 16std. Kochen u. anschließender Eiskühlung wurde Succinimid abgesaugt. Die Reste entfernte man aus dem Filtrat mit eiskalter verd. NaOH. Nach Fraktionierung gelbes Öl, erstarrte bald, Prismen aus Ligroin (Kp. 60—80°); 9 g (Ausbeute). — 1-Vinyl-naphthalin, Kp.₁₅ 125 bis 135°, 11 g II in 50 g CCl₄ wurden wie oben mit 9,5 g I behandelt. Das Rohprod. schüttelte man mit heißer konz. K₂CO₃-Lsg., fast farbloses Öl; 6 g. — 11 g I, 10 g V u. 95 g CCl₄ gaben 7,5 g 2-Methyl-6-brommethyl-naphthalin (VII), C₁₂H₁₁Br, Nadeln aus Ligroin, F. 90° (Zers.), Kp.₁₄ 195—200°. — 5 g VII wurden mit einer Lsg. von 2,5 g KCN in 25 cm³ wss. A. 2 Std. unter Rückfluß erhitzt, mit W. verd. u. mit Ae. aufgearbeitet: 4 g 2-Methyl-6-naphthylacetonitril, C₁₃H₁₁N, F. 111°, Kp.₁₀ 205°, Nadeln aus Alkohol. — Durch Verseifung mit alkoh. KOH entstand die Säure C₁₃H₁₂O₂, Tafeln aus wss. A., F. 168°. — Aus dem Säurechlorid erhielt man mit wss. NH₃ das Amid, C₁₃H₁₃ON, gelbliche Nadeln aus Bzl., F. 185° (Zers.). — VI wurde ebenso wie V bromiert zu 2-Methyl-7-brommethyl-naphthalin (VIII), C₁₂H₁₁Br, Nadeln aus Ligroin, F. 100° (Zers.), Kp.₁₅ 200°, stark tränen- u. haut-reizend. — Aus 3 g VIII u. 2 g KCN in wss. A. erhielt man (wie bei VII) 2,8 g 2-Methyl-7-naphthylacetonitril, C₁₃H₁₁N, Kp.₁₀ 200°, Prismen aus A., F. 92°. — Hieraus die Säure, C₁₃H₁₂O₂, Tafeln aus verd. A., F. 166°. — Amid, C₁₃H₁₃ON, gelbliche Nadeln aus Bzl.-A., F. 205°. — Aus 10 g VI wurden mit 10 g Br in CS₂ bei Zimmertemp. fast 100% 1-Brom-2,7-dimethylnaphthalin (IX) erhalten, Kp.₁₀ 170°, F. 52° (aus Ligroin). Pikrat, C₁₂H₁₁Br · C₆H₃O₇N₃, F. 112°, aus A. hellgelbe Nadeln. — Eine Lsg. aus 1,3 g Mg, 2 g C₂H₅Br u. 13 g IX in Ae. wurde nach 12std. Kochen mit überschüssigem (CH₃)₂SO₄ vermischt u. noch 2 Std. gekocht. Nach Zers. mit eiskalter verd. HCl wurde die äther. Schicht mit 10%ig. NaOH ausgeschüttelt (Lsg. A) u. dann aufgearbeitet: 2 g 1.2.7-Trimethylnaphthalin, Kp.₁₀ 150—155°. Pikrat orangehell, F. 128°. A gab nach Ansäuern u. Ausziehen mit Chlf. 0,2 g 2,7-Dimethyl-1-naphthol, F. 95°, aus W. strohfarbige Nadeln, Pikrat, C₁₂H₁₂O · C₆H₃O₇N₃, F. 147°, aus A. rote Nadeln. — Ein eiskaltes Gemisch von 6 g VI, 3 g Acetylchlorid u. 50 cm³ CS₂ wurde langsam mit 8 g AlCl₃-Pulver versetzt. Der mit W. zers. grünlichgelbe Nd. gab 5 g 1-Acetyl-2,7-dimethylnaphthalin, C₁₂H₁₄O, blaßgelbe betwellige Fl., Kp.₁₅ 190—91°, n_D^{22,5} 1,6050. — 2 g dieser Verd. wurden mit 1,4 g Isatin, einer Lsg. von 1,1 g NaOH in 2 cm³ W. u. 10 cm³ A. 12 Std. gekocht, verd. u. ausgeäthert. Essigsäure fällte 1 g 2-[2,7-Dimethyl-1-naphthyl]-cinchoninsäure, C₂₂H₁₇O₂N, fast farblose Nadeln aus Essigsäure, F. 305° (Zers.). Durch Decarboxylierung entstand das entsprechende Chinolin; dessen Pikrat, C₂₁H₁₇N · C₆H₃O₇N₃, F. 245—247°, gelbe Nadelchen aus Nitrobenzol. (J. chem. Soc. [London] 1946. 830—32. Sept. Paris, Ecole Polytechn.) LEHMSTEDT. 2700

Harold Burton, Die Chlorierung von β-Naphthol und 2-Oxynaphthalincarbonsäure-(3)-äthylester in Gegenwart von Natriumacetat. 4-Chlor-β-naphthol und seine Derivate. 1.1-Dichlor-2-oxo-1.2-dihydronaphthalin (Ia), das bei der Chlorierung von β-Naphthol in Ggw. von Essigsäure u. Na-Acetat entsteht (vgl. FRIES u. SCHIMMELSCHMIDT, Liebigs Ann. Chem. 484. [1930.] 295), wird von HCl in Essigsäure in 1.4-Dichlor-β-Naphthol (II) umgelagert. II wird durch Red. mit SnCl₂ in HCl-Essigsäure bei 100° unter Druck in 4-Chlor-β-naphthol (III) übergeführt. Aus II entsteht mit Na₂SO₃ in wss. A. 4-Chlor-β-naphthol-sulfonsäure-(1) (IV). Durch Abspaltung der SO₃H-Gruppe entsteht aus IV III. Aus III wird 4-Chlor-2-oxo-1-naphthaldehyd nach REIMER-TIEMANN, nicht dagegen mit N-Methylformanilid u. POCl₃ erhalten. Chlorierung von β-Naphtholcarbonylsäure-(3) unter den der Darst. von Ia analogen Bedingungen liefert eine unbeständige β-Ketosäure, β-Naphtholcarbonylsäure-(3)-äthylester dagegen den stabilen 1.1-Dichlor-2-oxo-1.2-dihydronaphthalin-carbonsäure-(3)-äthylester (Ib), der sich mit Essigsäure-HCl nicht glatt umlagert. Mit alkoh. HCl entstehen aus Ib 20% 1-Chlor-β-naphtholcarbonylsäure-(3)-äthylester (IX), 4% [1.4-(?)]-Dichlor-β-naphtholcarbonylsäure u. viel amorphes Produkt. — β-Naphtholcarbonylsäure-(3)-äthylester oder Ib ergeben bei weiterer Chlorierung 1.1.3.4-Tetrachlor-2-oxo-1.2.3.4-tetrahydronaphthalin-carbonsäure-(3)-äthylester (V). Red. von V liefert als einziges isolierbares Prod. IX. — Der Reaktionsmechanismus wird diskutiert.

Versuche: 1.1-Dichlor-2-oxo-1.2-dihydronaphthalin (Ia), F. 48—50°, durch 2std Einleiten von Cl₂ in eine Lsg. von β-Naphthol u. Na-Acetat in Eisessig bei 0° oder in geringer Ausbeute durch 1std. Kochen mit SO₂Cl₂ in CCl₄, aus PAe. (Kp. 40—60°) Prismen. — 1.4-Dichlor-β-naphthol (II), F. 122—123°, aus Ia durch 2—3 Min. Schütteln mit gesätt. Lsg. von HCl in Eisessig u. 30 Min. Einleiten von trockenem HCl in die Lsg bei 0°, aus PAe. (Kp. 80—100°) Kristalle. — 4-Chlor-β-naphtholsulfonsäure-(I) (IV), C₁₀H₇O₄ClS · 0,5 H₂O, durch 72std. Kochen einer Mischung von Na₂SO₃, W., A. u. II, aus W. farblose Platten, die bei 200° sintern u. unterhalb 260° nicht schmelzen. — 4-Chlor-β-naphthol (III), F. 102—103°, aus IV durch 20 Min. Kochen mit verd. H₂SO₄. Aus Leichtbenzin (Kp. 80—100°) Nadeln. III, F. 103—104°, auch aus II durch 8std. Erhitzen mit SnCl₂ · 2 H₂O in einer mit HCl gesätt. Eisessiglg. unter Druck auf 100°, aus Leichtbenzin fast farblose Nadeln. Acetat, C₁₂H₉O₂Cl, F. 58—59°, aus Leichtbenzin (Kp. 40 bis 60°) farblose Platten. — Benzol, C₁₇H₁₁O₂Cl, F. 83—84°, aus A. farblose Nadeln. — 4-Chlor-β-naphthaldehyd-(I), C₁₁H₇O₂Cl, F. 118—119°, aus III nach REIMER-TREMAN, aus A. farblose Kristalle. — 1.1-Dichlor-2-oxo-1.2-dihydronaphthalincarbonsäure-(3)-äthylester (Ib), C₁₃H₁₀O₃Cl₂, F. 85—86°, aus β-Naphtholcarbonsäure-(3)-äthylester analog Ia, aus PAe. (Kp. 60—80°) farblose Prismen. — 1-Chlor-β-naphtholcarbonsäure-(3)-äthylester (IX), F. 113°, aus Ib durch Rk. mit SO₂ in W.—A. oder durch 14tägiges Stehen mit Eisessig—HCl, Kristalle. Auch durch Sättigung einer Suspension von Ib in absol. A. mit HCl bei 0°. Dichlor-β-naphtholcarbonsäure, C₁₁H₉O₃Cl₂, F. 192—193°, aus W. gelbe Nadeln. — 1.1.3.4-Tetrachlor-2-oxo-1.2.3.4-Tetrahydronaphthalincarbonsäure-(3)-äthylester, (V), C₁₃H₁₀O₃Cl₄, F. 73—74°, aus β-Naphtholcarbonsäure-(3)-äthylester durch 1std. Einleiten von Cl₂ in eine Lsg. von wenig Na-Acetat in Eisessig in der Kälte, aus PAe (Kp. 60—80°) farblose Prismen. (J. chem. Soc. [London] 1945. 280—83. Mai. Leeds Univ.) SCHIEDT. 2700

William S. Johnson, Bildung cyclischer Ketone durch intramolekulare Acylierung Zusammenfassung der Ergebnisse, die bei intramol. Cyclisierungen von Arylfettsäuren (I) bzw. ihren Chloriden, z. B. von γ-Phenylbuttersäure zu Tetralon-(I), erhalten worden sind. Die Tendenz zur Ringbildung ist von der Größe des zu bildenden Ringes abhängig; sie sinkt in der Folge 6- > 5- > 7-Ring > andere Ringe. Substituenten am Arylkern üben bei intramol. Acylierung im allg. den gleichen Einfl. wie bei der intramol. Rk. aus. Diese Einfl. wie auch die von ster. Hinderung werden im einzelnen besprochen, ebenso die Vorzugsrichtungen bei der Ringbildg. mit den verschied. Arylkernen. Eingehend behandelt werden die Methoden der Cyclisierung; die bisher durchgeführten Unterr. sind dabei in Tabellen zusammengefaßt: FRIEDEL-CRAFTS-Rk. des Säurechlorids (Darst. möglichst reiner Verb. aus den I mit PCl₅ bzw. SOCl₂ beschrieben) mit AlCl₃ oder SnCl₄, Ring-schluß durch Behandlung der I mit wasserfreiem HF oder mit konz. H₂SO₄; sowie die seltener angewandten Methoden, die weniger gute Ausbeuten ergeben: Rk. der freien I mit SnCl₄, P₂O₅, POCl₃, Acetanhydrid + Eisessig + ZnCl₂, ZnCl₂ oder Erhitzen der Säuren oder des Säurechlorids unter vermindertem Druck. Beispiele für den Einfl. des Kondensationsmittels, des Reaktionsmediums u. der Reaktionstemp. auf die Cyclisierungsrichtung sind angegeben. — 239 Literaturzitate. (Org. Reactions 2. 114—77. 1944. Univ. of Wisconsin.) KRESZE. 2700

F. Goulden und George A. R. Kon, Die Darstellung von 2-Amino-7-oxyfluoren. 2-Amino-7-oxyfluoren wird in guter Ausbeute durch Nitrieren von 2-Amino-7-fluoren zu 2-Amino-7-nitrofluoren, Diazotieren u. Verkochen u. Red. des gebildeten 7-Amino-2-oxyfluoren mit Hydrazin u. NaOC₂H₅ erhalten.

Versuche: 2-Amino-7-fluoren, aus 2-Nitrofluoren durch Red. nach ECKERT u. LANGECKER (J. prakt. Chem. 226. [1928.] 263). 75% (Ausbeute). — 7-Nitro-2-amino-7-fluoren, aus vorst. Verb. nach ECKERT u. LANGECKER (l. c.); die Isolierung erfolgt als Sulfat, das in heißem W. suspendiert u. mit NaOH zers. wird. — 7-Nitro-2-oxyfluoren, durch Diazotieren von vorst. Verb. u. Verkochen; 72—80%. — 7-Amino-2-oxyfluoren, C₁₃H₉O₂N, F. 235°, aus vorst. Verb. durch Kochen mit Anal R, Na₂S u. NaOH in W. (3 Std.), braune Nadeln aus Nitrobenzol. Acetylderiv., C₁₅H₁₁O₃N, ziegelrote Kristalle aus Nitrobenzol, F. > 310°. — 7-Amino-2-oxyfluoren, C₁₃H₁₁ON, F. 260°, durch 12std. Erhitzen mit Hydrazinhydrat u. NaOC₂H₅ im Rohr auf 170°, grünliche Platten aus Anisol. Acetylderiv., Platten aus 50%ig. Essigsäure, F. 232°. (J. chem. Soc. [London] 1945. 930. Dez. London, Royal Cancer Hospital, Chester Beatty Res. Inst.) K. FABER. 2750

A. T. Peters und F. M. Rowe, Anthrachinonserien. I. Mitt. 2-Alkylanthrachinone. — Durch Cyclisierung von 2-[4-tert.-Butyl (bzw. n-Butyl)-benzoyl]-benzoesäure in H₂SO₄ + 20% SO₃ entsteht bei 95—100° 2-tert.-Butyl- bzw. 2-n-Butylanthrachinon. 2-Isopropylanthrachinon entsteht nach dieser Meth. in geringerer Ausbeute. Verb. mit höheren Alkylseitenketten sind nicht cyclisierbar.

Versuche: 2-[4-*tert*-Butylbenzoyl]-benzoesäure (I), C₁₈H₁₈O₃, F. 148—149°, durch 6std. Kochen von 1 (Mol) *tert*-Butylbenzol, 1,08 Phthalsäureanhydrid u. 2,2 AlCl₃ in 120 cm³ CS₂ auf dem Wasserbad, Abdampfen, Erwärmen mit verd. HCl, Filtrieren, Extrahieren mit 15%ig. Sodalg., Ansäuern des Extraktes, nach 24std. Stehen Aufnehmen in Ae. u. Abdampfen, aus Bzl.-PAe. prismat. Nadeln; 65,6% (Ausbeute). — 2-*tert*-Butylanthrachinon, C₁₈H₁₆O₂, F. 104°, durch 1½std. Erhitzen vorst. Verb. in H₂SO₄ + 20% SO₃ bei 95°, Gießen in Eis, Extraktion mit sd. 15%ig. Sodalg., aus CH₃OH gelbliche Nadeln; 74,8%. — Lacton des 2-Carboxy-4-*tert*-butyldiphenylcarbinols, C₁₈H₁₆O₂, F. 125—126°, durch 30std. Kochen von 10 g I 70 cm³ 6nNaOH, 120 cm³ A., 50 g Zn-Staub oder von 250 cm³ 2nNaOH 30 g Zn u. 40 cm³ einer Lsg. äquivalenter Teile 2nNH₃ + 2nCuSO₄, aus A. Nadeln; 61,5 bzw. 64,7%. — 2-[4-*tert*-Butylbenzoyl]-benzoesäure, C₁₈H₂₀O₂, F. 108—110°, durch 50std. Kochen von 20 g I mit amalgamiertem Zn (aus 60 g Zn) u. 250 cm³ konz. HCl, Ausziehen mit sd. 15%ig. Sodalg., Ansäuern des Extraktes bei 0°, Aufnehmen in Ae., Abdampfen u. 48std. Stehen bei 0°, aus PAe. prismat. Nadeln; 53,7%. — 2-*tert*-Butylanthron-(9), C₁₈H₁₈O, F. 117—118°, durch ½std. Erwärmen vorst. Verb. in 100%ig. H₂SO₄ auf 50°, Gießen auf Eis u. Sodauszug des Nd., aus PAe. lange prismat. Nadeln; 65,7%. — *n*-Butylbenzol, Kp. 183—186°, durch Rk. von 1,15 (Mol) *n*-Butylbromid, 1 Brombenzol u. 4 Na in 200 cm³ Bzl. u. anschließendes 4std. Kochen, nach 12std. Stehen Abdampfen u. Rektifizieren; 38%. — 2-[4-*n*-Butylbenzoyl]-benzoesäure, F. 99—100°, durch 7std. Kochen von vorst. Verb., Phthalsäureanhydrid, Al₂Cl₃ in CS₂ wie bei I, aus Bzl.-PAe. prismat. Nadeln; 67%. — 2-*n*-Butylanthrachinon, C₁₈H₁₆O₂, F. 90°, durch Erhitzen vorst. Verb. in H₂SO₄ + 20% SO₃ wie vorst. beschrieben, aus PAe. cremefarbene prismat. Nadeln; 72%. — 2-[4-Isopropylbenzoyl]-benzoesäure, F. 129—130°, aus Isopropylbenzol u. Phthalsäure analog Vorst., Prismen aus PAe.; 78,3%. — 2-Isopropylanthrachinon, F. 45°, durch Cyclisierung vorst. Verb. in H₂SO₄ + 20% SO₃ bei 95°, aus PAe. gelbe Prismen; 33%. — *n*-Dodecylbenzol, Kp. 172—174°; aus *n*-Dodecylbromid, Brombenzol u. Na analog Vorst.; 40%. — 2-[4-*n*-Dodecylbenzoyl]-benzoesäure, C₂₆H₃₄O₃, F. 96—97°, analog Vorst., Nadeln aus PAe.; 43,3%. — *n*-Octylbenzol, Kp. 759 262 bis 264°; 44%. — 2-[4-*n*-Octylbenzoyl]-benzoesäure, C₂₂H₂₆O₃, F. 80°, Nadeln aus PAe.; 41%. — *n*-Heptylbenzol, Kp. 761 241—243°; 43,3%. — 2-[4-*n*-Heptylbenzoyl]-benzoesäure, F. 103°, Nadeln aus PAe.; 71%. — *n*-Amylbenzol, Kp. 759 200—202°; 28%. — 2-[4-Amylbenzoyl]-benzoesäure, C₁₉H₂₀O₃, F. 99—100°, Nadeln aus PAe.; 40%. (J. chem. Soc. [London] 1945. 181—82. Jan./April. Leeds, Univ., Clothworkers Res. Labor.) LEHWALD. 2800

P. C. Guha und G. D. Hazra, Untersuchungen über die Natur der Addition von aliphatischen Diazoverbindungen an konjugierte Doppelbindungssysteme: Einwirkung von Diazomethan und Diazoessigsäureäthylester auf Cyclopenta- und Cyclohexadiene und ihre Derivate. Vff. stellen fest, daß Diazomethan (I) nicht mit 5- u. 6-gliedrigen cycl. KW-stoffen, die ein Syst. konjugierter Doppelbindungen enthalten, reagiert; Diazoessigsäureäthylester (II) reagiert damit unter Bldg. von 1,2-Additionsprodukten. Befinden sich an den Enden des konjugierten Systems negative Gruppen, z. B. —COOC₂H₅-Gruppen, so findet die Addition von I in 1,4-Stellung statt. Es werden die Verbb. Cyclopentadien (III), $\Delta^{1,3}$ -Dihydrobenzol (IV), 1,2-Dimethyl- $\Delta^{2,6}$ -dihydrobenzol (Cantharen) (V) u. $\Delta^{1,3}$ -Dihydroterephthalsäuredimethylester untersucht. Ein verbessertes Darstellungsverfahren für letztere Verb. wird angegeben.

Versuche: Cyclopentadien (III), Kp. 41,5°, bei Dest. von Dicyclopentadien durch perforierte Pt-Scheibchen u. nachfolgendes Fraktionieren. III reagiert mit der mol. Menge I in Ae. weder bei 1monatiger Einw. bei 0°, noch in Ggw. von CH₃OH oder bei Zimmertemperatur. Bei 7tägiger Einw. von mol. Mengen II auf III bei 0° u. Erwärmen auf Zimmertemp. tritt Explosion ein; bei mehrstd. Einw. wie vorst. unter Zusatz von Cu-Bronze in Ggw. von Luft, CO₂ oder N₂ u. 1std. Kochen werden nur Harze gebildet. — $\Delta^{1,3}$ -Dihydrobenzol (IV), aus Cyclohexanol über Cyclohexen u. 1,2-Dibromcyclohexan, wobei die Ausbeute der letzten Stufe durch 3std. Erhitzen auf 140—160° verbessert wird. Zwischen I u. IV findet auch bei Zimmertemp. keine Rk. statt. — Norcarancarbonsäureäthylester (Bicyclo-[0.1.4]-hepten-(2)-carbonsäure-(7)-äthylester; VI), C₁₀H₁₄O₂, Kp. 2,5 84°, bei 4std. tropfenweisen Versetzen einer schwach erwärmten Mischung von IV u. Cu-Bronze mit II unter Schütteln, 6std. Erhitzen auf 100° u. Dest. im Vakuum, 64% Ausbeute. — Norcarancarbonsäure, C₈H₁₀O₂, F. 82,5°, bei 2tägiger Einw. von 5%ig. alkoh. KOH auf vorst. Ester, Kristalle aus 25%ig. CH₃OH; Anilid, F. 195—196°. — Norcarancarbonsäureäthylester, Kp. 19 112—114°, beim 1std. Hydrieren von VI in CH₃OH in Ggw. von PtO₂ bei 2,5 unter Schütteln. — Norcarancarbonsäure, F. 97°, bei 48std. Hydrolyse der vorst. Verb. mit 5%ig. alkoh. K₂CO₃. — Norcaran, Kp. 111—112°, durch Dest. des Ba-Salzes der vorst. Säure mit ZnO. — 1,2-Dimethyl-1,2-dibromcyclohexan, F. 150°, beim tropfenweisen Versetzen von 1,2-Dimethyl- Δ^1 -cyclohexen in Chlf. mit Br₂ in Chlf.

bei 0°, Absaugen des Chlf. bei 80° u. Kühlen des Rückstandes, Nadeln aus 50%ig. Alkohol. — *1,2-Dimethyl-Δ^{2,6}-dihydrobenzol (Cantharen) (V)*, Kp. 135°, beim Erhitzen der vorst. Verb. mit Chinolin u. Dest. über Na. Reagiert nicht mit I. — *Dimethylmorcaren-carbonsäureäthylester (1,2-Dimethylbicyclo-[0.1.4]-hepten-(2)-carbonsäure-(7)-äthylester)*, C₁₂H₁₈O₂, Kp._{2,5} 91—95°, beim 4std. tropfenweisen Versetzen eines Gemisches von V u. Cu-Bronze bei 70° mit II, 17std. Stehen bei Zimmertemp. u. Dest. bei vermindertem Druck, Öl; bei der 2tägigen Hydrolyse mit 5%ig. alkoh. K₂CO₃ wird nach üblicher Aufarbeitung ein Gemisch von 2 Säuren erhalten, deren eine, F. 140°, in kaltem Bzl. leicht lösl. u. die andere, C₁₀H₁₄O₂, F. 282°, Kristalle aus CH₃OH, in Bzl. unlösl. ist. — *Hexahydroterephthalsäuredimethylester*, Kp.₁₀₋₁₁ 137°, Kp.₂ 132—133°, beim 2¹/₂std. Hydrieren von Terephthalsäuredimethylester in Eisessig in Ggw. von PtO₂ bei 3 at unter Schütteln. — *cis-Hexahydroterephthalsäure*, F. 168—170°, bei 6std. Kochen des vorst. Esters mit 8%ig. HCl, Eindampfen u. Chloroformextraktion. — *trans-Hexahydroterephthalsäure*, F. 308°, ist in Chlf. unlösl. u. bleibt bei vorst. Chloroformextraktion zurück. — *trans-1,4-Dibromhexahydroterephthalsäuredimethylester*, F. 150°, durch Überführen der vorst. cis-Säure mit mehr als 2 Mol SOCl₂ ins Säurechlorid, 4std. Erhitzen mit Br₂ auf 150°, Versetzen mit überschüssigem absol. CH₃OH unter Kühlen, mehrstd. Stehen, 3std. Erhitzen auf 100°, Abdest. des CH₃OH, Gießen in Eis-NaHCO₃-Lsg., Kristalle aus CH₃OH. — *cis-1,4-Dibromhexahydroterephthalsäuredimethylester*, F. 68°, entsteht neben dem vorst. Ester bei vorst. Rk. u. wird durch Dest. unter vermindertem Druck gereinigt. — *Δ^{1,3}-Dihydroterephthalsäuredimethylester*, F. 85°, bei 48std. Einw. von 50%ig. alkoh. K₂CO₃ auf eine Mischung der vorst. cis- u. trans-Ester, Ansäuern mit verd. H₂SO₄ unter Eiskühlung, Überführen ins Säurechlorid mit SOCl₂, 3std. Kochen mit CH₃OH, Gießen in W. u. Entfernen des Monoesters mit Na₂CO₃-Lsg., Kristalle aus CH₃OH. — *Bicyclo-[1.2.2]-hepten-(2)-dicarbonsäure-(1,4)-dimethylester*, C₁₁H₁₄O₄, Kp.₃ 132—134°, bei 2tägiger Einw. von I in Ae. auf vorst. Verb. bei 0° u. langsames Erhitzen auf 140°. — *Bicyclo-[1.2.2]-hepten-(2)-dicarbonsäure-(1,4)*, F. 255°, durch 12std. Kochen des vorst. Esters mit 10%ig. HCl u. Eindampfen zur Trockne, Kristalle aus Wasser. — *Cyclopentantetracarbonsäure-(1.1.3.3)*, F. 188°, durch Lösen der vorst. Säure in verd. Sodalsg. bei 0°, tropfenweisem Versetzen mit 3%ig. KMnO₄-Lsg., Erwärmen nach 12std. Stehen, Ansäuern, Eindampfen zur Trockne u. Ae.-Extraktion. (J. Indian Inst. Sci., A 22. 263—74. 1939. Bangalore, Indian Inst. of Science, Dep. of Pure and Applied Chem.) REISNER. 2950

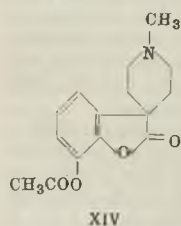
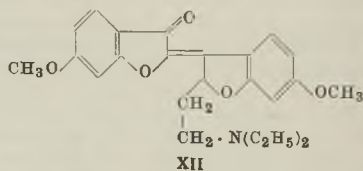
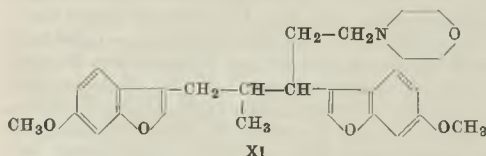
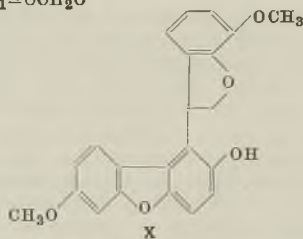
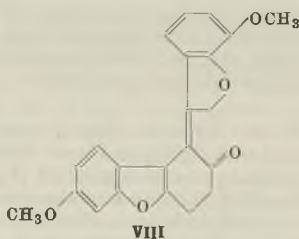
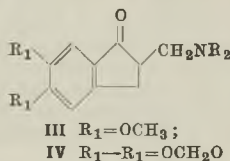
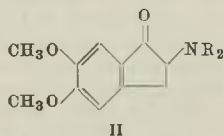
Richard T. Arnold und John Moran, *Untersuchungen in der Cumarin-Reihe*. Vff. versuchten festzustellen, ob der heterocycl. Ring des Cumarins durch ätherspaltende Reagenzien zu einer offenen Kette aufgespalten wird, erhielten aber nur nicht identifizierbare rote Polymere. Die Synth. von *2-Methyl-4-methoxy-7-carboxycumarin (IV)* u. einige andere angewandte Synthesen sind beschrieben.

Versuche: *Methyl-2-oxy-4-methoxybenzoat*, F. 49—51° (Ae.-PAe.), aus 70 g 2-Oxy-4-methoxybenzoesäure in 140 cm³ Methanol u. 16 cm³ H₂SO₄ in 16 cm³ Methanol durch 48std. Kochen; 62 g (Ausbeute). — *Methyl-2-allyloxy-4-methoxybenzoat (I)*, C₁₂H₁₄O₄, F. 49—50° (PAe.), durch 52std. Kochen von 60 g Methyl-2-oxy-4-methoxybenzoat in 500 cm³ wasserfreiem Aceton mit 46 g K₂CO₃, 50,5 g Allylchlorid u. 25 g NaJ unter Rühren; 49 g. Gibt mit FeCl₃ keine Färbung. — *Methyl-2-oxy-3-allyl-4-methoxybenzoat (II)*, C₁₂H₁₄O₄, F. 57—59° (Methanol), durch 6std. Kochen von 50 g I in 130 cm³ frisch dest. N.N-Dimethylanilin in N₂-Atmosphäre; 34 g. Mit FeCl₃ Rotviolett färbung. — *Behandlung von II mit HBr*: 12std. Erwärmen von II in Eisessig mit 40%ig. HBr auf dem Dampfbad ergab ein Gemisch aus *2-Methyl-4-oxy-5-carboxycumarin*, C₁₀H₁₀O₄, F. 155—156° u. IV. — *Methyl-2-oxy-3-[β-brom-n-propyl]-4-methoxybenzoat (III)*, C₁₂H₁₅O₄Br, F. 73 bis 74° (PAe.), aus 8 g II in 20 cm³ wasserfreiem Chlf. bei 0° durch 30 Min. Einleiten von trockenem HBr in Ggw. von wenigen mg wasserfreiem FeCl₃ u. 27std. Stehenlassen bei Raumtemp.; 5 g. I g IV als Nebenprodukt. — *2-Methyl-4-methoxy-7-carboxycumarin (IV)*, F. 207—208° (Bzl.-A.), durch 15 Min. Schütteln von III mit NaOH u. 15 Min. Kochen. — *2-Oxy-4-methoxyallylbenzol*, Öl, durch 6std. Kochen von 2-Allyloxy-4-methoxybenzoesäure in N.N-Dimethylanilin. Struktur bewiesen durch Methylierung, Isomerisierung mit Alkali u. Oxydation zu *2,4-Dimethoxybenzoesäure*, F. 108°. (J. Amer. chem. Soc. 64. 2986 bis 2988. Dez. 1942. Minneapolis, Univ. of Minnesota, School of Chemistry.)

G. DRECHSLER. 3061

J. A. Barltrop, *Die Synthese analgetischer Substanzen*. In Anlehnung an verschied. Teilskelette des Morphins sowie an andere analget. Substanzen wurden neue Verb. zur Prüfung ihrer analget. Wrkg. hergestellt. 5,6-Dimethoxyhydrindon-(I) wurde bromiert u. mit sek. Aminen zu *2-Amino-α-hydrindonen (II, NR₂ = Piperidyl, Morpholyl, 1,2,3,4-Tetrahydroisochinoly)* kondensiert. I bzw. 5,6-Methylenedioxyhydrindon, mit Paraformaldehyd u. sek. Aminen kondensiert, ergaben die MANNICH-Basen III (NR₂ = Morpholyl),

u. IV (NR₂ = Morpholyl, Piperidyl, 1.2.3.4-Tetrahydroisochinoly) (vgl. HARRADENCE, LIONS, C. 1939, II. 2537). — β -Tetralon (V) ließ sich mit β -Diäthylaminoäthylchlorid (VI) u. Na-Isopropylat nur in sehr geringer Ausbeute zu 2-Keto-1-[β -diäthylaminoäthyl]-1.2.3.4-tetrahydronaphthalin kondensieren; mit Na-Amid (vgl. EISLEB, C. 1941, II. 2557) dagegen wurden bei der gleichen Kondensation sowie der von V mit Piperidinoäthylchlorid bzw. -propylchlorid gute Ausbeuten erhalten. Kondensation von Gua-jacol mit 5-Jodisochinolin ergab 5-[*o*-Methoxyphenoxy]-isochinolin, mit 4-Bromisochinolin 4-[*o*-Methoxyphenoxy]-isochinolin. Die Herst. von MANNICH-Basen aus 2- u. 3-Methoxyphenoxyaceton zur Cyclisierung zu Cumaronen mit bas. Seitenkette verlief unbefriedigend. 6-Methoxycumaranon (VII) bildete mit 1-Diäthylaminobutanon-(3)-methojodid ein ungesätt. Keton (VIII?), das sich bei Zugabe von Cyanessigsäureäthylester (IX) zu einem Phenol (X?) isomerisierte. VII wurde mit IX zu 6-Methoxycumaron-3- α -cyanessigsäureäthylester umgesetzt, mit Allyl-MgBr zu 3-Oxy-6-methoxy-3-allylcumaron; letzteres ergab nach Addition von HBr u. Umsatz mit Morpholin 6-Methoxy-3-morpholinopropylcumaron bzw. bei Durchführung der gleichen Rk. mit größeren Mengen eine Verb. mit 2 Cumaronkernen auf einen Morpholinkern (XI?). Alkylierung von VII mit VI u. Na-Amid ergab ebenfalls eine Verb. mit 2 Cumaronkernen auf eine bas. Seitenkette, vermutlich XII. 2-Oxy-3-methoxyphenyl-essigsäure ließ sich nicht zum Isocumaranon-(XIII)-Deriv. cyclisieren. Alkylierung von XIII mit VI bildete unter Ringöffnung 2- β -Diäthylaminäthoxyphenylacetamid. 3-Bromisocumaranon u. Morpholin bildeten 3-Morpholinisocumaranonhydrobromid. Alkylierung von 2-Methoxybenzylcyanid mit VI, Verseifung u. Veresterung ergab 2-Methoxy- α -[β' -diäthylaminoäthyl]-phenylessigsäureäthylester; gleichzeitige Entmethylierung u. Verseifung des alkylierten Cyanids u. Dest. der gebildeten Aminosäure mit geschmolzenem Na-Acetat bildete 3- β -Diäthylaminoäthylisocumaranon. Ähnlich wurde 4-Cyan-4-[2',3'-dimethoxyphenyl]-1-methylpiperidin entmethyliert u. verseift zum 4-Carboxy-4-[2',3'-dioxiphenyl]-



1-methylpiperidin u. mit Acetanhydrid zu 7-Acetoxy-3-spiro-[*N*-methylpiperidyl-(4')]-isocumaranon (XIV) cyclisiert.

Versuche: 2-Brom-5.6-dimethoxyhydrindon, F. 157°, nach PERKIN, RÄY u. ROBINSON (J. chem. Soc. [London] 1926, 948) durch Bromierung von I bei 0° in Chlf.; blaßgelbes Pulver aus Bzn. (Kp. 40 bis 60°). — 2-Piperidino-5.6-dimethoxyhydrindonhydrochlorid, C₁₆H₂₁O₃N · HCl, F. 236°, aus vorst. Verb. u. Piperidin (2,1 Mol) in Aceton; sek. Aminhydrobromid mit Ae. gefällt, Aminketonhydrochlorid durch Überleiten von HCl über Filtratoberfläche, Nadeln aus A. + Äthylacetat. — Ebenso 2-Morpholino-5.6-dimethoxyhydrindonhydrochlorid, C₁₅H₁₉O₄N · HCl, F. 212°, aus A. Nadeln. — 2-[1'.2'.3'.4'-Tetrahydroisochinolino]-5.6-dimethoxyhydrindonhydrochlorid, C₂₀H₂₁O₅N · HCl · H₂O,

F. 188°, aus A. Nadeln. *2-Morpholinomethyl-5.6-dimethoxyhydrindon*, nach HARRADENCE u. LIONS (l. c.). *Hydrochlorid*, F. 183°, aus wss. A. feine gelbe Nadeln. — *5.6-Methylenedioxyhydrindon*, F. 161—162°, *3.4-Methylenedioxyphenylpropionsäure* in Bzl. mit PCl_5 versetzt, 2 Std. bei 0° gehalten, SnCl_4 in Bzl. zugefügt, gelbe Fällung; danach Mischung auf Eis/HCl gegeben, mit Ae. aufgenommen, aus Ae. Platten. — *2-Morpholinomethyl-5.6-methylenedioxyhydrindonhydrochlorid*, $\text{C}_{15}\text{H}_{17}\text{O}_4\text{N} \cdot \text{HCl}$, F. 153° (Vakuum), Hydrindon, Paraformaldehyd (1,76 Mol), sek. Aminhydrochlorid (1 Mol) in A. erhitzt, aus wss. A. glänzende, rechtwinklige Platten. — *2-Piperidinomethyl-5.6-methylenedioxyhydrindonhydrochlorid*, $\text{C}_{16}\text{H}_{19} \cdot \text{O}_3\text{N} \cdot \text{HCl}$, F. 172—173° (Vakuum), analog Vorst., Nadeln aus A. — Äthylacetat. — *2-[1'.2'.3'.4'-Tetrahydroisochinolinomethyl]-5.6-methylenedioxyhydrindonhydrochlorid*, $\text{C}_{20}\text{H}_{19} \cdot \text{O}_3\text{N} \cdot \text{HCl}$, F. 172° (Vakuum), analog Vorst., aus wss. A. Nadeln. — *2-Keto-1-[\beta-diäthyl-aminoäthyl]-1.2.3.4-tetrahydronaphthalin*, Kp._{0.1} 100—140°, Na, V u. VI in Isopropylalkohol unter N_2 erhitzt; mit W. verd., HCl zugesetzt, Lösungsm. unter red. Druck abdest., unverbrauchtes V mit Ae. extrahiert, Amin aus wss. Schicht nach Basenzusatz mit Ae. extrahiert. *Pikrat*, ölig. *Oxalat*, F. 146°. Nach einer anderen Meth. werden V u. VI in Toluol unter N_2 mit Na-Amid versetzt (unter 35°), dann 5 Std. auf 85° u. 1 Std. zum Sd. erhitzt. Die isolierte Base wird im Vakuum fraktioniert; Kp._{0.05} 128°, Fl. mit blaßblauer Fluoreszenz, Grünfärbung mit konz. H_2SO_4 . *Oxalat*, $\text{C}_{15}\text{H}_{23}\text{ON} \cdot \text{C}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}_4$, F. 146°, aus A. feine Nadeln. — *2-Keto-1-[\beta-piperidinöthyl]-1.2.3.4-tetrahydronaphthalin*, $\text{C}_{17}\text{H}_{25}\text{ON}$, Kp._{0.06} 148—152°, aus V u. Piperidinöthylchlorid in Toluol mit Na-Amid unter Kühlen u. anschließendem 6std., stufenweise bis zum Sd. gesteigertem Erhitzen, viscoses hellgelbes Öl. — *2-Keto-1-[\gamma-piperidinopropyl]-1.2.3.4-tetrahydronaphthalin*, $\text{C}_{18}\text{H}_{25}\text{ON}$, Kp._{0.18} 170°, V u. Piperidinopropylchlorid ($\frac{2}{3}$ der Reaktionsmenge) wie vorst. beschrieben, 2 Std. auf 100°, nach Zugabe des Restes 2std. Sd., sehr viscoses, hellgelbes Öl. *Oxalat*, *Hydrochlorid*, *Pikrat*, *Pikrolonat* ölig. — *5-Aminoisochinolin*, Kp.₁₈ 196°, 5-Nitroisochinolin in A. mit $\text{H}_2/\text{RANEY-Ni}$ 6 Std. hydriert; 80°, Anfangsdruck 130° at. — *5-[o-Methoxyphenoxy]-isochinolin*, aus 5-Jodisochinolin, KOH u. Guajacol mit wenig Cu-Pulver 4 Std. auf 230°, übliche Aufarbeitung u. Dest., Öl bei 90° (Badtemp.)/0,15 mm isoliert. *Pikrat*, $\text{C}_{16}\text{H}_{13}\text{O}_2\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{O}_2\text{N}_3$, F. 206°, aus A. gelbe Nadeln. — *4-[o-Methoxyphenoxy]-isochinolin*, 4-Bromisochinolin, Guajacol u. KOH mit aktiviertem Cu-Pulver auf 190° bis Reaktionsbeginn u. 2 Std. auf 210—230° erhitzen, Öl bei 130—140° (Badtemp.)/0,06 mm isoliert. *Pikrat*, $\text{C}_{16}\text{H}_{13}\text{O}_2\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_3\text{O}_7\text{N}_3$, F. 223°, aus viel A. feine gelbe Nadeln. — *3-Methoxyphenoxyacetone*, Kp.₁₁ 138—149°, 3-Methoxyphenol, Chloraceton u. K_2CO_3 2 Std. in Aceton erhitzt, Lösungsm. weitgehend abdest., NaOH zugesetzt u. Keton mit Ae. extrahiert, gelbes Öl. *2.4-Dinitrophenylhydrazon*, $\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{O}_6\text{N}_4$, F. 140,5—141,5°, aus A. feine orange Nadeln. — *2-Methoxyphenoxyacetone*, Kp.₁₁ 138°, aus Guajacol u. Chloraceton analog Vorst., gelbes Öl. — *2.4-Dinitrophenylhydrazon*, $\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{O}_6\text{N}_4$, F. 141,5°, aus A. orange Nadeln. — *6-Methoxycumaranon*, a) aus 2-Oxy-4-methoxychloracetonphenon mit 84% Ausbeute (AUWERS u. POHL, Liebigs Ann. Chem. 405, [1914.] 265). b) Aus m-Methoxyphenoxyessigsäure (KOELSCH, J. Amer. chem. Soc. 53, [1931.] 304) mit PCl_5 u. SnCl_4 in Bzl.; gelbe Nadeln aus A., F. 119°. — Kondensation von VII mit 1-Diäthylamino-3-ketobutanmethojodid zum ungesätt. Keton VIII (?), $\text{C}_{22}\text{H}_{18}\text{O}_5$; VII u. Na-Amid in Ae. unter N_2 4 Std. gerührt, quaternäre Ammoniumverb. in A. langsam zugeben, nach mehrstd. Stehen $1\frac{1}{2}$ Std. zum Sd. erhitzt; nach HCl-Zusatz mit Ae. extrahiert, in A. umgelöst u. dest.; Fraktion 200—260° (Badtemp.)/0,4 mm, oranges Harz, blaßgelbe Nadeln aus A., F. 184—185°; entfärbt KMnO_4 -Lsg. u. bildet ein 2.4-Dinitrophenylhydrazon. — Isomerisation von VIII zum Phenol X, $\text{C}_{22}\text{H}_{18}\text{O}_5$, durch 9std. Kochen mit IX u. Na in A.; mit W. u. wenig Essigsäure verd. u. Reaktionsprod. ausgeäthert, lange, zitronengelbe Nadeln aus A., F. 184—185°; entfärbt nicht KMnO_4 -Lsg. u. bildet kein 2.4-Dinitrophenylhydrazon. — *6-Methoxycumaron-3- α -cyanessigsäureäthylester*, $\text{C}_{14}\text{H}_{13}\text{O}_4\text{N}$, F. 174—175°, VII + IX + Ammoniumacetat + Essigsäure u. Bzl. 9 Std. auf 130—150° in Gefäß mit Wasserabscheider erhitzt; Reaktionsprod. krist. beim Verühren mit A./Bzn. u. wird dest.; die Hauptfraktion (120° Badtemp./0,03 mm) enthält VII; weitere Fraktionen (130—150° Badtemp./0,03 mm) den Cumaroncyanessigsäureester, hellorange Nadeln aus A., tiefrote Färbung mit konz. H_2SO_4 , gelb beim Erwärmen. — *3-Oxy-6-methoxy-3-allylcumaron*, $\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{O}_3$, Kp.₁₆ 154°, aus VII u. Allyl-MgBr ($\text{Mg} + 7\frac{1}{2}\%$ Al); nach Aufarbeiten hellgelbes Öl, Rotfärbung mit alkoh. Pikrinsäure u. mit 1.3.5-Trinitrobenzol. — *6-Methoxy-3-morpholinopropylcumaron*, 0,94 g des vorst. Allylcumarans tropfenweise in Lsg. von 63 g HBr in 142 g Essigsäure u. 0,1 g Benzoylperoxyd bei 0° geben, nach 24 Std. in Chlf. aufnehmen, Rückstand nach Abdest. des Lösungsm. unter red. Druck mit 2,3 g Morpholin in 20 cm³ A. 14 Std. zum Sd. erhitzen. — *Pikrat*, $\text{C}_{16}\text{H}_{21}\text{O}_3\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7\text{N}_3$, F. 177—178°, aus A. gelbe Stäbchen. Bei Durchführung der Rk. mit 15 g des vorst. Allylcumarans u. 35 g Morpholin (3 Std. zum Sd.), Aufnehmen mit Ae., Extrahieren mit 10%ig. HCl ergab braunes Öl (6 g), das fest wurde (Filtrat lieferte

2 g des vorst. Morpholinopropylcumarons) u. nach Extraktion mit Äthylacetat, aus A. krist., die *Ferb. XI* als *Hydrochlorid*, $C_{26}H_{33}O_5N \cdot HCl$, F. 270°, Nadeln gab. — Die Alkylierung von VII mit VI in Toluol in Ggw. von Na-Amid (Temp. < 35°, nach Zugabe allmählich auf 90°, nach 8 Std. weitere 2 Std. zum Sd. erhitzt) u. Extrahieren mit 18%ig. HCl gab die *Ferb. XII* (?) als *Hydrochlorid*, $C_{24}H_{27}O_5N \cdot HCl$, F. 233°, aus A. blaßgelbe Nadeln. — *2-Oxy-3-methoxybenzylidenazlacton* $C_{17}N_{13}O_4N$, F. 203°, o-Vanillin, Hippursäure mit geschmolzenem Na-Acetat u. Essigsäureanhydrid 2 Std. auf 100° erhitzt, lachsrosa Fällung, aus Eisessig dünne, hellgelbe Platten. — *2-Oxy-3-methoxyphenylessigsäure*, F. 124°, Kp.₂₈ 150—158°, vorst. Azlacton in NaOH gelöst, 5 Std. unter N₂ zum Sd. erhitzt, bei 0° mit 6%ig. H₂O versetzt, nach 24 Std. mit HCl angesäuert, Benzoesäure mit Wasserdampf abgetrieben u. die Phenylessigsäure mit Ae. isoliert u. dest.; hellgelbe, feste Substanz. — *Isocumaranon (XIII)*: Kp.₃₅ 144°, 2-Acetoxybenzylidenazlacton 5 Std. mit NaOH gekocht, bei 0° mit H₂O, oxydiert, Benzoesäure u. Phenylessigsäure mit HCl gefällt, mit Ae. aufgenommen u. dest.; Fraktion Kp. 240—260°, gelbes, erstarrendes Öl mit Ae. extrahiert u. dest.; n²⁰ 1,547. — *2-β-Diäthylaminoäthoxyphenylacetamid*, $C_{11}H_{29}O_2N_2$, F. 75°, Kp._{0.05} 168—172°, aus XIII u. VI in Toluol mit NaNH₂ unter N₂, Prod. mit Ae. aufgenommen u. fraktioniert, gelbes Öl, krist. beim Stehen zu quadrat. Platten, bei langsamem Eindunsten der äther. Lsg. in Ae. Prismen. — *3-Morpholinoisocumaranon, XIII* mit Eisstückchen geschüttelt u. langsam bromiert, das Bromid in Ae. mit Morpholin versetzt, halbkugelige Kristallbüschel. *Hydrobromid*, $C_{12}H_{13}O_3N \cdot HBr$, F. 171° (Zers.), aus A. Platten. — *2-Methoxybenzylalkohol*, Kp.₂₂ 135°, *2-Methoxybenzaldehyd* in A. mit H₂/PtO₂ (aktiviert mit FeSO₄) katalyt. hydriert (Atmosphärendruck). — *2-Methoxybenzylcyanid*, F. 67°, aus 2-Methoxybenzylbromid, erhalten aus vorst. Alkohol nach LAPWORTH u. SHOESMITH (J. chem. Soc. 121. [1922.] 1396), das ohne vorherige Dest. 1 Std. mit KCN in A. u. W. (6:1) gekocht wird, das Prod. wird mit Ae. extrahiert u. dest., Fraktion 130—140°/14 mm gibt aus Bzl./Bzn. dünne Prismen. — *α-[β-Diäthylaminoäthyl]-2-methoxybenzylcyanid*, Kp._{0.04} 122°, Aus vorst. Cyanid u. VI in Toluol mit Na-Amid. Temp. langsam auf 75°, nach 3 Std. 1½ Std. auf 100°, dann 1¼ Std. gekocht. *Oxalat*, $C_{15}H_{22}O_8N_2 \cdot C_2H_2O_4$, F. 169° (Gasentw.), aus A. glänzende Plättchen. — *2-Methoxy-α-[β-diäthylaminoäthyl]-phenylessigsäureäthylester*, $C_{17}H_{27}O_5N$, Kp._{0.13} 125°, vorst. Cyanid mit 18%ig. HCl 8 Std. gekocht, im Vakuum eingedampft, Aminosäurehydrochlorid durch Lösen in A. von NH₄Cl getrennt, Lsg. eingedampft u. Rückstand getrocknet (Vakuum), anschließend mit alkoh. HCl verestert, Lösungsm. abdest., Rückstand in W. aufgenommen, mit Na₂CO₃-Lsg. versetzt, mit Ae. extrahiert. — *3-β-Diäthylaminoäthylisocumaranon*, Kp.₁₀ 166°, alkyliertes Benzyleyanid mit 3 Teilen Eisessig u. 8 Teilen HBr. (D. 1,5.) 1¾ Std. gekocht, eingedampft (Vakuum), halbkristalline Paste in A. gelöst, von NH₄Br getrennt, eingedampft, sirupartiger Rückstand mit geschmolzenem Na-Acetat u. A. zur Trockene eingedampft. *Pikrat*, $C_{14}H_{19}O_6N \cdot C_6H_3O_7N_3$, F. 149°, aus A. gelbe, rhomb. Prismen. — *2,3-Dimethoxybenzaldehyd*, Kp.₁₂ 132°, aus o-Vanillin, NaOH u. Dimethylsulfat (vgl. RUPP u. LINCK, Arch. Pharm. 235. [1915.] 35); Erhöhung der Menge an Lauge u. Dimethylsulfat auf 150% der dort angegebenen Mengen, erhöht Ausbeute um 22%. — *2,3-Dimethoxybenzylidenrhodanin*, $C_{12}H_{11}O_3NS_2$, F. 209°, *2,3-Dimethoxybenzaldehyd* u. Rhodanin werden mit Eisessig unter Rückfluß gekocht u. geschmolzenes Na-Acetat zugefügt; die entstandene orange Paste wird nach 30 Min. mit W. versetzt u. mit W., wenig A. u. Ae. gewaschen, aus A. feine zitronengelbe Nadeln. — *2,3-Dimethoxyphenylthiobrenztraubensäure*, $C_{11}H_{12}O_6S$, F. 134°; vorst. Benzylidenrhodanin wird ungereinigt in 15%ig. NaOH 30 Min. bei 100° hydrolysiert u. in einer Kältemischung mit gekühlter HCl versetzt, kleine gelbe Nadeln aus Methanol. — *2,3-Dimethoxybenzylcyanid*, $C_{10}H_{11}O_2N$, a) eine warme wss. Lsg. von NH₄OH · HCl wird zu einer Lsg. von Na in A. gegeben, von NaCl abfiltriert u. Filtrat mit vorst. Thiobrenztraubensäure 20 Min. unter Rückfluß gekocht; dann A. abdest. u. Rückstand in 5%ig. NaOH aufgenommen. Schwefel wird abfiltriert, Filtrat in Kältemischung gekühlt u. mit 10%ig. HCl angesäuert; ausgefallene Oximinosaure ist ein zäher, gelber Sirup, der mit Essigester isoliert u. mit Essigsäureanhydrid 10 Min. auf 100° erhitzt wird, nach Abdest. des Essigsäureanhydrids (Vakuum) wird der Rückstand in Ae. aufgenommen; Kp.₁₁ 148°. b) aus 2,3-Dimethoxybenzylalkohol (erhalten nach DAVIDSON u. BOGERT, C. 1935. II. 2047 durch Red. des Aldehyds mit Formaldehyd u. wss.-methanol. NaOH) in benzol. Lsg. mit HBr in Kältemischung, ungereinigtes Bromid in A. mit Lsg. von KCN in wenig W. 1½ Std. gekocht. Nach Wasserzusatz u. Abdest. des A. (Vakuum) Cyanid mit Ae. aufgenommen u. dest., Kp.₁₂ 152°; krist. beim Stehen, feine, weiße Nadeln, F. 20—21°. — *4-Cyan-4-[2'.3'-dimethoxyphenyl]-1-methylpiperidin*, F. 96°, Kp._{0.2} 168—175°, eine wss. Lsg. von N-Methyl-2,2'-dichlordiäthylamin wird in der Kälte mit der berechneten Menge NaOH-Lsg. u. gesätt. K₂CO₃-Lsg. versetzt u. mit Toluol extrahiert, die Toluollsg. wird nach Trocknen (K₂CO₃) mit 2,3-Dimethoxybenzyleyanid u. unter Köhlen mit Na-Amid

versetzt, nach Abklingen der Rk. wird 1 Std. auf 70°, 2 Std. auf 85°, 1 Std. auf 100° u. 2 Std. zum Sd. unter Rückfluß erhitzt, mit HCl extrahiert, mit Lauge gefällt, mit Toluol aufgenommen u. fraktioniert, krist. beim Stehen, Stäbchen. *Pikrat*, $C_{15}H_{17}O_4N_2 \cdot C_6H_5 \cdot O_7N_3$, F. 194°, aus viel A. mkr. gelbe Nadeln. — *4-Carboxy-4-[2',3'-dioxypheyl]-1-methylpiperidin*, *Hydrobromid*, $C_{13}H_{17}O_4N \cdot HBr$, F. 272,5°, vorst. Cyanid $2\frac{1}{2}$ Std. mit HBr (D. 1,5) unter Rückfluß gekocht, aus A. Nadeln. — *7-Acetoxy-3-spiro-[N-methylpiperidyl-(4')]-isocumaranon (XIV)*, Kp._{0,07} 150°, vorst. Säure 3 Std. mit Acetanhydrid, wenig Essigsäure u. geschmolzenen Na-Acetat unter Rückfluß gekocht; nach Abdest. des Lösungsm. (Vakuum) Rückstand in W. aufgenommen, mit Na_2CO_3 -Lsg. versetzt, mit Ae. ausgezogen u. dest., farbloses Glas, krist. beim Stehen in rhomb. Plättchen. *Oxalat*, $C_{15}H_{17}O_4N \cdot C_2H_2O_4$, F. 196°, Nadeln aus A. *Pikrat*, $C_{15}H_{17}O_4N \cdot C_6H_5O_7N_3$, F. 250° (Zers.), aus viel A. gelbe, rhomb. Plättchen. (J. chem. Soc. [London] 1946. 958—65. Okt. Oxford, Dyson Perrins Labor.)

OFFE. 3061

F. B. Blicke, J. A. Faust, R. J. Warzynski und J. E. Gearien, *Propionamide und N-[oxyalkyl]-substituierte Propionamide, die den 1,5-Diphenylpyrryl-(2)- oder den 1-Methyl-5-phenylpyrryl-(2)-Ring enthalten*. β -[1,5-Diphenylpyrryl-(2)]-propionamid (I) u. β -[1-Methyl-5-phenylpyrryl-(2)]-propionamid (II), in denen der Amid-N entweder unsubstituiert ist oder eine $-CH(CH_3)CH_2OH-$, $-C(CH_3)(CH_2OH)_2-$ oder $-CH(C_2H_5)CH_2OH$ -Gruppe trägt, wurden synthetisiert, ferner I mit $-CH(CH_2OH)_2$ am Amid-N. Diese Amide wurden nach der Meth. von STOLL u. HOFMANN aus den *Aziden* bereitet. Sie sind dem komplizierter gebauten Ergonovin ähnlich, zeigen aber nicht dessen Oxytocinwirkung.

Versuche: β -[1,5-Diphenylpyrryl-(2)]-propionamid (I), $C_{19}H_{18}ON_2$, F. 158 bis 159°, durch Zugabe von PCl_5 zur Suspension von β -[1,5-Diphenylpyrryl-(2)]-propionsäure (III) in Chlf. bei 0—5°, 2std. Rühren bei Zimmertemp. u. Evakuieren < 30°; Rückstand unter kaltem konz. NH_3 -W. gepulvert; nach Trocknen mit warmem Bzl. gewaschen; 82% (Ausbeute). — β -[1,5-Diphenylpyrryl-(2)]-propionsäurehydrazid (IV), $C_{19}H_{16}ON_3$, F. 151—153°, aus 22,3 g III-Äthylester u. 16,5 g 85%ig. $N_2H_4 \cdot H_2O$ durch 1std. Kochen u. 3std. Kochen nach Zugabe von 10 cm³ absol. A.; Kristalle mit verd. A. gewaschen. Bei 10 Min. Kochen mit Aceton entstand das *Aceton-Kondensationsprod.*, $C_{22}H_{23}ON_3$, F. 143—144° (Aceton). — β -[1,5-Diphenylpyrryl-(2)]-propionazid (V), durch Verrühren ($\frac{1}{2}$ Std.) von IV in CH_3COOH + W. (36:5) mit festem $NaNO_2$ bei 0° u. nach $\frac{1}{4}$ Std. in kaltes W. Rühren; 92%. — *2-Nitropropanol* (VI), Kp. 85—86°, in Abänderung des Verf. von VANDERBILT u. HASS (C. 1940. II. 1277) aus 75,1 g Nitroäthan, 0,3 g $Ca(OH)_2$, 80 g 40%ig. $HCHO$ u. 75 cm³ A.; 48 g; Destillationsrückstand: 14,3 g krist. *2-Nitro-2-methylpropandiol*-(1,3). — *2-Aminopropanol* (VII), Kp.₇₄₀ 165—170°, Kp.₂₀ 80—86°, durch Red. von VI (A., 2,5 at, RANEY-Ni, 4 Std.); 65%. — *N-[1'-Oxypropyl-(2)]- β -[1,5-diphenylpyrryl-(2)]-propionamid* (VIII), $C_{22}H_{24}O_3N_2$, F. 142—143°, durch Eintragen von 4,5 g VII in W. bei 0° in die Acetonlsg. von 9,48 g V; nach 12 Std. (Zimmertemperatur) Aceton evakuiert u. Rückstand durch sd. W. von VII befreit; 8 g blaßgelbe Nadeln aus Toluol. — *2-Nitropropandiol*-(1,3), F. 54—56°; 30,5 g CH_3NO_2 in absol. CH_3OH , 51 g Paraformaldehyd u. 0,3 g K_2CO_3 auf dem Dampfbad bis zum Verschwinden des $HCHO$ u. weitere 10 Min. erhitzt, die entstandene Lsg. des Triols $O_2NC(CH_2OH)_3$ bei 0° mit der Lsg. von 14 g Na in CH_3OH in $\frac{1}{2}$ Std. versetzt, $\frac{1}{2}$ Std. gerührt u. 2 Std. bei 0° gehalten; Nd. von $O_2NCNa(CH_2OH)_2 \cdot 2CH_3OH$; 84 g; hiervon 41,4 g in $\frac{1}{2}$ Std. in die sd. Ätherlsg. von 24,8 g Salicylsäure eingetragen u. $\frac{1}{2}$ Std. gekocht; Vakuumrückstand des Filtrats ölfrei verp. 12 g. — *2-Aminopropandiol*-(1,3) (IX)-*Oxalat*, F. 197° (Zers.), durch Red. der vorst. Verb. (H_2 , 2,5 at, Pd-BaSO₄, 5 Std.) in Ggw. von (COOH)₂; 85%. IX, aus dem Oxalat mit $Ba(OH)_2$, Öl. — β -[1,5-Diphenylpyrryl-(2)]-propionsäure (III), *N*-[1,3-Dioxypropyl-(2)]-amid, $C_{22}H_{24}O_3N_2$, F. 151—152°, aus V u. IX wie bei VIII (3 Std. 0°, 12 Std. Zimmertemp.), blaßgelbe Nadeln aus Xylol; 59%. *N*-[1,3-Dioxy-2-methylpropyl-(2)]-amid, $C_{23}H_{26}O_3N_2$, F. 132—133°, aus V in Aceton u. 2-Amino-2-methylpropandiol-(1,3) (X) analog VIII, Nadeln aus Bzl.; 37%. *N*-[1-Oxybutyl-(2)]-amid, $C_{23}H_{26}O_2N_2$, F. 121—122°, aus V u. 2-Aminobutanol-(1) (XI) in absol. Ae. (3 Std. 0°, 3 Std. Zimmertemp.); Vakuumrückstand mit heißem W. gewaschen in A. mit Nitrid entfärbt, evakuiert u. aus Xylol umkrist.; 49%. — β -[1-Methyl-5-phenylpyrryl-(2)]-propionamid (II), $C_{14}H_{16}ON_2$, F. 160—161° (Bzl. a) analog I; 83%; b) aus der Ätherlsg. des Azids von β -[1-Methyl-5-phenylpyrryl-(2)]-propionsäure u. konz. NH_4OH durch 10std. Rühren (Zimmertemp.) im offenen Becher; 99% roh. — β -[1-Methyl-5-phenylpyrryl-(2)]-propionsäure, *Hydrazid* (XII), $C_{14}H_{17}ON_3$, F. 150—151°, durch 5std. Kochen des Methylsters in CH_3OH mit 85%ig. $N_2H_4 \cdot H_2O$; 84%. *Acetonkondensationsprod.*, $C_{17}H_{21}ON_3$, F. 133 bis 134°, beim Umkristallisieren des Hydrazids aus Aceton; 86%. *Azid*, aus XII wie V, aber bei -5°; 85%. *N*-[1-Oxypropyl-(2)]-amid, $C_{17}H_{22}O_2N_2$, F. 133—135°, durch Vermischen der Lsg. des Azids in absol. Ae. (0°) mit der zimmerwarmen absol. Ätherlsg. von

VII, 3¹/₂std. Stehen bei 0° u. 12std. bei Zimmertemp., Ausziehen des Nd. mit heißem W. zur Lsg. von VII · HN₃ u. Umlösen aus Bzl.; 56%. *N*-[1.3-Dioxy-2-methylpropyl-(2)]-amid, C₁₈H₂₄O₃N₂, F. 125—127°, aus 19,6 g Azid in Aceton u. 16,2 g X in W.; aus Bzl. u. 30%ig. A. umkrist.; 9,8 g. *N*-[1-Oxybutyl-(2)]-amid, C₁₈H₂₄O₂N₂, F. 133—134°, aus 20,3 g Azid u. 14,2 g XI, aus 66%ig. u. 95%ig. A. umkrist.; 13,6 g. (J. Amer. chem. Soc. 67. 205—07. Febr. 1945. Ann. Arbor, Univ. of Michigan, Coll. of Pharmacy.) LEHMSTEDT. 3081

N. F. Albertson, S. Archer und C. M. Suter, *Die Synthese von Tryptophan aus Gramin*. Durch langsame Zugabe von Äthyljodid zu der absol. alkoh. Lsg. von Gramin (I) u. Na-Acetamidomalonsäureäthylester wurde innerhalb 8 Std. α -Acetamido- α -carbäthoxy- β -[3-indolyl]-propionsäureäthylester (II) in 73%ig. Ausbeute erhalten. 16% I wurden zurückgewonnen. Durch Verseifung von II, Decarboxylierung u. Desacetylierung wurde *dl*-Tryptophan (III) mit 61% Ausbeute dargestellt. Bei Ersatz des Äthyljodids durch Methylsulfat betrug die Ausbeute 72%. Prakt. vollkommene Umwandlung von I in II wurde bei Anwesenheit von 2 Mol Methylsulfat erreicht, wobei der Überschuß von dem bei der Rk. gebildeten Dimethyläthylamin als quaternäres Salz gebunden wurde. Analog zur Darst. von II wurde α -Carbäthoxy- α -benzamido- β -[3-indolyl]-propionsäureäthylester (IV) aus I, Äthyljodid u. Benzamidomalonsäureäthylester u. daraus *Benzoyl-dl*-III dargestellt. Diese Verb. wurde ebenfalls durch Benzoylierung von III u. durch Red. von α -Benzamido- β -[3-indolyl]-acrylsäure dargestellt.

Versuche: α -Acetamido- α -carbäthoxy- β -[3-indolyl]-propionsäureäthylester (II), C₁₈H₂₂O₅N₂, F. 157°, durch Zugabe von I u. Acetamidomalonsäureäthylester zu der Lsg. von Na in A., Erwärmen u. Rühren, Zugabe von Äthyljodid in A., 6std. Erhitzen, Entfernung des A., Aufnehmen des Rückstandes in W. + Chlf., Ausziehen der wss. Lsg. mit Chlf., Waschen der Chloroformschicht mit 10%ig. HCl, gesätt. NaHCO₃ u. W. u. Eindampfen, aus wss. A. Kristalle; 86% (Ausbeute), bezogen auf I. Aus dem sauren Extrakt wurden 16% I, F. 128—129°, zurückerhalten. Bei Anwendung von Methylsulfat an Stelle von Äthyljodid 72% unter Rückgewinnung von 10% I. Bei Zugabe der doppelten als berechneten Menge Methylsulfat trat eine exotherme Rk. auf, die Kühlung erforderte. Nach 4std. Stehen wurde in Eiswasser gegossen u. 95% II erhalten. — α -Carbäthoxy- α -benzamido- β -[3-indolyl]-propionsäureäthylester (IV), C₂₃H₂₄O₅N₂, F. 142°; 50% unter Rückgewinnung von 23% I. — *Benzoyl-dl*-tryptophan, C₁₈H₁₆O₃N₂, a) durch 1¹/₂std. Kochen von NaOH in 60%ig. A. mit IV, Einengen, Verdünnen mit der dreifachen Menge W., Kühlen u. langsame Zugabe von konz. HCl. Die ausgeschiedene Säure, die sich bei 90—100° unter starker CO₂-Entw. zers., wurde 3 Std. mit 2nH₂SO₄ gekocht u. Benzoyl-*dl*-III erhalten, F. 192—193° (wss. CH₃OH); 88%; b) durch Benzoylierung von III nach BERG (J. biol. Chemistry 85. [1929—1930.] 209); c) durch Red. von α -Benzamido- β -[3-indolyl]-acrylsäure (F. 236°), dargestellt aus Indol- β -aldehyd u. Hippursäure, in A. mit 5%ig. Pd-C bei 50° unter 40 lb Druck, Entfernung des A. im Vakuum, Aufnehmen des grauen Rückstandes in wenig A. u. Zugabe von Wasser. (J. Amer. chem. Soc. 67. 36—37. Jan. 1945. Rensselaer, N. Y., Winthrop Chem. Comp. Laborr.) HORST BAGANZ. 3081

E. E. Howe, A. J. Zambito, H. R. Snyder und M. Tishler, *Die Anwendung einer neuen Alkylierungsreaktion auf die Tryptophansynthese*. Die Kondensation von Gramin (III) u. Acetamidomalonester (II) in A. in Ggw. von Na-Äthylat führte nur in geringem Maße zu Äthyl- α -acetamido- α -carbäthoxy- β -[3-indolyl]-propionat (I). Bessere Ergebnisse konnten durch Erhitzen in einem Lösungsm. wie Pyridin oder Dioxan auf 165°, 90% Ausbeute bei Zusatz von wenig NaOH erzielt werden. I wurde außerdem durch Alkylierung von II mit 3-Diäthylaminomethylindol bzw. 3-[N-Piperidylaminomethyl]-indol dargestellt. Während Phthalimidomalonester mit III unter Bldg. von *Skatylphthalimidomalonester* reagiert, findet mit Diketopiperazin oder Hydantoin keine Umsetzung statt. — III ist bei Temp. über 131° in Pyridin in Ggw. von gepulvertem Na-Äthylat nicht stabil. Durch Erhitzen mit Piperidin findet Abspaltung von Dimethylamin unter Bldg. von 3-Piperidinomethylindol statt. Das Reaktionsgemisch von III u. II ist gegen Luft sehr empfindlich.

Versuche: Äthyl- α -acetamido- α -carbäthoxy- β -[3-indolyl]-propionat (I), F. 158 bis 159°; a 1) durch 5std. Erhitzen von III mit II u. gepulvertem NaOH in Toluol unter Rühren u. Einleiten von N₂ u. mehrstd. Kühlen des Filtrates, 90% (Ausbeute), mit Soda 77,5%, a 2) durch 2std. Kochen von III u. II in Pyridin, Einengen, Verdünnen mit W. u. Abkühlen auf 5° 54,6%. In Ggw. von gepulvertem NaOH 73%, a 3) durch Zugabe von III zu der Schmelze von II bei 150°, Abkühlen auf 70°, Lösen in A. u. Verdünnen mit W., 54%, b) aus II, Skatyl-diäthylamin, Toluol u. gepulvertem NaOH, 85,5%, c) aus II u. β -[N-piperidylmethyl]-indol; 64%. — Äthylskatylphthalimidomalonester, C₂₄H₂₂O₆N₂, F. 175—176° (A.), durch 5std. Kochen von Äthylphthalimidomalonester mit III u. gepulvertem NaOH in Toluol, hellgrüne Kristalle. (J. Amer. chem. Soc. 67. 38—39. Jan. 1945. Rahway, N. J., Merck & Co., Res. Laborr. und Univ. of Ill., Noyes Chem. Labor.)

HORST BAGANZ. 3081

Henry R. Henze und Winfred C. Craig, *Die Reaktion gewisser α -Morpholinoalkylarylketone mit Kaliumcyanid und Ammoniumcarbonat*. In Fortsetzung ihrer Arbeiten stellen Vff. 5-[4'-Oxyphenyl]-5-[morpholinomethyl]-hydantoin u. 5-[3'.4'-Dioxyphenyl]-5-[morpholinomethyl]-hydantoin (III) nach der Meth. von BUCHERER dar. 5-[1'-Morpholinoäthyl]-5-phenylhydantoin entsteht nicht aus α -Morpholinopropiophenon, statt dessen 5-Phenylhydantoin (IV) u. daraus durch Oxydation 5-Phenyl-5-[5'-phenylhydantoinyl-(1')]hydantoin (V). IV u. 5-Phenylhydantoin werden mit verd. HCl aus den entsprechenden substituierten Hydantoinen dargestellt. Durch Spaltung mit HJ werden verschied. Hydantoinen in 5-Oxymethyl-5-phenylhydantoin (VI) umgewandelt. VI wird aus Benzoylcarbinolacetat nach obigem Verf. nicht erhalten, statt dessen 4-Phenylloxazolidon-(2)-carbonsäure-(4)-amid (VII).

Versuche: α -Morpholinoacetophenonhydrochlorid (I), F. 222—223° (Zers.), Darst. nach RUBIN u. DAY (J. org. Chemistry 5, [1940.] 54, Kristalle, (Zers.); 61% (Ausbeute). — 5-[Morpholinomethyl]-5-phenylhydantoin (II), F. 204—205°, aus I, KCN u. Ammoncarbonat in 50%ig. A., 11 Std. bei 55°; Kristalle aus A.; 72%. — 5-[4'-Oxyphenyl]-5-[morpholinomethyl]-hydantoin, C₁₄H₁₇O₃N₃, F. 253—254° (Schäumen), Darst. analog II, KCN-Überschuß 1:2,5, aus 4-Oxy- α -morpholinoacetophenon, Einengen der Reaktionslsg., Abtrennung des Ausgangsprod. mit Aceton, Lösen in HCl u. Umfällen; Kristalle; 55%. — 5-[3'.4'-Dioxyphenyl]-5-[morpholinomethyl]-hydantoin (III), C₁₄H₁₇O₅N₃, Darst. analog Vorst. aus 3,4-Dioxy- α -morpholinoacetophenon [F. 204° (Zers.)], KCN-Überschuß 1:3,5; Kristalle aus A. als Hydrat, F. 211—212° (Schäumen); 56%. Hydrochlorid, F. 202—204° (Zers.), aus HCl-Lsg. u. anschließendem Trocknen, Pulver. Neutralisieren der wss. Lsg. des Hydrochlorids mit Morpholin, Kristalle aus A., im Vakuum getrocknet gibt wasserfreies III, F. 215—216° (Zers.). — α -Morpholinopropiophenonhydrochlorid, C₁₃H₁₆ONCl, F. 239—240° (Zers.), aus α -Brompropiofenon u. Morpholin in A. bei 5—15°, Entfernen des Morpholinhydrobromids, Sättigen des Filtrats mit HCl u. Herauslösen des Morpholinhydrochlorids mit A., Kristalle aus sd. A.; 82%. — α -Morpholinopropiophenon, Kp.₇₃ 210—211°, aus vorst. Verb. mit 10%ig. NaOH; Öl, D.₄²³ 1,09880; n_D²³ 1,5393; Mol.-Refr. 62,56; 93%. Semicarbazon, C₁₄H₂₀O₂N₄, F. 206—207°, aus verd. A. Kristalle. — Verss. der Darst. von 5-[1'-Morpholinoäthyl]-5-phenylhydantoin aus vorst. Verb. analog II unter gleichen oder veränderten Bedingungen gelangen nicht, 50% des Hydrochlorids werden zurückgewonnen, aus den Reaktionslsgg. werden 5-Phenylhydantoin (IV), C₉H₉O₂N₂, F. 180,5—181,5°, Flocken aus A., u. 5-Phenyl-5-[5'-phenylhydantoinyl-(1')]hydantoin (V), C₈H₁₄O₄N₄, F. 325—327°, Pulver, isoliert. Verseifung von II in wss. Lsg. gibt CH₂O u. V. Verseifung mit sehr verd. HCl gibt CH₂O u. 5-Oxymethyl-5-phenylhydantoin (VI), F. 230,5—231,5° (Schäumen), aus sd. A. Nadeln. Wird II in W. durch sehr wenig HCl in Lsg. gebracht u. dann erhitzt (12 Std.), so entsteht nur IV, F. 185°. — Hydrolyse von 5-[Morpholinomethyl]-5-phenylhydantoin: In wss. Lsg. mit verd. HCl 16 Std. erhitzt; CH₂O u. 5-Phenylhydantoin, C₁₁H₁₂O₂N₂, F. 167°, Kristalle. — 5-Oxymethyl-5-phenylhydantoin (VI), C₁₀H₁₀O₃N₂, F. 230,5—231,5° (Zers.) durch 10 Min. Kochen von 5-[n-Butoxymethyl]-5-phenylhydantoin mit konz. HJ u. Verdünnen mit W., aus sd. A. Kristalle. VI wird auch aus den Methoxymethyl- u. sek.-Butoxymethylanalogen erhalten. VI spaltet mit HCl teilweise die Oxymethylgruppe ab u. geht in IV über. — Benzoylcarbinolacetat, F. 48—49°, aus Phenyllessigsäurechlorid, Eisessig u. Na-Acetat durch 4 Std. Kochen; Kristalle aus Mischung von Bzl. u. Skellysolve C; 82,5%. — 4-Phenylloxazolidon-(2)-carbonsäure-(4)-amid (VII), C₁₀H₁₀O₃N₂, F. 187—188°, entsteht statt des erwarteten VI aus vorst. Verb. analog II, Kristalle aus sd. A., 53%. Säure (VIII), C₁₀H₈O₄N₂, F. 188—189°, aus VII durch Kochen mit HCl, Kristalle; 90%. — VIII gibt mit Thionylchlorid das Säurechlorid, welches mit NH₄OH wieder VII ergibt. — α -Amino- β -oxy- α -phenylpropionsäure, aus VIII, F. 254—255° (Zers.), durch 5 Std. Kochen mit HCl, Kristalle aus Eisessig, oder aus VII mit 20%ig. KOH bei 27°, aus sd. A. Kristalle. (J. org. Chemistry 10, 2—9. Jan. 1945. Austin, Tex., Univ. of Tex., Dep. of Chem.)

SCHÖNEWALD. 3122

Winfred C. Craig und Henry R. Henze, *Reaktion von α -Morpholinopropiophenon mit Kaliumcyanid und Ammoncarbonat*. Vff. untersuchen die Gründe des Versagens der BUCHERER-Rk. bei α -Morpholinopropiophenon (I) (vgl. vorst. Ref.), indem sie die Reaktionsbedingungen weitgehend variieren. Dabei erhalten sie als neue Prodd. 2,5-Dimethyl-3,6-diphenylpyrazin (II) u. das Dipeptid der α -Aminophenyllessigsäure. Die Bldg. dieser Verbb. über dabei als Zwischenprodd. auftretende Benzoesäure u. dl-Mandelsäure wird diskutiert. Darst. von II nach KOLB [1896] bzw. COLLET [1897] führt außerdem zur Isolierung von 2,4-Dimethyl-5-phenylimidazol (III), 2,6-Dimethyl-3,5-diphenylpyrazin (?) (IV) u. 2,5-Diphenyl-4-methylimidazol (V).

Versuche: 2,5-Dimethyl-3,6-diphenylpyrazin (II), C₁₈H₁₆N₂, F. 127°, aus dem Hydrochlorid von I, KCN u. Ammoncarbonat in 60%ig. A., 15 Std. im Autoklaven bei

105°, aus sd. A. Kristalle. Als Nebenprod. wird das *Dipeptid* der α -*Aminophenyllessigsäure*, $C_{11}H_{16}O_3N_2$, erhalten, sublimieren bei 226—228°, Kristalle. — Werden Propylenglykol u. W. als Lösungsm. beim gleichen Vers. genommen, so entsteht neben II wenig 5-*Phenyl-5-[5'-phenylhydantoinyl-(1')]-hydantoin*. — Rk. von I mit KCN im Autoklaven, 14 Std. bei 110° gibt neben ca. 80% I *Benzoessäure* u. *d,l-Mandelsäure*. — Rk. von I mit Ammoncarbonat in 50%ig. A., 164 Std. bei 58—60° gibt 2,4-*Dimethyl-5-phenylimidazol* (?) (III), $C_{11}H_{12}N_2$, F. 222,5—223,5°, Platten aus sd. Bzl., u. ca. 50% I. — Der gleiche Vers., aber bei 48 Std. Erhitzen auf 112—115° im Autoklaven gibt II u. 2,6-*Dimethyl-3,5-diphenylpyrazin* (?) (IV), $C_{18}H_{16}N_2$, F. 102°, aus verd. A. Platten. — II, F. 127°, aus α -Brompropionphenon u. NH_3 in A. 8 Tage bei Zimmertemp., aus A. Kristalle. *Pikrat* (?), F. 153 bis 155°, gibt beim Waschen mit W. II. Aus den Mutterlaugen dieses Vers. wird III (*Pikrat*, F. 174,5—175,5°, nach Erstarren u. Wiederschmelzen F. 167—168°) u. 2,5-*Diphenyl-4-methylimidazol* (V), $C_{16}H_{14}N_2$, F. 214—215°, Platten aus verd. A., sowie IV isoliert. — Die Verbb. III, IV, u. V haben bei KOLB eine andere Zusammensetzung. (J. org. Chemistry 10. 10—15. Jan. 1945. Austin, Tex., Univ. of Tex., Dep. of Chem.) SCHÖNEWALD. 3122

J. C. E. Simpson, 6-*Aminoaceto*veratron und 5,6-*Dimethoxy-3-methylantranil*. 6-Nitroaceto

veratron (I) wird je nach den Bedingungen entweder zu einer Verb. vom F. 133° oder zu einer vom F. 108° oder zu einem Gemisch beider reduziert. Beide Verbb. sind als 6-*Aminoaceto*veratron (II) bezeichnet worden. Die 1. von LAWSON, PERKIN u. ROBINSON (J. chem. Soc. [London] 125. [1924.] 626) u. die 2. von MANNICH u. BERGER (C. 1939. I. 4182). Diese betrachteten die 1. jedoch als 4,5-*Dimethoxy-C-methylantranil* (vom Vf. in vorliegender Arbeit als 5,6-*Dimethoxy-3-methylantranil* (III) bezeichnet). Ihre Annahme erwies sich durch vorliegende Unters. als richtig. III ist Zwischenprod. bei der Red. von I zu II.

Versuche: 6-*Nitroaceto*veratron (I), F. 133,5—135° (A.), 13,5 g gepulvertes Aceto

veratron wurden in 10—12 Min. bei —5° bis —3° in ein Gemisch aus 47 cm³ HNO₃ (D. 1,42) + 20 cm³ konz. H₂SO₄ eingerührt u. nach 1/2 Std. in W. gegossen; 14,5 g (Ausbeute). — *Furfurylidenderiv.*, $C_{15}H_{13}O_6N$, F. 150—151°, zu einer heißen Lsg. von 5 g I u. 3,5 cm³ Furfurol in 50 cm³ A. wurde 1 cm³ 30%ig. KOH hinzugefügt, blaßgelbe Nadeln aus verd. Essigsäure; 5,85 g. *Anisylidenderivat*, $C_{18}H_{17}O_6N$, zitronengelbe Nadeln aus wss. Essigsäure, F. 170°. — 5,6-*Dimethoxy-3-methylantranil* (III), $C_{10}H_{11}O_3N$, F. 133—134°, bei Red. von 5 g I in 25 cm³ Essigsäure mit 22 g SnCl₂ · 2 H₂O in 28 cm³ konz. HCl (2 Std.), fast farblose Nadeln aus Methanol; 1,85 g. Daneben 1 g II ($C_{10}H_9O_3N$, blaßgelbe Nadeln aus Ae., F. 106—108°. *Acetyl*deriv. (IV), $C_{12}H_{15}O_4N$, farblose Nadeln aus Bzl.-Ligroin, F. 127 bis 128°). — Zu einer auf dem Dampfbad erhitzten Lsg. von 5 g I in 40 cm³ Essigsäure wurden innerhalb 1 Std. 7,5 g Fe-Feilspäne u. zu Anfang u. nach 3/4 Std. je 10 cm³ W. gegeben. Nach 1 1/2 Std. wurde verd. u. ausgeäthert; 3,2 g II, F. 103—105°. II entstand auch bei Red. mit Fe in Methanol u. konz. HCl. — 0,6 g III, 0,9 g NH₂OH · HCl u. 1,2 g geschmolzenes Na-Acetat wurden in 12 cm³ 50%ig. A. 1 1/2 Std. gekocht. Nach Einengen im Vakuumexsikkator 0,35 g rohes II-*Oxim*, aus W. farblose Nadeln, F. 154,5 bis 156°; aus den Mutterlaugen II. — 4-*Nitro-5-acetamidoveratrol*, F. 196—197°, 1,5 g IV wurden unterhalb —10° in 12 Min. in 10 cm³ eines Gemisches aus 10 cm³ HNO₃ (D. 1,42), 4 cm³ Essigsäure u. 2 cm³ W. eingetragen. Nach 6 Min. goß man auf Eis u. kristallisierte den Nd. aus A. um: goldene Nadeln; 1,25 g.—4-*Nitro-5-amino*veratrol, $C_8H_{10}O_4N_2$, F. 173—174°, durch 1/2std. Kochen mit einem Gemisch aus gleichen Teilen A., W. u. konz. HCl, aus A. orangefarbene Nadeln. (J. chem. Soc. [London] 1946. 94—97. Febr. Durham, Univ.) LEHMSTEDT. 3132

E. R. H. Jones, F. A. Robinson und M. N. Strachan, *Aminoalkylester* von *Thiazol-carbonsäuren* und 4-*Thiazolylessigsäuren*. *Dialkylaminoäthylester* u. andere *Deriv.* von 4-*Methylthiazol-5-carbonsäure* (I), 2,4-*Dimethylthiazol-5-carbonsäure* (II), 2-*Methylthiazol-4-carbonsäure* (III), *Thiazolyl-(4)-essigsäure* (IV), 2-*Methylthiazolyl-(4)-essigsäure* (V) u. 2-*Amino-4-methylthiazol-5-carbonsäure* (VI) wurden hergestellt u. pharmakolog. untersucht. Sie zeigen analept. u. spasmolyt. Eigg., die neurotrop. Wrkg. ist weniger ausgeprägt als die musculotropische.

Versuche: 4-*Methylthiazol-5-carbonsäure* (I), *Pikrat* des Äthylesters, $C_{13}H_{12}O_9N_2S$, F. 110°, aus A. gelbe Nadeln; der Äthylester (XI) liefert beim 1/2std. Erhitzen mit 10%ig. KOH auf dem Dampfbad fast 100% I. *Chininsalz*, $C_{25}H_{29}O_9N_3S$, F. 189,5° (Zers.), in alkoh. Lsg. hergestellt, Nadeln aus Äthylacetat. *Chlorid* (VII), C_5H_4ONClS , F. 64°, aus I u. SOCl₂ (3 Std. Kochen, Entfernen des SOCl₂, Sublimation aus Bad von 40—55° bei 10⁻⁴ mm). — 3 g VII u. 2,2 g Diäthylaminoäthanol (VIII) wurden in 25 cm³ Aceton (Lsg. a) 6 Std. unter Rückfluß erhitzt (Meth. A): 75 bis 80% *Hydrochlorid* des I-*Diäthylaminoäthylesters* (IX), $C_{11}H_{18}O_2N_2S \cdot HCl$, F. 167°, Nadeln

aus Alkohol — Aceton. Durch Eindampfen der Lsg. a, Behandeln des Rückstandes mit NaHCO_3 u. Ausäthern 85% **IX**, $\text{C}_{11}\text{H}_{16}\text{O}_2\text{N}_2\text{S}$, F. ca. 1—20, Kp_{10-4} bei 80° Badtemp., n_D^{24} 1,5060. Durch Schütteln von **IX** (5 Min.) mit 2n NaOH fast 100% **I** u. **VIII** (**VIII-Pikrat**, $\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{O}_8\text{N}_4$, gelbe Kristalle aus Aceton, F. 79°). **IX-Monopikrat**, $\text{C}_{17}\text{H}_{21}\text{O}_9\text{N}_5\text{S}$, gelbe Kristalle aus Aceton, F. 132°. **Dipikrat**, $\text{C}_{23}\text{H}_{24}\text{O}_{16}\text{N}_8\text{S}$, gelbe Kristalle aus Aceton, F. 125—126°. **IX-Methojodid** (einige Tage Stehen bei 20° mit überschüssigem CH_3J), $\text{C}_{12}\text{H}_{20}\text{O}_2\text{N}_2\text{JS}$, Blättchen aus Aceton-A., F. 195°. — Meth. B: 3 g **I**, 2 g K_2CO_3 u. 4,3 g β -Chloräthyläthylamin (**X**) wurden in 100 cm^3 Aceton 4 Std. erhitzt. Nach Eindampfen des Filtrats Dest. des Rückstandes: 60% **IX**, F. 3°, Kp_{12} 162—163°, n_D^{19} 1,5106. — Meth. C: 2,6 g **XI** wurden in 8 g **VIII** 20 Std. auf 170—175° erhitzt, so daß der gebildete **A.** abdestillieren konnte: 70% **IX**, Kp_{15} 165—166°, $\text{n}_D^{13,5}$ 1,5102. — 6 $\frac{1}{2}$ std. Kochen von 1,9 g **IX** mit 40 cm^3 **A.** gab 0,5 g **VIII** u. 1,2 g **XI**. — Nach Meth. **A.** wurden folgende Esterhydrochloride von **I** hergestellt: β -Dimethylaminoäthylesterhydrochlorid, $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{O}_2 \cdot \text{N}_2\text{S} \cdot \text{HCl}$, F. 202°, Prismen aus **A.**—Aceton. β -Piperidinoäthylesterhydrochlorid, $\text{C}_{12}\text{H}_{18} \cdot \text{O}_2\text{N}_2\text{S} \cdot \text{HCl}$, F. 190° (Zers.), Nadeln aus **A.**—Aceton. β -Morpholinoäthylesterhydrochlorid, $\text{C}_{11}\text{H}_{16}\text{O}_2\text{N}_2\text{S} \cdot \text{HCl}$, F. 207° (aus **A.**, Zers.). β -Diäthylaminopropylesterhydrochlorid, $\text{C}_{12} \cdot \text{H}_{20}\text{O}_2\text{N}_2\text{S} \cdot \text{HCl}$, F. 156,5°, Nadeln aus **A.**—Bzn. (60—80°). γ -Diäthylaminopropylesterhydrochlorid, $\text{C}_{12}\text{H}_{20}\text{O}_2\text{N}_2\text{S} \cdot \text{HCl}$, F. 153°, Nadeln aus **A.**—Aceton u. dann aus **A.**—Bzn. (60—80°). — β -Chloräthylester von **I**, $\text{C}_7\text{H}_9\text{O}_2\text{NClS}$, F. 59°, Kp_{20} 150—160°, eine Lsg. von 30,8 g von α -Bromacetessigsäure- β' -chloräthylester in 10 cm^3 **A.** wurde in eine auf 8° gekühlte Lsg. von 9,3 g Thioformamid in 20 cm^3 **A.** in 7 Min. eingerührt (Temp. unter 30°). Nach Stehen über Nacht wurden 200 cm^3 **W.** u. 50 cm^3 konz. **HCl** zugefügt, nichtbas. Prodd. mit **Ae.** entfernt, NaHCO_3 zugegeben u. mit **Ae.** aufgearbeitet: erstarrendes gelbes Öl, Nadeln aus **PAe.**; 6 g. **Pikrat**, $\text{C}_{13}\text{H}_{11}\text{O}_9\text{N}_4\text{ClS}$, gelbe Tafeln aus **A.**, F. 115°. — Verss., diesen Ester in **IX** umzuwandeln, waren nur nach Ersatz des **Cl** durch **J** u. nachfolgendes Erhitzen mit $\text{NH}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ (Rohr, 130°) erfolgreich. Sonst entstand meist **N.N.N'.N'.Tetraäthyl-1,2-diaminoäthan**, $\text{C}_{16}\text{H}_{24}\text{N}_2$, Kp_{20} 78—80°, n_D^{20} 1,4366. **Dihydrochlorid**, F. 190 bis 191°. **Dipikrat**, $\text{C}_{22}\text{H}_{30}\text{O}_{14}\text{N}_6$, gelbe Tafeln aus Aceton, F. 243° (Zers.). — **Diäthylamid** von **I**, $\text{C}_9\text{H}_{14}\text{ON}_2\text{S}$, Kp_{23} 169—170°, a) 3 g **I**-Chlorid u. 2,1 g $\text{NH}(\text{C}_2\text{H}_5)_2 \cdot \text{HCl}$ wurden 2 Std. auf 160° unter öfterer Rückgabe des Sublimats in die Schmelze erhitzt, Behandlung mit verd. **NaOH** u. Ausäthern, blaßgelbes Öl, n_D^{25} 1,5240, mit **W.** mischbar; 2,2 g. b) 10 g **I**-Chlorid u. 9,8 g $\text{NH}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ gibt man in 300 cm^3 kalten **Ae.**, filtriert nach 5 Min. das $\text{NH}(\text{C}_2\text{H}_5)_2 \cdot \text{HCl}$ ab u. dest.: 10,3 g. **Pikrat**, $\text{C}_{15}\text{H}_{17}\text{O}_8\text{N}_5\text{S}$, F. 118°, gelbe Kristalle aus Aceton. — Die folgenden **Amide** wurden nach Meth. b) dargestellt: 90% **Dimethylamid** von **I**, $\text{C}_7\text{H}_{10}\text{ON}_2\text{S}$, wasserlös. Öl, Kp_{23} 164°, n_D^{22} 1,5460. **Pikrat**, $\text{C}_{13}\text{H}_{13}\text{O}_8\text{N}_5\text{S}$, gelbe Kristalle aus Aceton, F. 109°. **Piperidinoamid** von **I** (**4-Methylthiazol-5-carbonsäure-N-N-pentamethylenamid**), $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{ON}_2\text{S}$, Kp_{23} 197°, n_D^{21} 1,5634. **Pikrat**, $\text{C}_{16}\text{H}_{17}\text{O}_9\text{N}_5\text{S}$, gelbe Nadeln aus **A.**, F. 148,5°. — 75% **Morpholinoamid** von **I**, $\text{C}_9\text{H}_{12}\text{O}_2\text{N}_2\text{S}$, F. 54—55°, Prismen aus **Bzn.** (Kp. 80—100°), Kp_{23} 206°, n_D^{21} 1,5649, sehr hygroskopisch. **Pikrat**, $\text{C}_{15}\text{H}_{15} \cdot \text{O}_9\text{N}_5\text{S}$, F. 181,5° (geringe Zers., aus Aceton). — 12 g **II**, 13 g Aceton u. 6 g K_2CO_3 wurden in 400 cm^3 Aceton wie bei Meth. **B** behandelt: 80% β -Diäthylaminoäthylester von **II**, $\text{C}_{12}\text{H}_{20}\text{O}_2\text{N}_2\text{S}$, Kp. 3 121—124°, n_D^{21} 1,5071. **Dipikrat**, $\text{C}_{24}\text{H}_{26}\text{O}_{16}\text{N}_8\text{S}$, gelbe Nadeln aus Aceton, F. 163°. — Aus **II**-Äthylester u. NH_3 (D. 0,88) **II-Amid**, $\text{C}_6\text{H}_8\text{ON}_2\text{S}$, F. 140°, aus **A.**—**Bzn.** Tafeln oder Nadeln. — Bei Vermischen von 4 g Thioacetamid (**XII**) in 25 cm^3 **A.** mit 7,8 g Brombrenztraubensäureäthylester stieg die Temp. auf 60°. Nach Stehen über Nacht bei 20° wurde 2n **HCl** hinzugefügt u. nichtbas. Prodd. durch **Ae.** entfernt. Ausäthern nach Zusatz von NaHCO_3 gab 75% Äthylester von **III**, $\text{C}_7\text{H}_9\text{O}_2\text{NS}$, F. 58°, sublimiert aus **Bad** von 70° bei 10^{-4} mm, aus **Bzn.** Nadeln. — Aus vorst. Äthylester **III-Amid**, $\text{C}_6\text{H}_8\text{ON}_2\text{S}$, F. 152° (aus **A.**—**Benzin**). — 10 g des vorst. Äthylesters wurden in 40 cm^3 **VIII** 36 Std. gelinde unter kurzem Luftpfeiler erhitzt: 70% β -Diäthylaminoäthylester von **III**, $\text{C}_{11}\text{H}_{16}\text{O}_2\text{N}_2\text{S}$, Kp. 3,5 140°, n_D^{19} 1,5170, wasserlöslich. **Monopikrat**, $\text{C}_7\text{H}_{21}\text{O}_9\text{N}_5\text{S}$, F. 74 bis 76° (aus wss. Aceton). — **IV** ließ sich schlecht verestern. Daher wurden 28,7 g γ -Bromacetessigsäure (**XIII**) unterhalb 40° in 50 cm^3 **A.** nach u. nach mit 11 g Thioformamid in 15 cm^3 **A.** verführt. Nach 15 Min. Kochen wurde mit 2n **HCl** stark verd. u. mit **Ae.** ausgezogen. Die wss. Lsg. gab nach Zusatz von NaHCO_3 u. Ausäthern 5,6 g **IV-Äthylester**, $\text{C}_7\text{H}_9\text{O}_2\text{NS}$, Kp_{15} 122°, n_D^{17} 1,5115. **Pikrat**, $\text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{O}_9\text{N}_4\text{S}$, gelbe Nadeln aus **A.**, F. 112°. — Aus 3,4 g des vorst. Äthylesters durch Schütteln mit 20 cm^3 10%ig. **KOH** 2 g **IV**, $\text{C}_5\text{H}_5 \cdot \text{O}_2\text{NS}$, F. 139°, Nadeln aus **Bzl.**, mit SOCl_2 blaue, bald bläulichrot werdende Färbung, Absorptionsmaximum 2400 Å, $\epsilon = 3500$. Aus **IV** mit NH_3 (D. 0,88), 75% **IV-Amid** $\text{C}_5\text{H}_6 \cdot \text{ON}_2\text{S}$, F. 124°, aus **A.**—**Bzn.** Tafeln. — 8,6 g des vorst. Esters u. 15 g **VIII** gaben nach Meth. **C** (24 Std.) 90% β -Diäthylaminoäthylester von **IV**, $\text{C}_{11}\text{H}_{16}\text{O}_2\text{N}_2\text{S}$, Kp_{29} 186°, blaßgelbes wasserlös. Öl, n_D^{21} 1,5048. **Dipikrat**, $\text{C}_{23}\text{H}_{24}\text{O}_{16}\text{N}_8\text{S}$, F. 102° (aus Essigester oder **Chf.**—Aceton). — In eine alkoh. Lsg. von 9 g **XIII** wurden 3,2 g **XII** langsam eingerührt. Nach erfolgter Lsg. ließ man 16 Std. stehen u. vereinigte 6 gleiche Ansätze. Dann fügte

man 500 cm³ 2nHCl hinzu, ätherte aus, versetzte den wss. Teil mit NaHCO₃ u. ätherte erneut aus: 35 g Äthylester von V, Kp.₁₃ 127°, n_D²¹ 1,5020. Pikrat, C₁₄H₁₄O₉N₄S, aus A. oder Aceton Nadeln, F. 98 oder 105°, unabhängig vom Lösungsmittel. — Aus vorst. Ester durch wss. KOH V, F. 124°, aus W. oder Bzl. Nadeln, Absorption (in A.) 2420 Å, ε=4500. — Mit NH₃ (D. 0,88) entstand aus vorst. Ester das V-Amid, C₈H₈ON₂S, F. 141°, aus A.-Bzl. Tafeln oder Nadeln. — 10,7 g V, 15 g Aceton u. 20 g K₂CO₃ in 200 cm³ Aceton wurden 4 Std. nach Meth. A erhitzt: 70% 2-Methylthiazolyl-4-essigsäure-β-diäthylaminoäthylester, C₁₂H₂₀O₂N₂S, Kp.₄ 131°, n_D¹⁹ 1,5001. Dipikrat, C₂₄H₂₄O₁₆N₈S, F. 126° (aus Aceton). Oder aus 5,5 g Äthylester von V u. 10 g VIII durch 32 Std. Erhitzen nach Meth. C; 55%. — Zu einer Lsg. von 49,4 g Acetessigsäure-β-chloräthylester in 58 cm³ CS₂ u. 20 cm³ Chlf. wurden in 30 Min. 15,05 cm³ Br₂ gegeben. Nach mehrmaligem Waschen am nächsten Tage, Trocknen u. Eindampfen (50–55°, 20 mm) 61,3 g roher α-Bromacetessigsäure-β-chloräthylester (XIV), blaßbraune Flüssigkeit. Hiervon wurden 5mal je 10,5 g mit je 3,25 g XII behandelt; 23,5 g β-Chloräthylester von V, C₈H₁₀O₂NClS, Kp.₂₀ 170°, n_D¹⁸ 1,5266. Pikrat, C₁₄H₁₃O₉N₄S, gelbe Nadeln aus verd. A., F. 103–104°. — In ein eisgekühltes Gemisch von 24 g XV (Darst. s. unten), 125 cm³ W. u. 75 cm³ 2nHCl wurden in 20 Min. 19,2 cm³ Br₂ eingebracht u. das Rühren bei 0° 2 Std. fortgesetzt. Nach Vermischen mit 24 g K-Acetat in 24 cm³ W. führte man 10 g in 25 cm³ W. suspendierten Thioharnstoff (XVI) hinzu u. rührte 16 Std. bei 20°. Filtrieren, Ausäthern, Zugeben von NH₃, Ausäthern u. Ae.-Rückstand aus A.-Bzn. umlösen. Sublimation (10⁻⁴ mm, Bad 110–120°) gab 5,5 g β-Diäthylaminoäthylester von VI, C₁₁H₁₉O₂N₂S, Tafeln, F. 121°. — Zu einer Lsg. von 22 g XVI in 300 cm³ W. wurden bei 0° 62 g XIV unter Schütteln zugefügt: β-Chloräthylester von VI, Hydrobromid, C₇H₉O₂N₂ClS · HBr, aus A.-Bzn., F. 210° (Zers.). Freie Base, C₇H₉O₂N₂ClS, Nadeln aus A., F. 164–165°. — 130 g Acetessigsäureäthylester (XVII) u. 80,5 g Äthylchlorhydrin wurden nach Meth. C erhitzt. Nach 3 Std. war die Temp. von 145 auf 190° gestiegen u. Fraktionierung gab 84 g Acetessigsäure-β-chloräthylester, C₈H₉O₂Cl, Kp.₁₉ 120–121°, n_D¹⁷ 1,4542. 2,4-Dinitrophenylhydrazon, C₁₂H₁₅O₄N₄Cl, tiefgelbe Nadeln aus A., F. 100°. — 39 g XVII wurden mit 35 g VIII nach Meth. C verarbeitet: 15 g Acetessigsäure-β-diäthylaminoäthylester (XV), C₁₀H₁₉O₂N, blaßgelbes Öl, Kp.₅ 83°, n_D¹⁸ 1,4481, mit W. mischbar. Pikrat, C₁₆H₂₂O₁₀N₄, gelbe Blättchen aus Essigester, F. 70°. (J. chem. Soc. [London] 1946. 87–91. Fernbr. London, Imperial Coll. u. Greenford, Middlesex, Glaxo Labor. Ltd.) LEHMSTEDT. 3142

U. P. Basu und S. J. Das-Gupta, Notiz über gewisse heterocyclische Sulfonamide. Es wird über die Darst. von 2-Sulfanilamido-4-methylthiazol auf etwas andere Weise als der von FOSBINDER u. WALTER (C. 1939. II. 3279) beschrieben, sowie über 2-Sulfanilamido-4.5.6.7 (im Orig.: 3.4)-tetrahydrobenzothiazol berichtet.

Versuche: 2-Amino-4.5.6.7-tetrahydrobenzothiazol, durch 1std. Kochen von 2-Chlorcyclohexanon u. Thioharnstoff in A., Abdest. des A., Aufnehmen in W., Alkalischieren mit K₂CO₃ u. Ae.-Extraktion; das halbfeste Prod. wurde in das Hydrochlorid, C₇H₉O₂N₂S · HCl, F. 234–244° (A.), übergeführt. — 2-[p-Acetylaminobenzolsulfonamido]-4.5.6.7-tetrahydrobenzothiazol, C₁₅H₁₇O₃N₃S₂ · H₂O, F. ~ 180° (A.-W. 1: 4), durch Stehen vorst. Verb. u. p-Acetylaminobenzolsulfonylchlorid (I) in Pyridin über Nacht. — 2-Sulfanilamido-4.5.6.7-tetrahydrobenzothiazol, C₁₃H₁₅O₂N₂S₂ · H₂O, F. 150–154° (verd. A.), durch 25 Min. Erwärmen vorst. Verb. mit 5%ig. alkoh.-wss. HCl. — 2-Sulfanilamido-4-methylthiazol, C₁₀H₁₁O₂N₂S₂, F. 236–237° (50%ig. A.), durch Stehen von I u. 4-Methylthiazol in Äthylacetat über Nacht, Eindampfen, Zugabe von kaltem W., Hydrolyse des erhaltenen 2-[p-Acetylaminobenzolsulfonamido]-4-methylthiazols mit 5%ig. HCl in 50%ig. A., Verdünnen mit W. u. Neutralisation mit NH₄OH. (J. Indian chem. Soc. 18. 167–68. März 1941. Calcutta, Bengal Immunity Res. Labor.) SPAETH. 3142

R. H. Shah und N. M. Shah, Die Kondensation von α-substituierten Acetoacetaten mit Phenolen. 6. Mitt. Die Kondensation von Phenolen mit Acetobernsteinsäureäthylester. (5. Mitt. J. Indian chem. Soc. 18. [1941.] 113) Vff. kondensieren Resorcin (I), Pyrogallol (II), Orcin (III), β-Naphthol (IV), Phloroglucin (V) u. m-Kresol (VI) mit Acetobernsteinsäureäthylester (VII) nach PECHMANN unter Bldg. von Cumarinderiv. u. untersuchen den Einfl. der —CH₂ · CO · O · C₂H₅-Gruppe als α-Substituenten auf den Reaktionsverlauf. Als Kondensationsmittel benutzen Vff. AlCl₃, POCl₃ u. P₂O₅ u. erhalten die gleichen Prodd. wie andere Autoren mit konz. H₂SO₄. Die verschied. Cumarin-3-essigsäurederiv. verhalten sich unterschiedlich gegen Decarboxylierung u. die FRIESSCHE Umlagerung.

Versuche: 7-Oxy-4-methylcumarin-3-essigsäureäthylester, F. 162–163° (A.), aus I u. VII in Ggw. von POCl₃ bei 20° in 16 Std.; fast 100% (Ausbeute). 7-Acetat, F. 98° (A.). 7-Benzat, F. 138°. — 7-Oxy-4-methylcumarin-3-essigsäure, F. 265–266°, aus I u. VII in Ggw. von AlCl₃ in absol. Nitrobenzol im Ölbad in 1 Std., Zugabe von HCl u. Destillation. Die Säure läßt sich nicht decarboxylieren. 7-Acetat, C₁₄H₁₂O₆, F. 199–200° (W.). 7-Ben-

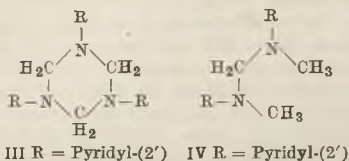
zoat, C₁₉H₁₄O₆, F. 190—191°. — 7-Oxy-8-acetyl-4-methylcumarin-3-essigsäure, F. 256 bis 257°, aus 7-Acetoxy-4-methylcumarin-3-essigsäureäthylester durch FRIESSche Verschiebung in Ggw. von AlCl₃ in 2 Std. bei 120—125°. — 5-Oxy-4,7-dimethylcumarin-3-essigsäureäthylester, C₁₅H₁₀O₆, F. 206° (A) aus wasserfreiem III u. VII in Ggw. von POCl₃. 5-Acetat, C₁₇H₁₂O₆, F. 91—92°. — 5-Oxy-4,7-dimethylcumarin-3-essigsäure, C₁₃H₁₀O₆, F. 270° (A.), durch Verseifung vorst. Äthylesters mit 2n NaOH in 15 Min. auf dem Wasserbad. 5-Acetat, C₁₆H₁₄O₆, F. 183—184° (Alkohol). — 7,8-Dioxy-4-methylcumarin-3-essigsäure, C₁₂H₁₀O₆, F. 270°, aus II u. VII in Ggw. von konz. H₂SO₄ in 16 Std. bei 20°. Diacetylderiv., C₁₄H₁₄O₆, F. 224—225° (verd. Essigsäure). Äthylester, C₁₄H₁₄O₆, F. 206° (Aceton), aus II u. VII in Ggw. von POCl₃ in sehr guter Ausbeute. Diacetylderiv., C₁₈H₁₈O₆, F. 123—124° (Alkohol). — 5,7-Dioxy-4-methylcumarin-3-essigsäureäthylester, C₁₄H₁₂O₆, F. 250° (A.), aus wasserfreiem V u. VII in Ggw. von POCl₃ in 16 Std. bei 20°, Diacetylderiv., C₁₈H₁₈O₆, F. 114—115°. — 5,7-Dioxy-4-methylcumarin-3-essigsäure, C₁₂H₁₀O₆, F. 285° (W.), durch Verseifung vorst. Äthylesters mit 2n NaOH in 20 Min. auf dem Wasserbad oder durch Kondensation von V mit VII in Ggw. von 80%ig. H₂SO₄. Diacetylderiv., C₁₆H₁₄O₆, F. 169—170° (Alkohol). — 4,7-Dimethyl-3-essigsäureäthylester, C₁₅H₁₀O₄, F. 106° (A.), aus VI u. VII in Ggw. von konz. H₂SO₄ in 16 Std. bei 0°. — 4,7-Dimethylcumarin-3-essigsäure, C₁₃H₁₂O₄, F. 193—194°, aus vorst. Äthylester durch Verseifung mit 2n NaOH auf dem Wasserbad. — 4-Methyl-β-naphthopyron-3-essigsäure, C₁₆H₁₂O₄, F. 199° (verd. A.), aus IV u. VII in Ggw. von konz. H₂SO₄ (16 Std.). Äthylester, F. 101° (Alkohol). (J. Indian chem. Soc. 19. 481—85. Nov. 1942. Ahmedabad, Gujrat Coll., The Madhavolai Ranchhodai Sci. Inst.) PAWLOWSKI. 3211

R. H. Shah und N. M. Shah, Die Kondensation von α-substituierten Acetoacetaten mit Phenolen. 7. Mitt. Die Kondensation von verschieden substituierten Phenolen mit Acetobernsteinsäureäthylester. (6. vgl. vorst. Ref.) Vff. untersuchen den Substituenteneinfl. verschieden substituiierter Phenole bei der PECHMANN-Kondensation mit Acetobernsteinsäureäthylester (I). Die Aktivität folgender Substituenten wurde geprüft: —COOCH₃, —COCH₃, —CO·C₆H₅, —NO₂ u. Halogen. Resorecylsäuremethylester (II) reagiert nur unter Abspaltung der —CH₂·CO·OC₆H₅-Gruppe in I unter Bldg. von 7-Oxy-6-carbomethoxy-4-methylcumarin (III). Der 7-Oxy-6-carbomethoxy-4-methyl-3-essigsäureäthylester konnte in keinem Falle isoliert werden. 2-Acetyl-(IV) u. 2-Benzoylresorcin (V) kondensieren glatt zu den erwarteten Cumarinderivaten. Resacetophenon, Resbenzophenon u. andere 4-Acylresorcine sowie 2- u. 4-Nitroresorcine kondensieren nicht. Die Halogenverb. sind bis auf das 4-Chlorphenol alle der Kondensation zugänglich. Bemerkenswert erscheint, daß 4-Bromresorcin (VI) unter Abspaltung von Br zum 7-Oxy-4-methylcumarin-3-essigsäureäthylester (VII) reagiert.

Versuche: 7-Oxy-6-carbomethoxy-4-methylcumarin (III), F. 213—214° (A.), aus I u. II in Ggw. von 80%ig. H₂SO₄ in 16 Std. bei 20°. 7-Acetat, F. 172—173°. — 7-Oxy-8-acetyl-4-methylcumarin-3-essigsäureäthylester, C₁₆H₁₆O₆, F. 167—168° (A.), aus IV u. I in Ggw. von POCl₃ in 20 Std. in der Kälte. 7-Acetat, C₁₈H₁₆O₇, F. 221—223° (A.). — 7-Oxy-8-acetyl-4-methylcumarin-3-essigsäure, C₁₄H₁₂O₆, F. 262—263°, aus vorst. Äthylester durch Verseifung mit 2n NaOH in 20 Min. im Wasserbad. — 7-Oxy-8-benzoyl-4-methylcumarin-3-essigsäureäthylester, C₂₁H₁₈O₇, F. 196—197° (A.), aus V u. I, in Ggw. von POCl₃. 7-Acetat, C₂₃H₂₀O₈, F. 177° (Alkohol). — 7-Oxy-8-benzoyl-4-methylcumarin-3-essigsäure, C₁₉H₁₄O₇, F. 255° (A.), aus vorst. Äthylester durch Verseifung mit 2n NaOH in 24 Std. bei 20°. — 6-Chlor-4-methyl-1,2-α-naphthopyron-3-essigsäureäthylester, C₁₈H₁₅O₄Cl, F. 185 bis 186° (A.), aus 4-Chlor-α-Naphthol (VIII) u. I in Ggw. von konz. H₂SO₄. — 6-Chlor-4-methyl-1,2-α-naphthopyron-3-essigsäure, C₁₆H₁₁O₄Cl, F. 276—277°, durch Verseifung vorst. Esters oder durch Kondensation von VIII mit I in Ggw. von 80%ig. H₂SO₄. Anilid, C₂₂H₁₆O₃NCl, F. 265—266°. — 7-Oxy-6-chlor-4-methylcumarin-3-essigsäureäthylester, F. 174° (A.), aus 4-Chlorresorcin u. I in Ggw. von konz. H₂SO₄ oder POCl₃ bei 0°. 7-Acetat, C₂₁H₁₅O₆Cl, F. 169°. — 7-Oxy-6-Chlor-4-methylcumarin-3-essigsäure, C₁₂H₉O₅Cl, F. 263° (verd. A.), aus vorst. Äthylester durch Verseifung mit 2n NaOH. — 7-Oxy-4-methylcumarin-3-essigsäureäthylester (VII): aus VI u. I in Ggw. von POCl₃. (J. Indian chem. Soc. 19. 486—88. Nov. 1942.) PAWLOWSKI. 3211

H. J. Kahn und V. A. Petrow, Einige Pyridyl-Analoga des Triphenylmethans. Um die Frage zu entscheiden, ob die Einführung von Ring-N- in die Benzolkerne von Triphenylmethanfarbstoffen eine Steigerung der baktericiden Wrkg. dieser Verb. zur Folge hat, wurden verschied. Methoden zur Synth. derartiger Verb. angewandt. Nach dem von PLAZEK u. SUCHARDA (Ber. dtsh. chem. Ges. 61. [1928.] 112) angegebenen Verf. wurde 4,4'-Bis-[dimethylamino]-diphenylcarbinol (I) mit 2-, 3- u. 4-Aminopyridin kondensiert. Im Gegensatz zu den Angaben von PLAZEK u. SUCHARDA entstand in allen Fällen Leuko-Kristallviolett. Bei Vakuumdest. des komplexen Reaktionsprod. von 2-Aminopyridin (II)

mit H₂CO entsteht das Trimere des hypothet. *Methylen-2-aminopyridin*, das als *1.3.5-Tris-[pyridyl-(2')]-trimethylentriamin* (III) angesprochen wird. Bei Red. von III mit sd. HCOOH entstehen II, *N-Methyl-II u. Methylen-bis-[pyridyl-(2)-methylamin]* (IV). Bei Rk. von I mit 2.6-Diaminopyridin (V) entsteht *Bis-[4-dimethylaminophenyl]-2.6'-diaminopyridyl-(3')-methan* (VI). Das Thio-Analoge von I, *4,4'-Bis[4-dimethylamino]-diphenylthiocarbinol* (VII), wurde nach dem Verf. von



Ges. 64. [1931.] 2839) hergestellt, wobei die Ausbeute durch Verwendung von Cumol als Lösungsm. wesentlich verbessert werden konnte. Die Kondensation von VII mit Anilin, *N-Methylanilin*, *N,N-Dimethylanilin* u. V führte zu den entsprechenden *Dipyridylphenylmethan-* bzw. *Tripyridylmethanderivaten*. Einige der Pyridylmethanderiv. konnten mit Chloranil zu Farbstoffen oxydiert werden. Die neuen Verb. wurden auf ihre bakteriostat. Wrkg. gegenüber *Staphylococcus aureus*, *Escherichia coli* u. *Pseudomonas pyocyanea* geprüft, doch sind die entsprechenden Triphenylmethanderiv. weit wirksamer.

Versuche: (FF. kor.) Kondensation von I mit 2-, 3- u. 4-Aminopyridin durch 4std. Erhitzen in verd. H₂SO₄ gibt in allen Fällen *Leuko-Kristallviolett*, F. 173—175°. — *1.3.5-Tris-[pyridyl-(2')]-trimethylentriamin* (III), C₁₈H₁₈N₆, F. 96°, aus II durch Auflösen in wss. H₂CO, Eindampfen u. Dest. des Rückstandes; aus der Fraktion Kp.₁₅ 170—220° scheiden sich nach Lösen in A. Kristalle von III ab; aus Bzn. Nadeln. — *Methylen-bis-[pyridyl-(2)-methylamin]* (IV), C₁₃H₁₆N₄, F. 132—133°, aus III durch 12std. Erhitzen mit HCOOH (D. 1.2), Abdestillieren der leichtflüchtigen Anteile, Hydrolyse mit konz. HCl Dest. u. Abtrennen der Fraktion Kp.₂₀ 258—260°, Kristalle aus Ligroin. Aus der Fraktion Kp.₂₀ 112—120° werden II (*Dibenzoylderiv.*, C₁₉H₁₄O₂N₂, F. 167°) u. *2-Methylaminopyridin* (*Benzoylderiv.*, C₁₃H₁₂ON₂, Kp.₁₁ 200—205°, F. 61—62°) isoliert. — *Bis-[4-dimethylaminophenyl]-2.6'-diaminopyridyl-(3')-methan* (VI), C₂₂H₂₇N₅, F. 181—182°, aus I u. V durch 2std. Erhitzen in verd. H₂SO₄, Prismen aus Bzl. + Ligroin. *Dibenzoylderiv.*, C₃₆H₃₅O₂N₅, F. 143—144°, mit Benzoylchlorid in Pyridin, seidige Nadeln aus Methanol. — *Bis-[6-dimethylaminopyridyl-(3')-thioketon*, F. 169°, aus Bis-[6-dimethylaminopyridyl-(3)]-methan u. S durch 4½std. Kochen in Cumol u. anschließende Hydrolyse mit 10%ig. HCl, gelbe Platten aus A.; 34% (Ausbeute). — *4-Aminophenyl-bis-[6'-dimethylaminopyridyl-(3')]-methan*, C₂₁H₂₅N₅, F. 166,5°, aus Bis-[6-dimethylaminopyridyl-(3)]-carbinol (VIII) u. Anilin durch 7std. Erhitzen mit verd. H₂SO₄, nach Reinigen über das *Benzoylderiv.* (C₂₈H₂₉ON₅, Platten, F. 200°), Nadeln aus wss. A.; 41%. — *4-Methylaminophenyl-bis-[6'-dimethylaminopyridyl-(3')]-methan*, C₂₂H₂₇N₅, F. 156—157°, analog vorst. Verb. aus VIII u. Methylanilin, Nadeln aus wss. A. u. dann aus Ligroin, 40%. *p-Toluolsulfonylderiv.*, C₂₉H₃₃O₂N₅S, F. 133°, mit p-Toluolsulfochlorid in Pyridin, Nadeln aus Ligroin. — *4-Dimethylaminophenyl-bis-[6'-dimethylaminopyridyl-(3')]-methan*, C₂₂H₂₉N₅, F. 137°, ebenso aus VIII u. Dimethylanilin, Nadeln aus Ligroin; 17%. — *Bis-[6'-dimethylaminopyridyl-(3')]-2.6-diaminopyridyl(3)-methan*, C₂₆H₂₅N₇, F. 233°, ebenso aus VIII u. V, kub. Kristalle aus Ligroin + Methanol; 62%. *Mono-p-toluolsulfonylderiv.*, C₂₇H₃₁O₂N₇S, F. 234—235°, gelbe Prismen aus Pyridin. *Monobenzoylderiv.*, C₂₇H₂₉ON₇, F. 210°, aus A. Nadeln. — Durch Oxydation mit Chloranil in sd. A. werden die Pyridylmethanderiv. zu Farbstoffen oxydiert. — Ergebnisse der Prüfung auf baktericide Wrkg. s. Original. (J. chem. Soc. [London] 1945. 858—61. Dez. London, Univ., Queen Mary Coll.)

K. FABER. 3231

Fred W. Neumann, Nolan B. Sommer, C. E. Kaslow und R. L. Shriner, *Lepidin*. Durch Red. von 2-Chlorlepidin in Eisessig mit H₂/Pd (55—70°, 1,8—2,2 at, 1,5—2 Std.); Kp.₁₄₋₁₅ 126 bis 127°. (Org. Syntheses 26. 45—49. 1946.)

TROFIMOW. 3231

Wilson Baker und A. S. Briggs, *Darstellung von jodhaltigen Röntgenkontrastmitteln*. 1. Mitt. *3.5-Dijodpyridon-(4)-N-essigsäure* („Perabrodil“). Bei der Rk. von Pyridin (das 2% AlCl₃ enthält) in Tetrachloräthanlg. mit Br₂ entsteht *4-Pyridylpyridiniumbromidhydrobromid*, aus dem beim Behandeln im Autoklaven *Pyridiniumbromid* u. *Pyridon-(4)* entsteht, das mit Jod in *3.5-Dijodpyridon-(4)* übergeführt wird. Dieses gibt mit Chlor-essigsäure *3.5-Dijodpyridon-(4)-N-essigsäure* [*N-Carboxymethyl-3.5-dijodpyridon-(4)*].

Versuche: *4-Pyridylpyridiniumbromidhydrobromid*, durch Erhitzen von 2 g AlCl₃ u. 20 cm³ Pyridin bis zur plötzlich einsetzenden Rk., Auffüllen mit Pyridin auf 100 cm³, Zufügen von 100 cm³ Tetrachloräthan, Zutropfen von 32 cm³ Br₂ unter Rühren u. Kühlen, 48std. Stehen unter Wasserausschluß, Verdünnen mit W. u. Einengen bis auf 300 cm³. — *Pyridon-(4)*, durch 8std. Erhitzen vorst. Lsg. im Autoklaven auf 150°, Filtrieren mit Kohle u. Abdest. von 200 cm³ der alkalisierten Lösung. — *3.5-Dijod-*

pyridon-(4) durch Istd. Erhitzen vorst. Lsg. mit 240 g Jod in 20%ig. NaOH (alle 5 Min. abwechselnd durch Zufügen ausreichender Mengen HCl u. NaOH die Lsg. alkalisieren u. ansäuern), Einleiten von SO₂ in die angesäuerte Lsg. zur Entfärbung des Jods u. Filtrieren; 110 g (Ausbeute). — 3.5-Dijodpyridon-(4)-N-essigsäure, F. 247°, aus 60 g Chlor-essigsäure u. einer Lsg. vorst. Verb. in 10%ig. NaOH durch Istd. Erhitzen, Zufügen von NaCl in der Wärme u. Abkühlen; cremefarbene prismat. Nadeln oder rhomb. Plättchen; 107 g. (J. Soc. chem. Ind., Trans. and Commun. 62. 189—91. Nov. 1943. Oxford, Univ., The Dyso Perrins Labor.) LEHWALD. 3231

Wilson Baker und H. Sansbury, Darstellung von jodhaltigen Röntgenkontrastmitteln. 2. Mitt. α -Phenyl- β -[3.5-dijod-4-oxyphenyl]-propionsäure („Biliselectan“). (1. vgl. vorst. Ref.) Das für die röntgenograph. Aufnahme von Gallenblasen empfohlene Kontrastmittel α -Phenyl- β -[3.5-dijod-4-oxyphenyl]-propionsäure (I) kann entweder aus p-Oxybenzaldehyd oder aus Anisaldehyd dargestellt werden. PERKIN-Kondensation mit Na-Phenylacetat liefert α -Phenyl- β -[4-oxy- bzw. 4-methoxyphenyl]-acrylsäure, aus der durch Hydrierung die entsprechenden Propionsäuren gewonnen werden. Nach Entmethylierung des 4-Methoxyderiv. erfolgt die Jodierung mittels JCl zu I.

Versuche: α -Phenyl- β -[4-oxyphenyl]-acrylsäure, F. 220° (unter CO₂-Entw.; nach Sintern bei 210°), aus p-Oxybenzaldehyd, wasserfreiem Na-Phenylacetat u. Acetanhydrid durch 17std. Erhitzen auf 170—180°, Gießen in W., Abgießen des W. nach Stehen, Verseifen mit NaOH + A., Filtrieren nach Ansäuern u. Digerieren des Nd. mit Bicarbonatlsg. bei 60°; Filtrieren u. Ansäuern des alkal. Auszuges; 83% (Ausbeute). Als Rückstand beim alkal. Auszug bleibt 4-Oxystilben. — α -Phenyl- β -[4-oxyphenyl]-propionsäure, F. 172—175°, aus vorst. Verb. durch 6std. Hydrierung in wss.-alkoh. Alkali in Ggw. von RANEY-Ni bei 2—3 at; 93% (roh). — α -Phenyl- β -[3.5-dijod-4-oxyphenyl]-propionsäure (I), C₁₅H₁₂O₃J₂, F. 159—160° (korr.), durch Zufügen einer erwärmten Lsg. von 25 g vorst. Verb. in konz. HCl u. Eisessig zu einer warmen Lsg. von JCl in W. + konz. HCl; 47—48 g roh. Reinigung durch Aufkochen in konz. NaCl-Lsg., nach Abwählen Filtrieren, Aufnehmen in W., Ansäuern u. Rekrystallisation aus Chlf. u. Alkohol. — α -Phenyl- β -[4-methoxyphenyl]-acrylsäure, F. 186°, aus Anisaldehyd wie vorst. beschrieben; 67%. Entmethylierung erfolgt durch 6 $\frac{1}{2}$ std. Sd. vorst. Verb. in HBr (D. 1,5) u. Essigsäure; 88% (J. Soc. chem. Ind., Trans. and Commun. 62. 191—92. Nov. 1943.) LEHWALD. 3231

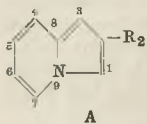
Wilson Baker, H. Sansbury und W. H. C. Simmonds, Darstellung jodhaltiger Röntgenkontrastmittel. 3. Mitt. Die Struktur von „Choloselectan“. (2. vgl. vorst. Ref.) „Choloselectan“, wurde von PRIBAM (Münchener med. Wschr. 83. [1936.] 1838) als 2'-[β -Oxyäthyl]-6.3'.5'-trijod-4'-oxyatophan angesehen. Seine Darst. aus 5-Jodisatin (I) u. 3.5-Dijod-4-oxy-2-[β -oxyäthyl]-acetophenon ist wegen der Unzugänglichkeit des letzteren schwierig. Im B. P. 467 946 [1936.] (SCHERING-KAHLBAUM) wird die Kondensation von 4-[β -Oxyäthoxy]-3.5-dijodacetophenon (II) mit I zu 6.3'.5'-Trijod-4'-oxy-3-[β -oxyäthyl]-atophan (III) beschrieben u. die Konst. von III durch Synth. aus I u. 3.5-Dijod-4-oxy- γ -oxybutyrophenon bewiesen; auf Grund der Ähnlichkeit der Zersetzungspunkte der beiden Prodd. werden diese als ident. angesehen. — Vff. wiederholen den Vers. u. stellen fest, daß der dort angegebene F. [244° (Zers.)] der des Rohprod. ist, daß das Reinprod. F. 274° hat u. daß die Zus. der Verb. auf 6.3'.5'-Trijod-4'-oxyatophan (IV) hinweist. Die Rk. von I mit 3.5-Dijod-4-oxyacetophenon liefert ein Prod. vom F. 271° [SCHERING-KAHLBAUM (l. c.), F. 215—226°], das keine Depression mit III aufweist. Die Konst. von IV wird durch katalyt. Abspaltung von Jod zu 4'-Oxyatophan (VI) bewiesen. Somit ist III von SCHERING-KAHLBAUM ident. mit IV, u. bei der Rk. von I mit II tritt keine Umlagerung, sondern Abspaltung der β -Oxyäthylgruppe ein. Abschließend werden einige substituierte β -Oxyäthoxyacetophenone einer FITZINGER-Rk. unterworfen, u. es wird festgestellt, daß bei Anwesenheit von Jodsubstituenten eine beträchtliche Abspaltung der β -Oxyäthylgruppe eintritt.

Versuche: 5-Jodisatin, F. 265°, aus 173 g Isatin, 200 g JCl u. 470 cm³ Eisessig durch 2std. Sieden; rote Prismen aus Eisessig; 210 g (Ausbeute). — p-Oxyacetophenon, F. 109°, Kp.₁₂ 178—180°, durch langsames Zufügen von Essigsäurephenylester zu einer Mischung von Nitrobenzol u. AlCl₃ unter Rühren u. Eiskühlung, nach Erwärmen Zufügen von 10%ig. HCl u. Dampfdest.; aus dem Destillierrückstand durch Dest.; 52%. — 3.5-Dijod-4-oxyacetophenon (V), F. 173°, aus 13,6 g vorst. Verb. in 20%ig. HCl durch Jodieren mit JCl wie oben; 29,7 g (roh). — 3.5-Dijod-4-[β -oxyäthoxy]-acetophenon (II), F. 93—94°, durch Abdampfen einer wss. Lsg. vorst. Verb. + KOH, 32std. Sieden mit Äthylenchlorhydrin in Methyläthylketon, Abdampfen, Gießen in W. u. Chloroformextraktion; gelbe Nadeln aus PAe.; durch Sieden in Alkali entsteht hieraus zum Teil 3.5-Dijod-4-oxyacetophenon, F. 171° (Alkohol). — 6.3'.5'-Trijod-4'-oxyatophan (IV), C₁₆H₈O₃NJ₃, F. 274° (Zers.), a) aus 6,6 g II u. 10,3 g I nach SCHERING-KAHLBAUM (l. c.), 6std. Stehen in

2nNa₂CO₃, Filtrieren, Ansäuern u. 8maliges Aufkochen des Nd. in A.; nach Rekrystallisation aus Methyläthylketon hellgelbe Nadeln; 1,45 g; b) aus I + V wie vorst. beschrieben. — 4-Oxyatophan (VI), F. 318° (Zers.); a) aus vorst. Verb. durch RANEY-Hydrierung in wss. Alkali bei 1,5 at. b) Durch Kondensation von Isatin + 4-Oxyacetophenon. *Acetyl-deriv.*, C₁₈H₁₃O₄N, F. 212—213°, aus A. gelbe Kristalle. — β-Oxyäthyläther von VI, C₁₈·H₁₅O₄N, F. 243°; gelbe Kristalle. (J. Soc. chem. Ind., Trans. and Commun. 62. 193—94. Nov. 1943.)

LEHWALD. 3231

E. T. Borrows, D. O. Holland and J. Kenyon, *Die Chemie der Pyrrocoline*. 1. Mitt. 2-Methyl- und 2-Phenylpyrrocoline. Vff. berichten über die Darst. von 2-Methyl- u. 2-Phenylpyrrocolinderivaten (Formel A).

I = C₆H₅ II = CH₃

Versuche: 2-Methylpyrrocolin (II), F. 59,5°; Kp.₁₂ 100°; Darst. modifiziert nach TSCHITSCHIBABIN u. STEPANOW aus α-Picolin u. Monochloracetone; 49% (Ausbeute). *Pikrat*, C₁₅H₁₂O₇N₄, F. 111—112° (Zers.), gelbgrüne Nadeln aus A. oder Essigester; aus Essigsäure *Pikrat* mit 0,5 Mol CH₃COOH, C₁₅H₁₂O₇N₄ · 1/2 C₂H₄O₂, F. 102—103° (Zers.), gelbgrüne Nadeln. Aus Aceton grünlche *Verb.*, F. 124° (unrein). *Perchlorat*, C₉H₁₀O₄NCl, F. 92—93,5° (sintert bei 82°), Nadeln aus Methanol/Essigester. — *Chloroplatinat*, C₁₅H₂₀N₂Cl₅Pt, F. < 360° (Schwarzfärbung).

— *N-Acetyl-α-picolinumchloroplatinat*, F. 205° (Zers.); bei 100° getrocknet; aus vorst. Reaktionsgemisch. *N-Acetyl-α-picolinipikrat*, C₁₅H₁₄O₆N₄, F. 146,5—147,5° (sintert ab 139°), aus A. dünne, rechteckige gelbe Platten. — 2-Phenylpyrrocolin (I), F. 214° (Zers.); Darst. modifiziert nach TSCHITSCHIBABIN aus 291 g Phenacylbromid u. 144 cm³ α-Picolin in absol. A. unter Kühlen, dann 12 Std. stehenlassen, Nd. abtrennen, Filtrat im Vakuum einengen u. gereinigte Ndd. des *Phenacyl-α-picoliniumbromids* [F. 214° (Zers.); 73%] mit wss. NaHCO₃ kochen; aus A. irisierende Blättchen; 96%. *Pikrat*, C₂₀·H₁₄O₄N₄, F. 161° (Zers.), gelbrüne Nadeln aus Essigester. I entstand mit 1% Ausbeute aus α-Picolin u. α-Brombenzoylessigsäureäthylester. — *N-Phenacyl-α-picolinumchloroplatinat* (VI), C₂₆H₂₈O₂N₂Cl₅Pt, F. 232° (Zers.), gelbrotes Pulver. — Aus I entsteht mit H₂O₂/Essigsäure beim Erwärmen α-Picolinsäure-N-oxyl (III), F. 161,5° (Zers.; absol. Methanol) u. Benzoesäure. — 3-Acetyl-2-methylpyrrocolin, F. 83°, Kp.₁₆ 179—185°; aus II mit Acetanhydrid/Na-Acetat (frisch geschmolzen) bei 7std. Kochen; 75%. 2,4-Dinitrophenylhydrazon, C₁₇H₁₅O₄N₅, F. 252° (schwache Zers.), pechschwarze Kristalle aus Essigester. *Benzylidenderiv.*, C₁₈H₁₅ON, F. 102—104°; aus II mit Benzaldehyd u. NaOH in A. bei 2täg. Stehen; aus A. orangefarbene Nadeln. — 3-Acetyl-2-phenylpyrrocolin (IV), C₁₆·H₁₃ON, F. 64,5°; analog Vorst. aus I; Kp._{0,05} 162—174°; flache, grüngefärbte Prismen aus Ligroin, sublimiert bei 120—130°/0,006 mm; 91%. *Dinitrophenylhydrazon*, C₂₂H₁₇·O₄N₅, F. 220—221°, schwachrotes mikrokrist. Pulver aus Eisessig. — 1,3-Diacetyl-2-methylpyrrocolin, F. 122—123°; aus dem Acetylderiv. beim Erhitzen mit Acetanhydrid/Essigsäure im Rohr auf 230—240° (8 Std.); Nadeln aus Ligroin; 48,4%. *Phenylhydrazon*, F. 208—210° (Zers.); aus A. hellgelbe Blättchen. 2,4-Dinitrophenylhydrazon, C₁₉H₁₇O₅N₅, F. 246°; dunkelrotbraunes Pulver aus Pyridin. — Daraus durch Oxydation mit H₂O₂/Essigsäure (1 Std. kochen) III. — 1,3-Diacetyl-2-phenylpyrrocolin (V), C₁₃H₁₁O₂N, F. 172 bis 173°; aus 6 g IV wie vorst. beschrieben; 0,95 g; besser aus 10 g Acetylchlorid in 10 g Tetrachloräthan, 48 g AlCl₃ u. 30 g IV bei 1std. Erwärmen auf 60° u. 24std. Stehen; 82%. 2,4-Dinitrophenylhydrazon, C₂₄H₁₉O₅N₅, F. 254°; feine rote Kristalle. — Bei der Umsetzung von 6 g I mit 12 g AlCl₃ u. 4,5 cm³ Acetylchlorid in CS₂ (20 Std. Wasserbad), eindampfen u. mit Bzl. extrahieren, wurde neben 30% V u. wenig IV 2-[p-Acetylphenyl]pyrrocolin, C₁₆H₁₃ON, F. 240—241° (Zers.; Chlf.), erhalten; 19%. 2,4-Dinitrophenylhydrazonsulfat, C₂₂H₁₇O₄N₅ · 1/2 H₂SO₄, F. > 340°, feine rote Nadeln, wird durch warmes W. gespalten in H₂SO₄ u. dunkelrote Flocken vom F. ca. 290° (Zers.); liefert bei Oxydation wie beschrieben p-Acetylbenzoesäure [F. 208° (W.), Semicarbazon, F. 268°, u. III]. — 3-Phenyl-2-phenylpyrrocolin, C₂₁H₁₅ON, F. 137—138°; Darst. aus I mit Benzoylchlorid durch Erwärmen; hellgelbe monokline Kristalle aus A.; 40%; (neben 2-Phenylpyrrocolinhydrochlorid, C₁₄H₁₁N · 0,25 HCl; hydrolysiert mit W.); oder aus I mit Benzoesäure/Na-Benzoat bei 140—150° (2 Std.), 50%. *Pikrat*, C₂₁H₁₃ON · C₆H₅O₃N₃, F. 121—122°; aus A. rostfarbene Plättchen. — 3-Chloracetylacetone, aus Acetylacetone u. SOCl₂ bei 0°; 68%. — Aus 9,3 g α-Picolin u. 13,5 g Chloracetylacetone in Methyläthylketon (30 Std. Dampfbad) entstand N-Diacetyl-methyl-α-picolin [isoliert als *Chloroplatinat*, C₂₂H₂₆O₄N₂PtCl₆, F. 215 bis 216° (Zers.)]; 0,15 g. *Pikrat*, C₁₇H₁₆O₃N₄ · 0,5 C₆H₃O₃N₃, F. 133° (bei langsamem Abkühlen aus A.; gelbe Nadeln) oder F. 143—143,5° (bei raschem Abkühlen aus A.; hellgelbe Nadelchen. — Bei der Rk. von 3-Brombenzoylacetone mit α-Picolin entstand eine *Verb. mit Chloroplatinat*, F. 217° (Zers.), die nicht rein isoliert werden konnte u. die mit VI eine Depression ergab. — α-Chloracetylacetoneäthylester, aus Acetylacetone u. SOCl₂; 75%. — Daraus (10 cm³) bei 1 1/2std. Kochen mit 10 cm³ α-Picolin, Lösen des Reaktions-

grünem Schimmer; Sublimation bei 180—190°/0,02 mm. — Daraus bei Oxydation wie beschrieben I u. Benzoesäure. — *1-Nitro-3-acetyl-2-methylpyrrocolin* (V), $C_{11}H_{10}O_3N_2$, F. 140,5—141°; aus 3 g II in 30 cm³ Essigsäure bei 90° mit 2,25 cm³ HNO₃, nach 30 Sek. in W. gießen, Acetonlsg. chromatographieren, gelbe Bande mit Aceton eluieren; 1,75 g Gemisch mit III in Bzl. lösen, chromatographieren; Säule ausstoßen, die orangefarbene Bande besteht aus III (4%; gelbe Nadeln), die gelbe Bande aus V; aus A. gelbe Nadeln; 36%. *2,4-Dinitrophenylhydrazon*, $C_{11}H_{14}O_6N_6$, F. 276—277° (Zersetzung). Dieselben Nitroverbindungen entstehen aus IV in Essigsäure mit 25%ig. HNO₃ bei 24std. Stehen bei 20° in sehr geringer Ausbeute. — Aus V mit H₂O₂/Eisessig I. — Aus 1 g *1-Nitroso-3-acetyl-2-methylpyrrocolin* in 20 cm³ Essigsäure mit 5 cm³ H₂O₂ entsteht beim Kochen V. — *1-Nitro-3-acetyl-2-phenylpyrrocolin* (VI), $C_{16}H_{12}O_3N_2$, F. 169° (Zers.); aus 4,5 g 1.3-Di-acetyl-2-phenylpyrrocolin mit 22,5 cm³ 25%ig. HNO₃/45 cm³ Essigsäure, 48 Std. bei 20°; tiefgelbe Nadeln aus A.; 50%. *2,4-Dinitrophenylhydrazon*, $C_{22}H_{16}O_6N_6$, F. 253° (Zers.; aus CH₂CN). — Aus 0,5 g *1-Nitroso-3-acetyl-2-phenylpyrrocolin* mit 7 cm³ Essigsäure/8 cm³ H₂O₂ entsteht bei 4 Min. kochen VI; 47%. — Aus 12 g VII in 35 cm³ konz. H₂SO₄ mit 12 cm³ HNO₃ bei 0° (5 Min.) entstand *1-Nitro-2-methylpyrrocolin* (VIII), $C_9H_8O_2N_2$, F. 154,5—155,5° (Chromatographie der Acetonlsg.; dann aus Essigsäure), gelbe Nadeln; 62%; daneben Ausgangsprod. (1,6 g) u. *3-Nitro-2-methylpyrrocolin* (IX), F. 103—104°; gelbe Nadeln aus A./W.; 1,5%. — VIII liefert mit H₂O₂/Eisessig I. — Aus VIII mit H₂SO₄/Essigsäure/HNO₃ oder aus IX mit HNO₃/Essigsäure entstand III. — 1 g VIII gab bei 5täg. Kochen mit 25 cm³ Acetanhydrid/2 g Na-Acetat, nach Chromatographie der Benzollösung, dann fraktionierte Kristallisation V (0,2 g) neben Ausgangsprod. (0,8 g). — *3-Acetyl-2-methylpyrrocolinnitrat*, $C_{11}H_{11}ON \cdot 2 HNO_3$, heftige Zers. bei 115—116°; Darst. aus 0,5 g II in Ae. mit 0,3 cm³ rauchender HNO₃ in Ae.; hellgrüner Nd., 0,18 g. Liefert beim Kochen in Essigsäure V. — Aus 10 g II in 100 cm³ konz. H₂SO₄ bei 0° mit 4,5 cm³ HNO₃, 20 cm³ H₂SO₄ (15 Min.) u. Chromatographie der Acetonlsg. wurde V (59%) u. III (6%) erhalten. — Aus 10 g X in 60 cm³ konz. H₂SO₄ (NaCl/Eiskühlung) u. 3,5 cm³ HNO₃ wurde *2-p-Nitrophenylpyrrocolin* (XI), $C_{14}H_{10}O_2N_2$, F. 250—251°, gelbe Plättchen aus CH₂CN (41%) neben XII (vgl. nachst.; 30 mg) isoliert. — XI liefert mit H₂O₂/Eisessig I u. p-Nitrobenzoesäure. — *3-Acetyl-2-p-nitrophenylpyrrocolin* (XIII), $C_{16}H_{12}O_3N_2$, F. 190,5—191°; aus je 2 g XI u. Na-Acetat mit Acetanhydrid bei 24std. Kochen; Chromatographie; gelbe Nadeln aus CH₂CN, sublimiert bei 150°/0,001 mm. — XII wurde auch dargestellt aus 0,5 X in konz. H₂SO₄ (1,5 cm³) mit 0,35 cm³ HNO₃ bei 0°; 45%; oder aus 0,2 g XI in 2 cm³ H₂SO₄ mit 0,07 cm³ HNO₃ bei 0°; 0,08 g. — *2-Phenylpyrrocolinnitrat*, $C_{14}H_{11}N \cdot 1,8 HNO_3$, F. 134° (heftige Zers.); aus 10 g X in Essigsäure mit HNO₃; monokline Nadeln. — *1-Nitro-2-p-nitrophenylpyrrocolin* (XII), $C_{14}H_9O_4H_3$, F. 235,5—236° (Aceton oder Sublimation bei 180°/0,005 mm); 11,5 g. — Nitrierung von 30 g 3-Acetyl-2-phenylpyrrocolin (XVIII) mit 1 Mol HNO₃ bei —10 bis —5° in konz. H₂SO₄ gibt *1,3-Dinitro-2-p-nitrophenylpyrrocolin* (XIV), $C_{14}H_8O_6N_4$, F. 232—233° (Zers.); Reinigung an AlCl₃, dann aus CH₂CN, dann Chlf./Ligroin; gelbes mikrokrist. Pulver; 2,3 g; daneben *3-Nitro-2-p-nitrophenylpyrrocolin* (XV), F. 211°; gelbe monokline Nadeln aus Chlf./Ligroin; 2,8 g; XIII (1,6 g) u. XVI (0,6 g). Mit 2 Mol HNO₃ entstand aus 30 g XVII XIV (3,9 g), XV (3,3 g) u. *1-Nitro-3-acetyl-2-p-nitrophenylpyrrocolin* (XVI), $C_{16}H_{11}O_5N_3$, F. 173—175°; gelbe Nadeln aus Chlf./Ligroin; 8,35 g. Oxydation von XIV, XV u. XVI mit H₂O₂/Essigsäure ergab I u. p-Nitrobenzoesäure. (J. chem. Soc. [London] 1946. 1077—83. Nov.)

GOEBEL. 3231

E. T. Borrows, D. O. Holland und J. Kenyon. *Die Chemie der Pyrrocoline*. 4. Mitt. *Reduktion von Acylderivaten*. (3. vgl. vorst. Ref.) Die Stellung der Acetylgruppe in *3-Acetyl-2-methyl-* u. *-2-phenylpyrrocolinen* wurde bestimmt durch katalyt. Red. dieser Verb. zu *2-Methyl-* bzw. *2-Phenyl-3-äthylpyrrocolin* u. vgl. mit den entsprechenden direkt dargestellten Verbindungen. Die Stellung der C₆H₅CO-Gruppe in *3-Benzoyl-2-phenylpyrrocolin* wurde auf ähnliche Weise festgestellt.

Versuche: *3-Chlorpentanon-(2)* (I), Kp.₁₂ 36—38°; Darst. aus 43 g Pentanon-(2) beim Zutropfen von 43 cm³ frisch dest. SO₂Cl₂ innerhalb 90 Min. bei 0—5°, dann 30 Min. erwärmen; 36,7% (Ausbeute). — *3-Brompentanon-(2)*, C₅H₉OBr, Kp.₁₄ 53°; aus 25 g Pentanon-(2) in 100 cm³ Eisessig/60 cm³ W. bei 65—70° durch Eintropfen von 14,9 cm³ Br₂ (jedemal Entfärbung abwarten; ca. 40 Min.), in W. gießen, mit Na₂CO₃ neutralisieren (Kongorot), mit Chlf. ausschütteln; leichtbewegliche, zu Tränen reizende Fl.; n_D²⁰ 1,4629; 52,5%. — *2-Methyl-3-äthylpyrrocolin* (II), C₁₁H₁₃N, Kp.₁₅ 124°; aus 37,1 g der vorst. Verb. u. 22,5 cm³ α-Picolin bei 15std. Erhitzen (Dampfbad), Reaktionsgemisch mit W. schütteln, Öl mit Chlf. entfernen, wss. Lsg. mit Chlf. ausschütteln, mit NaHCO₃ mischen, α-Picolin mit Ae. entfernen, noch 30 g NaHCO₃ zusetzen u. 3 Std. erwärmen, mit Dampf dest.; hellgelbes Öl; n_D²⁰ 1,5968. *Chloroplatinat*, C₂₂H₂₈N₂Cl₆Pt, F. 174° (Zers.),

rötlichgelbes Pulver. — 3-Pentanon-(2'-yl)- α -picoliniumchloroplatinat, C₂₂H₃₂O₂N₂Cl₆Pt, F. 225° (Zers.); aus der wss. Lsg. vorst. Rk. vor der Entfernung des α -Picolins beim Ansäuern. — Aus 7,9 g I wurde bei 20std. Erhitzen mit α -Picolin II erhalten; 0,13 g. — 2-Phenyl-3-äthylpyrrocolin, C₁₅H₁₃N, F. 94°; aus 12,2 g α -Brombutyrophänon u. 5 g α -Picolin bei 3std. Erhitzen; dünne rhomb. Plättchen aus A.; 58%. Pikrat, C₂₂H₁₈O₂N₄, F. 157—158° (Zers.), aus A. grünlichgelbe Kristalle. Daneben wurde 6-[α -Benzoylpropyl]- α -picoliniumchloroplatinat (α -Butyrophänonyl- α -picoliniumchloroplatinat), C₃₂H₃₆O₂N₂Cl₆Pt, F. 178° (Zers.), aus der wss. Lsg. isoliert. — Red. von 3-Acetyl-2-methylpyrrocolin (III) nach CLEMMENSEN: 100 g amalgamierte Zn-Wolle (gewaschen mit A., dann mit Eisessig) wurden gemischt mit 20 g III in 250 cm³ wasserfreiem Eisessig u. unter Einleiten von HCl-Gas 7 Std. gekocht. Zn abtrennen, stark alkal. stellen, mit NaOH u. mit Dampf abtreiben; 12,3 g Öl (Kp.₁₂ 104—128°), das 2 Fraktionen liefert: Kp.₁₂ 104—107° (2,32 g) u. Kp.₁₂ 120—125° (2,66 g); aus der ersten mit Pikrinsäure 2-Methyl-3-[α -oxyäthyl]-pyrrocolinpikrat, C₁₇H₁₆O₈N₄, F. 141,5—142°, hellgelbe Plättchen aus Methanol; mit Phenylisocyanat das entsprechende Urethan, C₁₈H₁₅O₂N₃, F. 142—142,5°, aus A. Nadeln. Fraktion 2 besteht aus II. Pikrat, F. 124° (Zersetzung). — Red. von 3-Acetyl-2-phenylpyrrocolin (IV) nach WOLFF-KISHNER: 7 g IV, 30 cm³ 85%ig. Hydrazinhydrat u. 14 g Na in 280 cm³ absol. A. wurden im Autoklaven 22 Std. auf 180° erhitzt, filtriert (2,6 g Phenylpyrrocolin), eingeeengt, mit W. versetzt u. ausgeäthert; aus Ligroin rhomb. Platten von 2-Phenyl-3-äthylpyrrocolin, F. 94°; 35%. Pikrat, F. 157—158° (Zersetzung). — 2-Phenyl-3-benzylpyrrocolin (V), C₂₁H₁₇N, F. 100—101°; aus 10,2 g α -Brom- α -benzylacetophänon [aus Benzylidenacetophänon durch Red. zu Benzylacetophänon u. Bromierung] u. 3,8 g α -Picolin, 30 Min. erwärmen, 3 Tage Stehen; Nadeln aus A.; 2,54 g. Pikrat, C₂₇H₂₀O₂N₄, F. 112,5—113,5° (Zers.), unregelmäßige Rhomben aus Isopropanol. Daneben wurde N-[α -Benzylphenacyl]- α -picoliniumchloroplatinat, C₂₂H₂₀O₂N₂Cl₆Pt, F. 142—143° (Zers.) als rötlichgelbes Pulver isoliert. — Red. von 7 g 3-Benzoyl-2-phenylpyrrocolin nach WOLFF-KISHNER mit 30 cm³ 95%ig. Hydrazinhydrat u. 4 g Na in 150 cm³ absol. A., 20 Std. 170°, ergab neben 2,2 g 2-Phenylpyrrocolin 1,75 g V. — Katalyt. Red. von 9 g III in Eisessig mit PtO₂ nach ADAMS bei 20°/760 mm ergab 3-Acetyl-2-methyl-5.6.7.8-tetrahydro-pyrrocolin (VI), C₁₁H₁₁ON, F. 74—74,5°; Nadeln aus A./W., 4,2 g. [*Benzylidenderiv.*, C₁₅H₁₉ON, F. 126—127° (Alkohol). 2,4-Dinitrophenylhydrazon, C₁₇H₁₉O₄N₅, F. 209—210°; dünne schwarze monokline Prismen aus Essigester. Darst. des Phenylhydrazons gelang nicht.] Daneben wurden aus dem neutralen Filtrat isoliert die Fraktionen Kp.₁₁ 80—85° (1,43 g); gibt mit CH₃J wenig amorphes Pulver, F. 218—220°, u. rhomb. Plättchen, F. 196—198°, die sich an der Luft verflüssigen) u. Kp.₁₁ 106—110° (1,93 g; gibt mit Phenylisocyanat das Phenylurethan von 2-Methyl-3-[α -oxyäthyl]-oktahydro-pyrrocolin, C₁₈H₂₅O₂N₂, F. 136 bis 137°). — 3-Acetyl-2-phenyl-5.6.7.8-tetrahydro-pyrrocolin (VII), C₁₆H₁₇ON, F. 81—82°; Darst. durch katalyt. Hydrierung von 10 g IV in Dioxan in Ggw. von 4 g RANEY-Ni bei 15°/760 mm (25 Std.); 9,3 g. 2,4-Dinitrophenylhydrazon, C₂₂H₂₁O₄N₅, F. 228—229°; rote Nadeln aus Essigsäure. — 2-Phenyl-5.6.7.8-tetrahydro-pyrrocolin, C₁₄H₁₅N, F. 76,5 bis 77,5°; aus VII beim Lösen in konz. HCl, 10 Min. 20°, dann alkal. stellen; gelbe Kristalle durch Vakuumsublimation (70°/0,006 mm), dann aus A.; gibt purpurrote Fichtenspanreaktion. Pikrat, C₂₀H₁₈O₂N₄, F. 111,5—112,5°; feine rote Nadeln aus A./Ligroin. — Aus 0,65 g der vorst. Verb. beim Kochen mit Acetanhydrid/Na-Acetat wurden 0,4 g VIII erhalten. — 2-Phenyl-3-äthyl-5.6.7.8-tetrahydro-pyrrocolin (VIII), C₁₆H₁₉N, F. 100—101° (Isopropanol); Darst. aus 12 g IV in Dioxan mit H₂/CuCrO₃ (2 g), 180—200°/120 at; aus Fraktion Kp.₁₄ 198—204°; Nadeln, 2,5 g; λ_{\max} 2780 Å (ϵ = 7700); λ_{\min} 2660 Å (ϵ = 6960); Inflektion bei 2400 Å (ϵ = 1100). Daneben entstand IX (vgl. nachst.) u. ein Hydrochlorid, F. 231—232°, dessen Base die Zus. C₁₆H₂₃N, Kp.₁₁ 156—157°; n_D²⁰ 1,5350; hatte. VIII entstand auch aus 2-Phenyl-3-äthylpyrrocolin in Dioxan mit H₂/RANEY-Ni; 92%; gibt mit KMnO₄ in alkal. Lsg. Benzoesäure. — Red. von 10 g IV in Dioxan in Ggw. von 7,5 g RANEY-Ni bei 85 at/125—135° wurden erhalten: 4,6 g VII, 0,54 g VIII u. 2,6 g 2-Phenyl-3-äthyl-oktahydro-pyrrocolin (IX), Kp.₁₁ 156—157°; Öl; n_D²⁰ 1,5345. Hydrochlorid, C₁₆H₂₃N · HCl (bei 160° getrocknet); C₁₆H₂₃N · HCl · 0,2 H₂O, F. 231—232° (aus CH₃CN). Aus 30 g IV in Dioxan in Ggw. von 10 g RANEY-Ni bei 117 at/180° wurden 24,3 g IX erhalten. — 2-Cyclohexyl-3-äthyl-oktahydro-pyrrocolin, C₁₆H₂₉N, Kp.₁₂ 156—158°; n_D²⁰ 1,4988; Darst. aus 25 g IV in Dioxan mit 10 g RANEY-Ni bei 125 at/190° (10,2 Std.); Öl, gibt keine Fichtenspanreaktion. Hydrochlorid, C₁₆H₂₉N · HCl, F. 219—220°; Nadeln aus Aceton. Hydrobromid, F. 211—212°; mikrokrist. Pulver aus Ae./Aceton. Methojodid, C₁₇H₃₂NJ, F. 201—202° (Aceton/Ligroin), Plättchen. Bei der Red. von 2-Phenyl-3-äthylpyrrocolin wurden mit vorst. Hydrochlorid u. bromid ident. Verbb. erhalten, das Methojodid zeigte jedoch bei gleicher Zus. F. 188—189°. — 2-Methyl-3-äthyl-oktahydro-pyrrocolin (X), C₁₁H₁₁N, Kp.₁₂ 79—86°; n_D²⁰ 1,4686; Darst. durch katalyt. Red. von 20 g III in Dioxan mit H₂/6 g RANEY-Ni bei 150 at/180° (5 Std.); Öl 14,3 g. Methojodid, C₁₂H₂₄NJ, F. 197

bis 198°, Nadeln aus A./Essigester. *Hydrobromid*, F. 236,5—237° (A./Essigester). *Hydrojodid*, F. 248,5—251° (Zersetzung). *Perchlorat*, F. 221,5—223°. — Bei der Red. von 5 g II in Essigsäure mit 0,4 g PtO₂ (ADAMS) bei 20°/760 mm wurde X erhalten u. wie vorst. charakterisiert. (J. chem. Soc. [London] 1946. 1083—89. Nov.) GOEBEL. 3231

Leslie P. Walls, *Untersuchungen in der Phenanthridinreihe*. 6. Mitt. *Beziehung zwischen Struktur und trypanociden Eigenschaften*. (5. vgl. MORGAN u. a. C. 1938. I. 4628.) Um den Einfl. von Anzahl u. Stellung der Substituenten auf die trypanociden Eig. von Phenanthridinderiv. zu prüfen, wurden Aminoderiv. von quartären Phenanthridinsalzen dargestellt. Eine Verbesserung des Darstellungsverf. gelang durch Cyclisierung von Acyl-o-xenylaminen zu Phenanthridinen durch Anwendung eines hochsd. Lösungsm., z. B. Nitrobenzol, wobei infolge der erhöhten Reaktionstemp. die Ausbeuten auf über 50% gesteigert werden konnten. In vielen Fällen erwies sich die Darst. der quartären Salze der Aminoverbb. durch Red. der quartären Salze der entsprechenden Nitroverb., die selber direkt aus Nitrophenanthridinen dargestellt wurden, als einfacher. Durch Alkali werden aus den Nitroverb. der quartären Salze kristalline Pseudobasen gefällt, die beim Lösen in verd. Säuren wieder die ursprünglichen Salze liefern. Diese Salze sind farblose, gut kristallisierende Substanzen von unbestimmtem F. bzw. Zersetzungspunkt, die in verd. Säuren lösl. sind, aber von reinem W. hydrolyt. gespalten werden. Die Red. zu den entsprechenden Aminoverbb. verläuft mit Fe in wss. Lsg. sehr glatt. Katalyt. Hydrierung unter Druck führt meist zur Red. des Kerns. Die Struktur des als Muster dienenden, gegen Trypanosoma congolense wirksamen 7-Amino-9-p-aminophenylphenanthridinmethochlorids wurde in folgender Weise verändert: 1. durch Eliminierung der NH₂-Gruppe in 7-Stellung. Die hierbei entstehende Verb. ist bereits von MORGAN u. WALLS (J. chem. Soc. [London] 1931. 2447) beschrieben; 2. durch Ersatz der p-Aminophenylgruppe in 9-Stellung durch die m-Aminophenylgruppe, 3. durch Eliminierung der 7-Aminogruppe u. Einführung einer m-ständigen Aminogruppe in den 9-Phenylrest; 4. durch Eliminierung der Aminogruppe am Phenylkern u. Einführung einer Aminogruppe in 3-Stellung am Phenanthridinkern; 5. durch Einführung eines Halogenatoms. Die chemotherapeut. Prüfung an künstlich mit T. brucei u. T. congolense infizierten Mäusen ergab folgendes: 1. Alle geprüften Aminoverbindungen zeigen eine gewisse trypanocide Wrkg., mit Ausnahme derjenigen, die beide NH₂-Gruppen am 9-Phenylrest tragen. 2. T. congolense wird in der Regel stärker beeinflusst als T. brucei. 3. Verb. mit NH₂-Gruppen in verschied. Stellungen erwiesen sich als wirksam, doch waren die 2,7-Diamine, welche eine „Benzidin“-Struktur besitzen, gegen beide Trypanosomenarten am wirksamsten. 4. Acetylierung beider Aminogruppen vermindert die therapeut. Wirksamkeit weitgehend, auch dann, wenn die Löslichkeit nicht merklich verringert ist.

Versuche: *Methylschwefelsaures Salz des 3-Nitro-9-[p-nitrophenyl]-10-methylphenanthridins*, C₂₁H₁₇O₃N₃S, durch Umsetzen von 3-Nitro-9-[p-nitrophenyl]-phenanthridin mit Dimethylsulfat bei 180°, lederfarbene Tafeln von unbestimmtem Zersetzungspunkt. — *7-Nitro-9-[p-nitrophenyl]-10-methylphenanthridinumchlorid*, C₂₀H₁₄O₂N₃Cl, durch Erhitzen des auf entsprechende Weise dargestellten Methylsulfats mit wss. HCl-Lsg., aus W. blaßgelbe Prismen. — *7-Nitro-9-phenylphenanthridin*, C₁₉H₁₂O₂N₂, F. 237°, durch 12std. Kochen von 4'-Nitro-2-benzamidodiphenyl (C₁₉H₁₄O₃N₂, aus Bzl. nadelförmige Prismen, F. 165,5°) mit Phosphoroxchlorid in Nitrobenzol, Einrühren in W. u. Erwärmen mit verd. Alkali, aus Pyridin dünne, seidenartige, gelbe Nadeln. *Methochlorid*, C₂₀H₁₅O₂N₂Cl, aus sd. W. dicke, ledergelbe Prismen von unbestimmtem Zersetzungspunkt. — *7-Amino-9-phenyl-10-methylphenanthridinumchlorid*, C₂₀H₁₇N₃Cl, F. 235,5° (Zers.) durch Red. der vorst. Verb. mit Fe in W., Fällung von Verunreinigungen durch verd. NH₃ u. starkes Einengen der schwach sauren Lsg., große braune, durchscheinende Rhomben. *Jodid*, C₂₀H₁₇N₃J, F. 188—190° (Zers.), aus W. durchscheinende rote Prismen. *Chlorid der Acetylverb.*, C₂₂H₁₉ON₂Cl, aus W. gelbe Tafeln, F. 275° (Zersetzung). — *7-Nitro-9-[m-nitrophenyl]-phenanthridin*, C₁₉H₁₁O₂N₂, F. 269°, durch 12std. Erhitzen von 4'-Nitro-2-[m-nitrobenzamido]-diphenyl (C₁₉H₁₃O₅N₃, aus Eisessig Nadeln, F. 187°) mit Phosphoroxchlorid in sd. Nitrobenzol, aus Nitrobenzol oder Pyridin verfilzte cremefarbene Nadeln. *Methochlorid*, C₂₀H₁₄O₄N₃Cl, aus W. durchscheinende ledergelbe Prismen, die beim Liegen an der Luft ihr Kristallwasser verlieren. — *7-Amino-9-[m-aminophenyl]-10-methylphenanthridinumchlorid*, C₂₀H₁₈N₃Cl, F. 147—149° (Zers.) aus W. rote Prismen. *Jodid*, C₂₀H₁₈N₃J, F. 240° (Zers.), aus W. rote Prismen. *Chlorid der Diacetylverb.*, C₂₄H₂₂O₂N₃Cl, F. 237,5° (Zers.), aus W. kleine gelbe Prismen. — *5-Nitro-2-[m-nitrobenzamido]-diphenyl*, C₁₉H₁₃O₅N₃, F. 190,5°, aus Eisessig fast farblose Nadeln. — *3-Nitro-9-[m-nitrophenyl]-phenanthridin*, C₁₉H₁₁O₄N₃, F. 269°, aus Nitrobenzol verfilzte Nadeln. *Methochlorid*, C₂₀H₁₄O₄N₃Cl, durch Methylieren mit Dimethylsulfat, Erwärmen mit wss. NH₃ u. Lösen der gelben Pseudobase in 1n HCl, cremefarbene verfilzte Nadeln. — *3-Amino-9-[m-aminophenyl]-10-methyl-*

phenanthridiniumchlorid, $C_{20}H_{18}N_3Cl$, F. 199—200° (Zers.), aus W. goldgelbe Nadeln. Diacetylderiv., $C_{24}H_{22}O_2N_3Cl$, F. 215—217° (Zers.), aus W. ziemlich schlecht ausgebildete blaßgelbe Prismen. — 2-[3'.5'.Dinitrobenzamido]-diphenyl, $C_{19}H_{13}O_5N_3$, F. 185°, durch Kondensation von o-Xenylamin mit 3.5-Dinitrobenzoylchlorid in heißem Pyridin, aus Bzl. gelbe Tafeln. — 9-[3'.5'.Dinitrophenyl]-phenanthridin, $C_{19}H_{11}O_4N_3$, F. 294°, aus Pyridin oder Bzl. kleine lederfarbene Prismen. Methochlorid, $C_{20}H_{14}O_4N_3Cl$, aus W. ledergelbe fiedrige Nadeln. — 9-[3'.5'.Diaminophenyl]-10-methylphenanthridiniumchlorid, $C_{20}H_{16}N_3Cl$, F. 241° (Zers.), durch Red. der vorst. Verb. mit $SnCl_2 + HCl$ in A., bräunliche Tafeln. Diacetylverb., $C_{24}H_{22}O_2N_3Cl$, F. 227° (Zers.), aus W. blaßgelbe prismat. Nadeln. — 3.7-Diamino-9-phenylphenanthridin, $C_{19}H_{15}N_3$, F. 194°, aus Bzl. Drusen verfärbt Prismen. Diacetylverb., $C_{23}H_{19}O_4N_3$, F. 266°, aus A. fast farblose Prismen. 3.7-Diacetamido-9-phenyl-10-methylphenanthridiniumchlorid, $C_{24}H_{22}O_4N_3Cl$, F. 285° (Zers.), durch Einw. von Methyl-p-toluolsulfonat auf vorst. Diacetylverb. in heißem Nitrobenzol, Wasserdampfdest. u. Füllen mit NaCl aus dem wss. Rückstand, gelbe Tafeln. — 3.7-Diamino-9-phenyl-10-methylphenanthridiniumchlorid, $C_{20}H_{18}N_3Cl$, F. 268 (Zers.), durch Hydrolyse der vorst. Verb. mit konz. HCl u. Neutralisieren mit NH_3 , aus W. braune Prismen. — 3.7-Dinitro-9-phenyl-10-methylphenanthridiniumchlorid, $C_{20}H_{14}O_4N_3Cl$, aus verd. HCl lederfarbene Prismen. — 3.7-Dinitro-9-phenyl-10-oxy-10-methyl-9.10-dihydrophenanthridin, $C_{20}H_{16}O_5N_3$, F. 221—223° (Zers.), durch Behandeln des vorst. Chlorids mit verd. NH_3 , aus Pyridin auf Zusatz von A. goldgelbe Nadeln. — 4.4'-Dinitro-2-benzamidodiphenyl, $C_{19}H_{15}O_5N_3$, F. 234° (Zers.), aus Eisessig fast farblose Prismen. — 2.7-Dinitro-9-phenylphenanthridin, $C_{19}H_{11}O_3N_3$, aus Nitrobenzol blaßgelbe Nadeln. — 2.7-Diamino-9-phenylphenanthridin, $C_{19}H_{15}N_3$, F. 198°, durch Red. der vorst. Verb. mit $SnCl_2 + HCl$ oder H_2/Pt , aus A. goldgelbe Prismen. — 2.7-Dinitro-9-phenyl-10-methylphenanthridiniumchlorid, $C_{20}H_{14}O_4N_3Cl$, aus W. lederfarbene Prismen. Pseudobase, $C_{20}H_{15}O_5N_3$, F. 186 bis 188° (Zers.), aus Aceton kleine rote Prismen. — 2.7-Diamino-9-phenyl-10-methylphenanthridiniumbromid, $C_{20}H_{18}N_3Br$, F. 241—243° (Zers.), nach Beseitigung einer Verunreinigung durch Chromatographieren über Talkum schwarzpurpurne, längliche Tafeln. Chlorid, $C_{20}H_{18}N_3Cl$, F. ca. 253° (Zers.), schwarzpurpurne Tafeln. Chlorid der Diacetylverb., $C_{24}H_{22}O_2N_3Cl$, F. 260° (Zers.), aus 50%ig. A. kleine gelbe Nadeln. — 5-Brom-4-nitro-2-acetamidodiphenyl, $C_{14}H_{11}O_3N_2Br$, F. 214°, durch Bromieren von 4'-Nitro-2-acetamidodiphenyl in Eisessig, aus Eisessig kleine gelbe Prismen. Daraus durch Verseifung mit sd. wss.-alkoh. HCl, 5-Brom-4-nitro-2-aminodiphenyl, $C_{12}H_9O_2N_2Br$, F. 152°, aus A. orangefarbene nadelartige Prismen. Daraus durch SANDMEYER-Rk. nach HOGSDON u. WALKER 2.5-Dibrom-4-nitrodiphenyl, $C_{12}H_7O_2NBr_2$, F. 98°, aus A. fast farblose Prismen. Daraus durch Red. mit Fe in angesäuertem W. 2.5-Dibrom-4-aminodiphenyl, $C_{12}H_9NBr_2$, F. 95°, aus A. hellbraune Prismen. — 5-Brom-4-nitro-2-[p-nitrobenzamido]-diphenyl, $C_{19}H_{12}O_5N_3Br$, F. 245°, aus Nitrobenzol blaßgelbe Prismen. — 3-Brom-7-nitro-9-[p-nitrophenyl]-phenanthridin, $C_{19}H_{10}O_4N_3Br$, F. 348°, aus Nitrobenzol blaßgelbe Nadeln. — 3-Brom-7-amino-9-[p-aminophenyl]-phenanthridin, $C_{19}H_{14}N_3Br$, F. 265°, durch Red. der vorst. Verb. in Eisessig mit HCl-gesätt. wss. $SnCl_2$, aus Pyridin-Bzl. gelbe Prismen. Diacetylverb., $C_{23}H_{18}O_2N_3Br$, aus A. harte alkoholhaltige Würfel, aus Nitrobenzol Drusen mkr. Nadeln vom F. 301°. — 3-Brom-7-amino-9-[p-aminophenyl]-10-methylphenanthridiniumchlorid, $C_{20}H_{17}N_3ClBr$, F. 265° (Zers.), durch Methylieren von 3-Brom-7-acetamido-9-[p-acetamidophenyl]-phenanthridin mit Methyl-p-toluolsulfonat in heißem Nitrobenzol u. Hydrolyse mit HCl, aus W. durchsichtige rote Prismen. Chlorid der Diacetylverb., $C_{24}H_{21}O_2N_3ClBr$, aus A. alkoholhaltige blaßgelbe, verfilzte Nadeln vom F. 213° (Zers.), die nach dem Entfernen des A. beim Liegen an der Luft 4 Moll. H_2O aufnehmen. (J. chem. Soc. [London] 1945. 294—300. Mai. Teddington, Middlesex, Chem. Res. Labor.)

NAFZIGER. 3231

Erich Baer, Dioxandiphosphat. Die Darst. von Dioxandiphosphat (I) nach drei verschied. Methoden u. einige seiner Eigg. werden beschrieben.

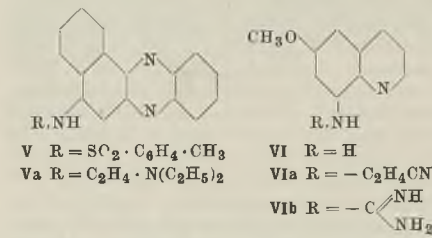
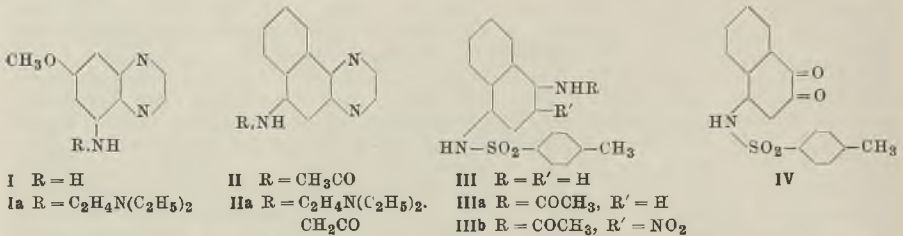
Versuche: Dioxandiphosphat (I), $C_4H_{14}O_{10}P_2$, aus Dioxan (II) u. H_3PO_4 unter Kühlung; oder aus II u. H_3PO_4 in getrennten Gefäßen im Vakuum, wobei verdampftes II von der Säure absorbiert wird; oder durch Einleiten von trockner, mit II gesätt. Luft von 85° in H_3PO_4 bei 100—120°. Oxoniumsalz, Prismen aus Ae., F. 83—87° nach Sintern bei 78°. I ist leicht lösl. in W., A., n-Butylalkohol, Cyclohexanol, Benzylalkohol, Aceton, Cyclohexanon, Essigsäure, Ae., Dioxan, Glykoldimethyläther, Äthylacetat u. Trimethylphosphat. Sehr schwer oder unlösl. in Bzl., Cyclohexan, PAe., $CHCl_3$ u. $CHBr_3$. Unstabil in W., in trockenem Zustand beständig. Beim Erhitzen über 175° Braunfärbung unter Bldg. von II (Kp.₇₅₅ 100°, n_D^{25} 1,4190) u. Acetaldehyd. Erhitzen mit Na_2HPO_4 , K_3PO_4 oder wasserfreiem Na_2PO_4 auf 120—130° führt zu II. (J. Amer. chem. Soc. 66, 303, Febr. 1944. Toronto, Canada, Univ., Banting Inst., Dep. of Chem.) HULDSCHINSKY. 3252

Alexander R. Surrey, Pyocyanin. Die Synth. geht von Pyrogallolmonomethyläther aus, der mit o-Phenylendiamin zu α -Methoxyphenazin, F. 167—169°, kondensiert wird.

I wird durch Einw. von HBr zu α -Oxyphenazin, F. 153—155°, demethyliert, welches mit Dimethylsulfat zu *Pyocyanin*, F. 133°, dunkelblaue Nadeln, alkyliert wird. (Org. Syntheses 26, 86—90. 1946.)

TROFIMOW. 3272

F. E. King und R. J. S. Beer, *Neue potentielle chemotherapeutische Mittel*. 1. Mitt. *Derivate von Aminochinoxalinen*. (Vgl. auch C. 1948, I, 1310 u. 91.) 5-Amino-7-methoxychinoxalin (I) sowie sein N-Diäthylaminoäthylderiv. (Ia) ein Chinoxalin-Analoges des Plasmochins, wurden auf neue Art dargestellt. Die Synth. geht aus vom p-Anisidin, das mit p-Toluolsulfochlorid in 4-p-Toluolsulfonamidoanisol übergeführt wird. Seine Nitrierung führt zum 3,5-Dinitro-4-p-toluolsulfonamidoanisol, aus dem mit kalter H₂SO₄ der Tosylrest eliminiert wird. Das so gewonnene 3,5-Dinitro-4-aminoanisol wird katalyt. zum 3,4,5-Triaminoanisol reduziert. Diese luftempfindliche Base kann als 2,3-Diphenylchinoxalinderiv., das mit Benzil entsteht, charakterisiert werden. Sie kondensiert mit Glyoxal zum gesuchten I. Mit β -Chloräthyl-diäthylamin entsteht aus I das 5-[β -Diäthylaminoäthylamino]-7-methoxychinoxalin (IIa), das durch Hochvakuumdest. rein erhalten werden kann. — Zur Darst. eines entsprechenden Aminobenzochinoxalins wurde zunächst folgender Weg eingeschlagen: 4-Nitro-1-p-toluolsulfonamidonaphthalin oder 4-Benzolazo-1-p-toluolsulfonamidonaphthalin wurden mit RANEY-Ni zu 4-Amino-1-p-toluolsulfonamidonaphthalin (III) reduziert. Der Vers. der Mononitrierung seines Acetylderiv. (IIIa) führte indes nur zu wenig 2(oder 3)-Nitro-1-acetamido-4-p-toluolsulfonamidonaphthalin (IIIb). Zur Hauptsache entstand 4-p-Toluolsulfonamido-1,2-naphthochinon (IV). IV läßt sich nicht mit Äthylendiamin kondensieren. Mit o-Phenylendiamin dagegen gibt IV das 3-p-Toluolsulfon-



u. β -Chloräthyl-diäthylamin entstand daraus 7- β -Diäthylaminoäthylacetamido-5,6-benzochinoxalin (IIa). — Endlich wurden einige neue Derivv. von 8-Amino-6-methoxychinolin (VI) dargestellt. So wurde VI mit β -Chloräthylecyanid oder β -Jodäthylecyanid in das 8- β -Cyanäthylamino-6-methoxychinolin (VIa) umgewandelt. Das niedrigere Homologe nach STRECKER herzustellen, gelang nicht. Statt dessen entstand über die 8,8'-Diaminomethylen-Verb. durch Umlagerung Bis-[8-amino-6-methoxychinolyl-(5)]-methan. Die Umsetzung von VI-Salzen mit Cyanamid in sd. A. lieferte das Hydrochlorid bzw. Hydrojodid des 8-Guanyl-6-methoxychinolins (VIb).

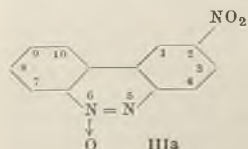
Versuche: 4-p-Toluolsulfonamidoanisol, F. 114°, aus p-Anisidin u. p-Toluolsulfochlorid in Pyridin, 3 Std., 100°, Nadeln aus wss. Essigsäure; 95% (Ausbeute). — 3,5-Dinitro-4-p-toluolsulfonamidoanisol, C₁₄H₁₃O₇N₃S, F. 204°, aus vorst. Verb. in gekühltem A. mit HNO₃ (D. 1,4), nach der Rk. 1 Std. Rückfluß, lange gelbe Nadeln aus wss. Essigsäure; 53%. — 3,4,5-Triaminoanisol, F. ca. 150°, aus vorst. Verb. nach Hydrolyse mit kalter 90%ig. H₂SO₄ über Nacht zum 3,5-Dinitro-p-anisidin (F. 161—162°, rote Prismen aus Essigsäure-W.; 98%) durch Hydrierung in A. in Ggw. von RANEY-Ni bei 50—60°/50 at, bronzefarbene Platten; isoliert über das Hydrochlorid, leicht lösl. in W., schwer lösl. in A., blaßrosa Nadeln; 76%. — 5-Amino-7-methoxy-2,3-diphenylchinoxalin, C₂₁H₁₇ON₃, F. 174—175°, aus vorst. Hydrochlorid u. Benzil in sd. A. mit Na-Acetat, bräunlichgelbe Nadeln aus Methanol. — 5-Amino-7-methoxychinoxalin (I), C₉H₉ON₂, F. 94—96°, aus vorst. Hydrochlorid nach Neutralisation durch Soda mit gesätt. wss.

Glyoxalbisulfidlg., 60°, 30 Min., unter N₂, leuchtend gelbe Nadeln; 80%. — 5-Acetamido-7-methoxychinoxalin, C₁₁H₁₁O₄N₃, F. 174°, aus vorst. Verb., die in W. suspendiert war, durch Erwärmen mit Essigsäureanhydrid, schwachgelbe Nadeln aus wss. Essigsäure. — 5-[β-Diäthylaminoäthylamino]-7-methoxychinoxalin (Ia), aus I mit β-Chloräthyl-diäthylaminhydrochlorid u. Na-Acetat in A., 22 Std., nach Zugabe von Soda u. kontinuierliche Extraktion mit Ae. dunkles Öl, das bei 100—130°/0,01 mm 8-Amino-6-methoxychinoxalin (I), bei 130—140°/0,01 mm Ia ergab; 35%. Monopikrat, C₁₅H₂₂ON₄ · C₆H₅O₂N₄, F. 139°, aus A. orangefelbe Prismen. Dipikrat, rote Kristalle. Monohydrochlorid, C₁₅H₂₂ON₄ · HCl, F. 169—171°, aus A.-Ae. blaßliche zerfließliche Kristalle. — 4-Amino-1-p-toluolsulfonamidonaphthalin (III), F. 182—184°, aus 4-Nitro-1-p-toluolsulfonamidonaphthalin oder 4-Benzolazo-1-p-toluolsulfonamidonaphthalin mit H₂ RANEY-Ni bei 60°/40 at in A., Tafelchen; 84%. Acetylderiv. (IIIa), C₁₈H₁₈O₃N₂S, F. 265—267°, aus III mit Essigsäureanhydrid bei 100°, flockige Nadeln aus wss. Essigsäure. — 4-p-Toluolsulfonamido-1,2-naphthochinon (IV), C₁₇H₉O₄NS, F. 140—160° (Zers.), aus vorst. Verb. mit 4 Mol. HNO₃ (D. 1,42) in Essigsäure, 20°, aus A. gelbe Platten. 2(oder 3)-Nitro-4-acetamido-1-p-toluolsulfonamidonaphthalin (IIIb), C₁₈H₁₇O₃N₃S, F. 218°, analog IV mit geringerer Menge Essigsäure, aus A. blaßgelbe Nadeln. — 3-p-Toluolsulfonamido-1,2-benzophenazin (V), C₂₃H₁₇O₂N₃S, F. 274—276° (Zers.), aus IV mit Phenylendiamin in möglichst wenig A., 20 Min., 100°, gelbe Tafelchen aus Essigsäure. — 3-[β-Diäthylaminoäthylamino]-1,2-benzophenazin (Va), aus der Na enthaltenden scharlachroten Lsg. von V in A. mit β-Chloräthyl-diäthylaminhydrochlorid, 25 Std., Rückfluß, rosa Nadeln des Tosylprod. (F. 85—90°) nach Alkalisymachen, Ae.-Extraktion, Abdest. des Ae. u. Extraktion mit sd. Ligroin. Aus dem Tosylprod. entstand Va mit 90%ig. H₂SO₄, 0—2°, 21 Std., Öl. Dihydrochlorid, C₂₂H₂₄N₄ · 2 HCl · 1/2 H₂O, aus vorst. Öl in absol. Ae. mit HCl-Gas, zinnberrote Nadeln aus A.-Ae., F. 250° in evakuierter Capillare nach Sintern u. Dunkeln ab 230°. Pikrat, C₂₂H₂₄N₄ · C₆H₅O₇N₃, F. ca. 220° (Zers.), aus A. tieferange Spieße. — 1,4-Diaminonaphthalin, aus 1-Amino-4-benzolazonaphthalin in A. mit H₂ RANEY-Ni, 50°, 70 at., isoliert als Sulfat, Ausbeute quantitativ. Diacetat, C₁₄H₁₄O₂N₂. — 7-Acetamido-5,6-benzochinoxalin (II), C₁₄H₁₁ON₃, F. 252—253°, aus 1,2-Diamino-4-acetamidonaphthalin mit Glyoxal in sd. W., aus A. blaßgelbe Nadeln. — 2-Nitro-1-amino-4-acetamidonaphthalin wurde mittels warmer H₂SO₄ aus 2-Nitro-1,4-diacetamidonaphthalin nach PANIZZO-FAVRE (l. c.) gewonnen, das aus 1,4-Diacetamidonaphthalin durch Nitrierung mit 50%ig. HNO₃ erhalten war. — 7-[β-Diäthylaminoäthylacetamido]-5,6-benzochinoxalin, aus II mit β-Chloräthyl-diäthylamin u. NaNH₂ in Toluol, 6 Std., Rückfluß, isoliert als Monopikrat, C₂₆H₂₄ON₄ · C₆H₅O₇N₃, F. 195—197° (Zers.), aus A. gelbe Nadeln. — 8-β-Cyanäthylamino-6-methoxychinoxalin (VIa), Kp._{0,04} 160—170°, aus 8-Amino-6-methoxychinoxalin (VI) mit β-Chloräthylcyanid oder in etwas besserer Ausbeute mit β-Jodäthylcyanid in A., 15 Std. unter Druck bei 120°. Monopikrat, C₁₃H₁₃ON₃ · C₆H₅O₇N₃, F. 188—189°, aus A. zinnberrote Nadeln. — β-Jodäthylcyanid, C₃H₄NJ, Kp.₂₃ 101°, aus β-Chloräthylcyanid mit NaJ in Aceton. — Bis-[8-amino-6-methoxychinoxalyl-(5)-methanhydrochlorid], C₂₁H₂₀O₂N₄ · 2 HCl · H₂O, F. 250° (Zers.), aus VI mit Formaldehydbisulfid u. Formaldehyd-Überschuß, 7 Std., Dampfbad, über eine bräunlichgelbe amorphe Verb. vom F. ca. 120°, die nach dem Auflösen in warmer HCl zinnberrote Nadelchen ergab. — 8-Guanyl-6-methoxychinoxalin (VIb), aus VI mit Cyanamid in A., 10 Std., Rückfluß, isoliert als Hydrochlorid, C₁₁H₁₂ON₄ · HCl, F. 238 bis 240°, aus A.-Ae. Nadeln. Hydrojodid, C₁₁H₁₂ON₄ · HJ, F. 250—252°, aus W. mkr. Blättchen. (J. chem. Soc. [London] 1945. 791—94. Nov. Oxford, Dyson Perrins Labor.)

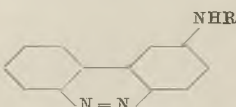
OFFE. 3272

F. E. King und T. J. King, *Neue potentielle chemotherapeutische Mittel*. 2. Mitt. *Derivate des Aminobenzocinnolins*. (1. vgl. vorst. Ref.) Einleitend wird ein Überblick über monosubstituierte Benzocinnoline gegeben. Sodann wird die Synth. eines Monoaminobenzocinnolins (IV) beschrieben. 2,2'-Dinitrodiphenyl (I) wird mit Na₂S in Ggw. von überschüssigem Alkali zu *Benzocinnolin-6-oxyl* (II) reduziert. Dieses gibt mit rauchender HNO₃ ein Gemisch von 2-u. 3-Nitrobenzocinnolin-6-oxyl (IIIa u. IIIb). Die Stellung der NO₂-Gruppen in IIIa u. IIIb wurde durch Red. zu Triaminodiphenylen u. anschließenden Ringschluß zu bekannten Aminocarbazolen bewiesen. Mit SnCl₂ wird IIIa zu 2-Aminobenzocinnolin (IV) red., dessen Acetylderiv. (IVa) in Ggw. von RANEY-Ni zu 2,2'-Diamino-5-acetamidodiphenyl (V) hydriert werden kann. V wird durch Erhitzen mit HCl unter Druck zum 3-Aminocarbazol (VI) cyclisiert. Durch die gleiche Reaktionsfolge wird IIIb in eine Verb., die wahrscheinlich 2-Aminocarbazol (VIa) darstellt, übergeführt. Die Darst. von Alkylderiv. des IV, in denen der Alkylrest aus den Gruppen (CH₂)₂N(C₂H₅)₂ u. (CH₂)₃N(C₂H₅)₂ bestand, gelang nur über einen Umweg, nicht aber durch längeres Erhitzen von IV mit z. B. β-Chloräthyl-diäthylamin (VII) in A. oder Amylalkohol mit oder ohne Na-Acetat oder in Toluol mit NaNH₂. In Modellversuchen wurden zunächst Acetyl- u. p-Toluolsulfonylanilid mittels VII u. NaNH₂ in Toluol zum Aceto-β-diäthylaminoäthylanilid

bzw. *p*-Toluolsulfonyl- β -diäthylaminoäthylanilid kondensiert, die sich dann zu β -Diäthylaminoäthylanilin hydrolysieren lassen. In gleicher Weise konnten aus dem Acetylderiv. des IV die Alkylderiv. nicht erhalten werden, wohl aber aus dem *p*-Toluolsulfonamid des IV das 2-*p*-Toluolsulfonyl- β -diäthylaminoäthyl- bzw. das 2-*p*-Toluolsulfonyl- β -diäthylaminopropylamidobenzocinnolin. Diese lassen sich durch kalte H₂SO₄ zu den gesuchten β -Diäthylaminoäthyl- bzw. γ -Diäthylaminopropylaminobenzocinnolinen (IVb bzw. IVc) hydrolysieren.



IIIa



IV R = H

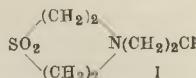
IVa R = COCH₃IVb R = CH₂CH₂N(C₂H₅)₂IVc R = (CH₂)₃N(C₂H₅)₂

Versuche: *Benzocinnolin-6-oxyl* (II), F. 138°, aus 1 Mol I mit 1,3 Mol Na₂S·9H₂O u. ca. 2,5 Mol NaOH, 4 Std. Rückfluß in wss. A., lange Nadeln aus wss. A.; 95% (Ausbeute). — 2-Nitrobenzocinnolin-6-oxyl (IIIa), C₁₂H₇O₃N₃, F. 266° (Zers.), aus II mit HNO₃ (D. 1,5), 80–90°, 3 Std., blaßgelbe Nadeln aus wenig sd. Essigsäure; 63,5%. — 3-Nitrobenzocinnolin-6-oxyl (IIIb), C₁₂H₇O₃N₃, F. 226° (Zers.), aus der Mutterlauge von IIIa durch Umlösen aus Cyclohexanon, dann Essigsäure u. Pyridin-A., schwachgelbe Prismen; 2,5%. — 2-Aminobenzocinnolin (IV), C₁₂H₉N₃, F. 243° (Zers.), aus 1 Mol IIIa mit 1,1 Mol SnCl₂·2H₂O in konz. HCl, 45°, 2 Std., lange citronengelbe Nadeln aus wss. A.; 75%; ferner aus IIIa in A. mit H₂-RANEY-Ni bei 40°/70 at; 80%; fluoresciert intensiv grün in A., liefert ein leuchtend orangegelbes Hydrochlorid. Pikrat, C₁₂H₉N₃·C₆H₃O₇N₃, F. 265° (Zers.), aus A. orange Nadeln. — 2-Acetamidobenzocinnolin (IVa), C₁₄H₁₁ON₃, F. 223° (Zers.), dünne, blaßgelbe Platten aus A.; 91%; fluoresciert nicht. — 2,2'-Diamino-5-acetamidodiphenyldihydrochlorid (V), C₁₄H₁₅ON₃·2HCl, F. 216° (Zers.), aus IVa in A. mit H₂-RANEY-Ni bei 70°/70 at, zerfließliche Nadeln aus HCl-haltigem A.-Ae.; 86%; besitzt negativen Temperatur-Löslichkeits-Koeffizienten. — 3-Acetamidocarbazol, C₁₄H₁₂ON₂, F. 218°, aus V mit 15%ig. HCl, 15 Std., 200°, Kristalle aus wss. A., dann Toluol; 35%. — 3-Aminocarbazol (VI), F. 240°, aus vorst. Verb. mit sd. verd. HCl. — 3-Aminobenzocinnolin, C₁₂H₉N₃·1/4H₂O, F. 194–195° (Zers.), aus IIIb wie IV; aus IIIa, leuchtend orangefarbene Nadeln aus wss. A., Fluorescenz ähnlich der des IV; 75%. Hydrochlorid, leuchtend blau. Pikrat, braun. — 3-Acetamidobenzocinnolin, C₁₄H₁₁ON₃·1/4H₂O, F. 171–172° (Zers.), mit sd. Essigsäureanhydrid in 10 Min. aus wss. A. schwachgelbe Nadeln. — 2-Aminocarbazol, C₁₂H₁₀N₂, F. 240° (Zers.), aus vorst. Verb. mit H₂-RANEY-Ni in A. bei 70°/70 at, 1 Std., danach Erhitzen mit 15%ig. HCl, 20 Std., 290°, Kristalle aus wss. A., dann Toluol. — β -Diäthylaminoäthylacetanilid, Kp.₁₃ 167–169°, aus 1 Mol Acetanilid, 1,1 Mol VII u. 1,1 Mol gepulvertem NaNH₂ in absol. Toluol, in 1 Std. bis auf 100°, dann 3 Std. 100°, dann 1 Std. Rückfluß, nach Extraktion mit 5%ig. HCl, Versetzen mit Soda viscoses Öl; 73%. Jodmethylat, C₁₄H₂₂ON₂·CH₃J, F. 163–164°, aus A.-Ae. kleine Nadeln. — β -Diäthylaminoäthylanilin, Kp.₁₃ 143°, aus vorst. Acetanilid mit sd. konz. HCl, 2 Std.; 93%. Monooxalat, C₁₂H₉N₂·C₂H₂O₄, F. 96°, aus A.-Ae. Nadeln. — *p*-Toluolsulfonyl- β -diäthylaminoäthyl-anilid, aus *p*-Toluolsulfonamid, VII u. NaNH₂ analog dem Acetylderiv., Öl; 88%. Pikrat, C₁₈H₂₀O₂N₂S·C₆H₃O₇N₃, F. 150°, gelbe Platten aus A.; gibt bei Hydrolyse das Alkylanilin in 79% Ausbeute, Kp.₁₅ 146°. — 2-*p*-Toluolsulfonamidobenzocinnolin, C₁₉H₁₅O₂N₃S, F. 230° (Zers.), aus IV u. *p*-Tosylchlorid in Pyridin, 100°, 2 Std., Nadeln aus wss. Essigsäure; 86%. — 2-*p*-Toluolsulfonyl- β -diäthylaminoäthyl-amidobenzocinnolin, C₂₅H₂₈O₂N₄S, F. 122–123°, aus 1 Mol der vorst. Verb., 1,7 Mol VII u. 2 Mol NaNH₂ in 7 Std., Nadeln aus wss. A.; 52%; entsteht auch aus dem 2-*p*-Toluolsulfonamidobenzocinnolin, das mit wss. NaOH in das Na-Salz übergeführt wurde (Kristalle aus A.-Ae.) mit VII in Toluol, Rückfluß, 15 Std.; 56%. — 2- β -Diäthylaminoäthylaminobenzocinnolindihydrochlorid (IVb), C₁₈H₂₂N₄·2HCl, F. 224–225°, aus vorst. Verb. mit 90%ig. H₂SO₄ bei 0°, 12 Std., nach dem Versetzen mit NH₄OH, Extraktion mit Chlf., Filtrieren über Al₂O₃, Auflösen in Ae. u. Behandeln mit HCl-Gas, hygroskop. orange Nadeln; 50%. Dipikrat, C₁₈H₂₂N₄·2C₆H₃O₇N₃, F. 178–179° (Zers.), aus der freien Base, orange Nadeln. — 2-*p*-Toluolsulfonyl- γ -diäthylaminopropyl-amidobenzocinnolin, C₂₆H₃₀O₂N₄S, F. 108 bis 109°, aus 1 Mol Natrium-2-*p*-toluolsulfonamidobenzocinnolin u. 1,8 Mol VII in sd. Toluol, 15 Std., schwachgelbe Prismen aus A.-W.; 56%. — 2- γ -Diäthylaminopropylaminobenzocinnolindihydrochlorid (IVc), C₁₉H₂₄N₄·2HCl, F. 222°, aus vorst. Verb. mit 90%ig. H₂SO₄ bei 0°, hygroskop. dunkelrote Nadeln; 58%. (J. chem. Soc. [London] 1945. 824–26. Nov.)

OFFE. 3272

A. H. Ford-Moore, A. G. Lidstone und William A. Waters, *Synthesen einiger β -chlorierter Amine*. 2,2'-Trichlortriäthylamin ist wie das strukturähnliche „Lost“ ein Reiz-

stoff. Daher werden ähnliche Verbb. synthetisiert, wie 4-[2'-Chlor-
 äthyl]-1.4-thiazan-1.1-dioxyd (I) u. dl-2-Chlormethyl-1-[2'-chloräthyl]-
 piperidin (II). Die physiolog. Wrkg. der neuen Prodd. ist aber
 weniger ausgeprägt als bei der Stammsubstanz.



Versuche: 15 g Diäthanolamin (III), 15 g Allylbromid u. 10 g trocknes Na₂CO₃ wurden unter Kühlung gemischt, 2 Std. auf dem Wasserbad erwärmt, mit A. verd. u. dest.: Bis-[2-oxyäthyl]-allylamin, C₇H₁₅O₂N, Kp., 124°. — Daraus mit SOCl₂ in Chlf. Bis-[2-chloräthyl]-allylamin, C₇H₁₃NCl₂, Kp., 80°; gibt beim Lagern ein krist. Dimeres. — 40 g Äthanolamin (V) u. 70 g Propylenoxyd (IV) mischte man unter Kühlung u. Rückfluß u. erwärmte 12 Std. später 2 Std. auf 100°. Einen Teil der entstandenen zähen M. behandelte man unter Chlf. mit HCl-Gas, verrieb mit Aceton u. löste aus A. um: 2.2'-2''-Trioxyäthyl-di-n-propylamin (VI), Hydrochlorid, C₈H₂₀O₃NCl, F. 132°, aus absol. A. Kristalle. — VI wurde mit der doppelten Menge SOCl₂ gemischt, mit Chlf. (2:1) verd. u. auf dem Wasserbad erwärmt. Nach Einengen machte man alkal. u. zog mit Chlf. aus: 2-Chloräthyl-bis-[2-chlor-n-propyl]-amin, C₈H₁₆NCl₃, Kp., 117°, Öl, geht beim Stehen in ein krist. Dimeres über. Pikrat, C₁₄H₁₉O₇N₄Cl₃, F. 117,5°. — Unter Kühlung (Rückfluß) wurden 40 g III, 30 g IV u. 50 cm³ Chlf. gemischt u. nach Itägigem Stehen 6 Std. auf 100° erhitzt. Aus dem harzigen Verdampfungsrückstand 2.2'.2''-Trioxyäthyl-di-n-propylamin (VII)-Hydrochlorid, C₇H₁₈O₃NCl, F. 147°, Nadeln (aus A.-Ae.). — Daraus Bis-[2-chloräthyl]-2-chlor-n-propylamin, C₇H₁₄NCl₃, Kp., 114°. HgCl₂-Verb., schwerlös., F. 143°. — Aus N-[2-Oxyäthyl]-morpholin u. CH₃J wurde gewonnen: N-Methyl-N-[2-oxyäthyl]-morpholinjodid, C₇H₁₄O₂NJ, F. 127°, Tafeln (aus absol. A.); Austausch von OH gegen Cl gelang nicht. — Eine Lsg. von 12 g V in 100 cm³ W. wurde mit 24 g Divinylsulfon 1/2 Std. erhitzt, mit 25 cm³ HCl (D. 1,16) versetzt u. auf dem Wasserbad eingedampft; Anreiben mit A. gab 39 g N-[2-Oxyäthyl]-1.4-thiazandioxydhydrochlorid (VIII), C₆H₁₄O₃NClS, F. 172° (aus Alkohol). — Das Gemisch von 39 g rohem VIII mit 16 cm³ Pyridin wurde mit 20 cm³ SOCl₂ in 100 cm³ Chlf. erwärmt u. nach Abkühlen mit W. geschüttelt. Nach Verdampfen des Chlf. 4-[2'-Chloräthyl]-1.4-thiazan-1.1-dioxyd (I), F. 63° (aus Bzl.-Petroleum). Hydrochlorid, C₆H₁₃O₂NCl₂S, F. 188—189° (aus verd. Alkohol). Das freie I wurde in einem durch Dekalindämpfe geheizten Rohr nach Schmelzen durch Bldg. eines dimeren Piperaziniumsalses, C₁₂H₂₄O₄N₂Cl₂S₂, wieder fest. — N-[2-Oxyäthyl]-piperidin (TULLOCK, J. Amer. chem. Soc. 61. [1939.] 961) u. Äthylenchlorhydrin (IX) wurden 12 Std. auf dem Wasserbad erhitzt. Durch Verreiben u. Waschen mit Aceton erhielt man Bis-[2-oxyäthyl]-piperidiniumchlorid, C₈H₂₀O₂NCl, F. 192—193°, sehr zerfließliche Kristalle. — 17,5 g dieses Salzes wurden mit 15 cm³ SOCl₂ u. 50 cm³ Chlf. 2 Std. auf dem Wasserbad erhitzt. Der mit Aceton verriebene Verdampfungsrückstand wurde aus wenig 98%ig. A. umgelöst: Bis-[2-chloräthyl]-piperidiniumchloridmonohydrat, (C₆H₁₃NCl₂) · Cl · H₂O, F. 218° (Zers.), sehr zerfließliche Tafeln. — dl-Pipecolinsäure-äthylester wurde mit Na u. A. zu dl-2-Oxymethylpiperidin red. (Kp., 100—102°), das man mit IX u. K₂CO₃ in A. kochte: dl-2-Oxymethyl-N-[2-oxyäthyl]-piperidin, Kp., 142—145°, dickes Öl. Pikrat, C₁₄H₂₀O₉N₄, Kristalle aus Aceton-Petroleum. — Die vorst. Verb. wurde mit SOCl₂ in Chlf. gekocht u. der Destillationsrückstand ausgethert: dl-2-Chlormethyl-1-[2'-chloräthyl]-piperidin (II), Hydrochlorid, (C₆H₁₁NCl₂) · Cl, F. 145° (aus Aceton). (J. chem. Soc. [London] 1946. 819—20. Sept. Ministry of Supply, Chem. Defence Res. Dep.) LEHMSTEDT. 3292

G. M. Jones und L. F. Wiggins, Die Struktur von Monomethylen-d-glucosäure-lacton. Vff. diskutieren die möglichen Strukturen für Monomethylen-d-glucosäure-lacton (I) u. bewiesen durch oxydativen Abbau mit Chromsäureanhydrid (mit Pb(CH₃-COO)₄ trat nur langsame Rk. ein) zu Monomethylenxyloxyglutarsäure seine Struktur als 2.4-Monomethylen-glucosäure-3.6-lacton. 3-Methyl-2.4-monomethylenxyloxyglutarsäuredimethylester u. -diamid wurden als neue kristalline Verbb. dargestellt.

Versuche: Monomethylenxyloxyglutarsäuredimethylester (II), C₉H₁₂O₇, durch Oxydation von I mit CrO₃ in Eisessig u. Veresterung, Kristalle aus W., F. 204°, auch aus d-Xylose durch Oxydation mit HNO₃, Methylierung des Ca-Salzes der erhaltenen Xyloxyglutarsäure mit Paraformaldehyd (+ konz. H₂SO₄) u. Veresterung; opt. inaktiv. — Inakt. 2.4-Monomethylenxyloxyglutarsäure, C₆H₈O₇, aus II durch Verseifung mit Barytwasser, Prismen aus verd. A., F. 253—254°. Diamid, C₆H₁₀O₅N₂, aus II u. NH₃ in absol. CH₃OH bei 0°, Kristalle aus Methanol, F. 286°, WEERMANN-Test negativ. — 3-Methyl-2.4-monomethylenxyloxyglutarsäuredimethylester, C₉H₁₄O₇, aus II u. CH₃J in Ggw. von Silberoxyd, Kristalle aus A., F. 157°. Diamid, C₇H₁₂O₅N₂, aus vorst. Verb. u. NH₃, Prismen aus Methanol, F. 295° (Zersetzung). — 5-Monomethyl-2.4-monomethylen-glucosäuremethylester-3.6-lacton, C₉H₁₂O₇, aus Monomethylen-glucosäure-dimethylester mit CH₃J/Aceton (+ Silberoxyd) bei 50°, lange Nadeln aus W., F. 149°;

aus dessen Mutterlauge neben einem gelben Sirup 3,5-Dimethyl-2,4-monomethylenglucozuckersäuredimethylester, $C_{11}H_{16}O_8$, lange Nadeln aus Aceton/Ae., F. 96—97°. Oxydation des Dimethylesters mit HNO_3 u. Veresterung führten zu einem *Prod.*, $Kp_{0,06}$ 165° (Badtemperatur), $n_D^{16,5}$ 1,4642 (daraus ein *Amid*, Kristalle aus Methanol, F. 176°), das verestert einen *Sirup* liefert, $Kp_{0,02}$ 130°, n_D^{20} 1,4457, $[\alpha]_D^{20} + 8,08^\circ$, dessen zwei *Amide* (Kristalle aus W., F. 261°; aus Methanol, F. 205°) ebenfalls nicht identifiziert wurden. (J. chem. Soc. [London] 1944. 364—66. Aug. Edgbaston, Birmingham, Univ.)

LINDENBERG. 3400

H. H. Browne, *Beweis der Existenz von Bisulfitverbindungen von Zuckern*. Vf. gibt Versuchsdaten als Beweis der Existenz von Zucker-Bisulfitverb. wieder. An Zuckerlsgg. gleicher Konz. wurden mit verschied. $NaHSO_3$ -Konz. der Geh. an „freiem“ Bisulfit u. die Rotation bestimmt. Letztere setzte Vf. direkt proportional der Konz. „freier“ Zuckers in der Lsg. u. berechnete unter Annahme einer monomol. Rk. die Gleichgewichtskonstanten. Die mit Lactose, d-Glucose, d-Galaktose, Maltose u. Mannose durchgeführte Meth. wird diskutiert. (J. org. Chemistry 9. 477—83. Nov. 1944. Washington, D. C., U. S. Dep. of Agriculture.)

LINDENBERG. 3400

Carl Neuberg und Eduard Strauss, *Quantitative Bildung von Osazonen*. Während es nicht möglich ist, die Phenylosazone der Monosaccharide in quantitativer Ausbeute zu gewinnen, gelingt dies bei den 2,4-Dinitrophenylsazonen, wenn man die Zucker mit einer Lsg. von 3 Mol 2,4-Dinitrophenylhydrazin in der 60fachen Menge $2nHCl$ u. $1/100$ Vol. A. 12—24 Std. auf 100° erhitzt. Der Nd. wird bei 55° abgesaugt. Die Rk. kann als Mikrok. u. in biol. Fl. nach Entfernen des Eiweißes ausgeführt werden. Die Ausbeute an Dinitrophenylsazon kann colorimet. best. werden. Di- u. Oligosaccharide werden dabei zu den Monosacchariden aufgespalten. Die Ausbeuten betragen aus *Glykolaldehyd* 95—96,6%, aus *Sorbose* 98%, aus *Galaktose* 97%, aus *Glucose* 98,5%, aus *Fructose* 99%, aus *Mannose* 97%, aus *d-Glycero-d-gulcaldioheptose* 98—100%; $C_{15}H_{20}O_{13}N_8$, aus Essigester, F. 232—233° (Zersetzung). *Glucosamin* reagiert langsamer u. unvollständig. (Arch. Biochemistry 11. 457—65. Nov. 1946. New York, Univ.)

OHLE. 3400

V. Cuculescu, *Kondensationsprodukte der β -Naphthylamine mit Pentosen*. (Vgl. C. 1938. II. 2937.) Durch Umsetzung von β -Naphthylamin mit etwa gleichen Mengen Pentosen in sd. A. in Ggw. von NH_4Cl werden folgende *Prodd.* erhalten: β -Naphthylamino-1-arabinosid, $C_{15}H_{17}O_4N$, F. 166° (Zers.); $[\alpha]_D^{22} - 119^\circ 30' \pm 3^\circ$. *Triacetylderiv.*, $C_{21}H_{23}O_7N$, F. 163—164°, $[\alpha]_D^{25} + 183,00 \pm 3^\circ$. — β -Naphthylamino-1-rhamnosid, $C_{16}H_{19}O_4N$, F. 168 bis 172° (Zers.), $[\alpha]_D^{24} + 235,30 \pm 3^\circ$. *Triacetylderiv.*, $C_{22}H_{25}O_7N$, F. 210°, $[\alpha]_D^{21} + 145,30 \pm 3^\circ$. — β -Naphthylamino-d-xylosid, $C_{15}H_{17}O_4N$, F. 145° (Zers.), $[\alpha]_D^{25} + 156,20 \pm 3^\circ$. *Triacetylderiv.*, $C_{21}H_{23}O_7N$, F. 202—203°, $[\alpha]_D^{25} - 4,30 \pm 2^\circ$. Die *Triacetylderiv.* werden mit Essigsäureanhydrid in Pyridinlsg. dargestellt. Die *Prodd.* sind in Pyridin u. A. in der Wärme lösl., in Ae. u. W. unlöslich. (Rev. științifică „V. Adamachi“ 29. 173—74. April/Juni 1943.)

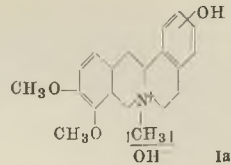
R. K. MÜLLER. 3400

Richard H. F. Manske, *Papaveraceen-Alkaloide*. 32. Mitt. *Stylophorum diphyllum* (Michx.) Nutt., *Dicranostigma franchetianum* (Prain) Fedde und *Glaucium serpiieri* Helder. (31. [über Fumariaceen-Alkaloide] vgl. Canad. J. Res. Sect. B. 20. [1942.] 49). *Stylophorum diphyllum* u. *Dicranostigma franchetianum* enthalten die gleichen Alkaloide, nämlich *Protopin* (I), *Chelidonin* (F. 137°) u. *Stylopin* (II), nur daß letzteres in *S. diphyllum* als *l*-Form (F. 202°), in *D. franchetianum* als *dl*-Form (F. 221°) vorliegt; es erscheint daher nicht gerechtfertigt, die beiden Pflanzen in verschied. Gattungen einzureihen. Das von SCHLOTTERBECK u. WATKINS (Ber. dtsh. chem. Ges. 35. [1902.] 7) als Inhaltsstoff von *S. diphyllum* beschriebene „Diphyllin“ ist wahrscheinlich *dl*-II. — *Glaucium serpiieri* enthält wie *G. flavum* I, *Glaucin*, *Isocorydin* (F. 185°) u. *Aurotensin* (F. 128°), ferner eine amorphe *phenol. Base*, die bei der Methylierung mit CH_2N_2 (teilweise racemisiertes) *Sinactin* (F. 117°) liefert; Luteanin ist abwesend. *G. serpiieri* verdient daher als selbständige Art (u. nicht als Varietät von *G. flavum*) angesehen zu werden (FF. korr.). (Canad. J. Res., Sect. B. 20. 53—56. April 1942. Ottawa, Canada, Nat. Res. Laborr., Div. of Chemistry.)

BOIT. 3500

Shiam Kishore Vashistha und Salimuzzaman Siddiqi, *Chemische Untersuchung von *Thalictrum foliosum* DC. Isolierung und Charakterisierung eines neuen Alkaloids *Thalictrin**. Aus den getrockneten Rhizomen der im Himalaya u. in den Khasi-Bergen vorkommenden Ranunculacee *Thalictrum foliosum*, die zur Bereitung von Heilmitteln gegen Sehstörungen Verwendung finden, wurden 0,24% *Berberin* (II), 0,2% eines neuen Alkaloids *Thalictrin* (I) u. geringe Mengen einer weiteren, nicht untersuchten Base in Form ihrer Jodide (FF. 260, 265 bzw. 206°) isoliert u. durch deren verschied. Löslichkeit voneinander getrennt. I, $C_{20}H_{27}O_4N + 3H_2O$, Nadeln aus verd. A., F. 208°, $[\alpha]_D^{24} + 308^\circ$ (W.), wasserfrei, Zers. bei 224—225° (nach Sintern ab 190°), $[\alpha]_D^{24} + 370^\circ$ (W.), ist eine in W.

u. A. leicht, in Bzl., Aceton, Ae. u. PÄe. wenig lösl. quartäre Base mit 2 OCH₃, 1 NCH₃ sowie 1 phenol. OH (braunviolette FeCl₃-Rk.); H₂CO₃- u. C-CH₃-Gruppen sind abwesend. Farb-Rkk.: mit konz. H₂SO₄ rosarot → rotviolett → blauviolett, beim Verdünnen rotgelb; mit konz. HNO₃ orangertrot, beim Erwärmen strohgelb; mit verd. HNO₃ tiefrot, mit Chlorwasser tiefrot, aufhellend. Salze: *Chlorid*, C₂₀H₂₆O₃NCl, hygroskop. Pulver, bei 163—165° aufschäumend; *Chloroplatinat*, (C₂₀H₂₄O₃N)₂·PtCl₆, Zers.-P. 233—234°; *Jodid*, C₂₀H₂₆O₃NJ, cremefarben, F. 265° Zers.; *Pikrat*, hellgelb, F. 207—208°. I entfärbt angesäuerte KMnO₄-Lsg. u. liefert mit Brom in Eisessig bei 0° *Tetrabromthalictetracetat*, C₂₂H₂₉O₅NBr₄, gelb, Zers. bei 248—250°; es wird daher u. wegen seiner vermuteten genet. Beziehung zu II als Deriv. des Hexahydroprotoberberins angesehen u. versuchsweise als Ia (?), im Original verdruckt; der Referent formuliert. (J. Indian chem. Soc. 18, 641—45. Dez. 1941. Delhi, A. and U. Tibbi Coll., Res. Inst.)



Ia

BOIT. 3500

Walter A. Jacobs und Lyman C. Craig, *Veratrum-Alkaloide*. 23. Mitt. *Das Ringsystem von Rubijervin und Isorubijervin*. (22. vgl. C. 1945, II. 1023.) Rubijervin (I) wird durch Aceton + Al-tert.-Butylat in Bzl. ebenso wie durch Erhitzen mit Cu-Pulver zu *Rubijervon* (C₂₇H₄₁O₂N, F. 205—209°, [α]_D³⁰ + 100° [95%ig. A.]) oxydiert, das durch Red. mit Al-Isopropylat in das durch Digitonin fällbare *Allorubijervin* (C₂₇H₄₃O₂N · H₂O, F. 176—178°, [α]_D²⁵ + 40° [absol. A.]) u. das nicht fällbare *Epiallorubijervin* (F. 228 bis 231°, [α]_D²⁶ + 63° [absol. A.]) übergeht, die beide positive ROSENHEIM-Rk. geben. *Isorubijervin* (II) aus *Veratrum album* oder *V. viride* bildet ein unlösl. Digitonid, aus dem es unverändert regenerierbar ist (C₂₇H₄₃O₂N, F. 218° [aus verd. A.] oder 241—244° [getrocknet], [α]_D²⁶ + 8,5°, + 9,4° [absol. A.]). Analog I wird es durch Kochen mit Aceton + Al-tert.-Butylat in Bzl. oder Erhitzen mit Cu-Pulver auf 290° zu dem Keton *Isorubijervon* (C₂₇H₄₁O₂N, F. 250—255°, [α]_D²⁷ + 111° [Pyridin]); *Oxim*, C₂₇H₄₂O₂N₂, F. 250—254° oxydiert, welches bei der Red. mit Al-Isopropylat ein Gemisch von Epimeren (C₂₇H₄₃O₂N, F. 225—242°) liefert, aus dem sich über das schwerlösl. Digitonid *Alloisorubijervin* (C₂₇H₄₃O₂N, F. 250—251°, [α]_D²⁵ + 63° [Chlf.], positive ROSENHEIM-Rk. gebend) isolieren läßt. Die Umwandlung von I u. II in die Alloverbb. ist wie die Überführung von Cholesterin in Allocholesterin durch Verschiebung der Doppelbindung von der 5.6- in die 4.5-Lage zu erklären u. beweist das Vorliegen eines n. 6gliedrigen B-Ringes in I u. II. Bei der Se-Dehydrierung (345°) von II entsteht *1,2-Cyclophenanthren* (C₁₇H₁₄, F. 135—136°; *Pikrat*, C₁₇H₁₄ · C₆H₃O₇N₃, F. 134—135°; *Trinitrobenzol*, C₁₇ · H₁₄ · C₆H₃O₆N₃, F. 165—166°), woraus hervorgeht, daß II (ebenso wie I) ein n. Steringerüst besitzt. (J. biol. Chemistry 159, 617—24. Aug. 1945. New York, Rockefeller Inst. for Med. Res.)

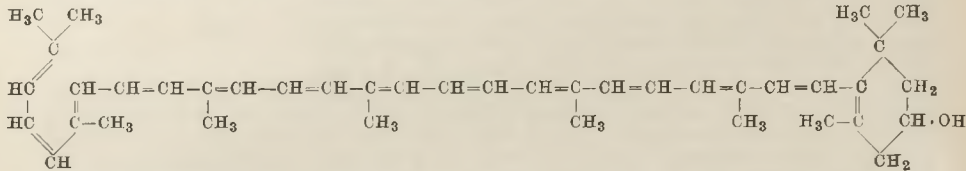
BOIT. 3500

Amaresh Chandra Roy, *Azoverbindungen des Morphins*. I. Mitt. Eine Reihe diazoierter arom. Amine wurde mit *Morphin* (I) gekuppelt. Alle Farbstoffe besitzen ausgesprochene hypnot. u. analget. Wrkg., üben auf das Zentralnervensyst., aber nicht auf das Herz, einen Effekt aus u. sind weniger tox. als I. Die opt. Drehungen der Verbb. konnten auf Grund ihrer Farbigkeit in Alkalien nicht bestimmt werden.

Versuche: *Phenylazomorphin*, F. 175° (Zers.), durch Zugabe von Benzoldiazoniumchlorid zu I in NaOH, Stehen über Nacht Neutralisation mit verd. HCl, aus A. orangefarbene Nadeln. — Entsprechend wurden nachst. *Azomorphine* dargestellt u. durch Aufnehmen in CH₃OH u. Zugabe von Ae. gereinigt; 30—35% Ausbeute. FF. wenn nicht anders angegeben, nicht unter 300°: *p-Tolyl-*, F. 210° (Zers.), amorphes oranges Pulver. — *2,4-Dimethylphenyl-*, orangefarbenes Pulver. — *p-Chlorphenyl-*, rotes Pulver. — *2,4,6-Tribromphenyl-*, tiefrotes Pulver. — *p-Oxyphenyl-*, dunkelbraunes Pulver. — *o-Methoxyphenyl-*, schokoladenbraunes Pulver. — *o-Nitrophenyl-*, hellbraunes Pulver. — *m-Nitrophenyl-*, dunkelbraunes Pulver. — *p-Nitrophenyl-*, dunkelbraunes Pulver. — *Benzindintra-*, dunkelschokoladenbraunes Pulver. — *α-Naphthyl-*, rötlichbraunes Pulver. (J. Indian chem. Soc. 18, 29—32. Jan. 1941. Patna, B. N. Coll.) HILDEGARD BAGANZ. 3500

A. L. Le Rosen und L. Zechmeister, *Die carotinoiden Pigmente der Frucht von Celastrol scandens L.* Das Pigment der Beeren von *Celastrol scandens L.* („Falsches Bittersüß“) besteht zu 80% aus einem neuen *Zeaxanthin*-Ester. Die meisten anderen noch vorhandenen Pigmente haben Spektralmaxima bei höheren Wellenlängen als Lycopon. Weiter wurde ein neues Polye *Celaxanthin* isoliert, für das vorläufig nachst. Strukturformel gegeben wird. Das Spektr. von *Celaxanthin* ist ident. mit dem von *Torulen* (aus *Torula rubra*; LEDERER, C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 197, [1933.] 1694). Weiter wurde noch ein Polye *unbekannter Struktur* erhalten, dessen Spektralmaxima bei so hohen Wellenlängen auftreten, wie sie bisher bei Carotinoiden noch nicht beobachtet wurden: 587;

537,5 u. 503 m μ in CS₂. — *Celaxanthin*, C₄₀H₅₅OH oder C₄₀H₅₃OH, dunkelrote, lange Nadeln, teilweise in Rosetten, F. 209—210° (anderes Muster: 204—205°); wenig lösl. in Bzl. oder CS₂ bei Zimmertemp.; leicht lösl. in PAe., unlös. in CH₃OH oder C₂H₅OH. Spektralmaxima: in CS₂: 567, 521, 487 m μ ; in A.: 520,5, 488, 455 m μ ; in PAe. 520,



486,5, 456 (429) m μ . Zeigt in Bzl. bei 70° in 30 Min. reversible Isomerisation zu 3 Stereoisomeren. — *Zeaxanthin-di-n-caprylat*, C₅₆H₈₄O₄ = C₄₀H₅₄(OCO·C₇H₁₅)₂, F. 111—112°, leicht lösl. in PAe., unlös. in CH₃OH. — *Zeaxanthin*, C₄₀H₅₆O₂, F. 207—208°. (Arch. Biochemistry 1, 17—26. 1943. Pasadena, Calif., Inst. of Technology.) HESSE. 3550

P. C. Guha, *Synthetische Untersuchungen an bicyclischen Terpenen*. Zusammenfassung über synthet. Arbeiten in den *Pinan*-, *Thujan*-, *Caran*- u. *Camphan*reihen von etwa 1935 bis 1938. (Proc. nat. Inst. Sci. India 5. 217—33. 26/7. 1939. Bangalore, Indian Inst. of Sci.) FRUHSTORFER. 3600

Koshiro Ishimura und Kaneo Tamura, *Die katalytische Wirkung von reduziertem Nickel bei der Hydrierung von Geraniol, Citronellol und Linalool*. Vff. untersuchen die Hydrierung (100—200°) u. Dehydrierung (200—300°) von *Geraniol* (I), *Citronellol* (II) u. *Linalool* (III) über einem Ni-Katalysator. Bei höheren Temp. stellt sich ein Gleichgewicht zwischen Hydrierung u. Dehydrierung ein, welches durch die Zers. des entstehenden Aldehyds in KW-stoff u. CO trotz der vorhandenen H₂-Atmosphäre nach der Seite der Dehydrierung verschoben ist. Das Auftreten von Methan ist durch die Red. von CO zu erklären.

Versuche: Der Ni-Katalysator wird elektrolyt. nach INOUE (Reports of Tokyo Imp. Ind. Res. Lab. 18. [1924.] 4) dargestellt, bei 350° oxydiert, gepulvert u. bei 350° reduziert. Die Terpenalkohole werden mit einer Geschwindigkeit von 3—5 g/Std. bei den betreffenden Temp. über den Katalysator geleitet. Fl. Reaktionsprodd. werden fraktioniert; Kpp. der einzelnen Fraktionen, Mengen, Dichten u. Brechungsindizes tabellar. angegeben. *l*-Geraniol (I), Kp. 20 122—123°, D.²⁰₄ 0,8782; n_D²⁰ 1,4771. — 10 g I, 100°: Citronellol, Kp.₁₀ 115—117°, D.²⁰₄ 0,8526; n_D²⁰ 1,4538; 2,8 g (Ausbeute). — 20 g I, 200°: 2,6-Dimethylheptan (IV), Kp. 134—138°, D.¹⁵₄ 0,7149—0,7183; n_D¹⁵ 1,4057—1,4078; 8,0 g; neben viel Methan. — 20 g I, 300°: Mischung von IV, 2,6-Dimethylhepten-(2) u. 2,6-Dimethylheptadien-(2,6), 12,2 g, neben viel Methan. — *d*-Citronellol (II), Kp.₃ 99 bis 101°, D.¹⁸₄ 0,8674; n_D¹⁸ 1,4583. — 20 g II, 200°: Dihydrocitronellol, Kp.₁₄ 112—116°, D.¹⁸₄ 0,8455—0,8471; n_D¹⁸ 1,4411—1,4420; 7,7 g. — 20 g II, 300°: 2,6-Dimethylhepten-(2), Kp. 138—144°, D.¹⁸₄ 0,7357; n_D¹⁸ 1,4224; 3,6 g. — *l*-Linalool (III), Kp.₂₇ 98—100°, D.¹⁸₄ 0,8720; n_D¹⁸ 1,4668. — 10 g III, 100°: Tetrahydrolinalool, Kp.₂₁ 92—98°, D.¹⁸₄ 0,8402 bis 0,8288; n_D¹⁸ 1,4391—1,4385; 7,0 g. — 20 g III, 200°: 2,6-Dimethylocten-(1 oder 2), (V), Kp. 161 bis 167°, D.²⁰₄ 0,7564—0,7647; n_D²⁰ 1,4257—1,4277; 5,7 g; neben Mischung von 2,6-Dimethyloctan u. V, 2,8 g. — 20 g III, 300°: 2,6-Dimethyloctadien-(2,7), Kp. 160—170°, D.²⁰₄ 0,7791—0,7923; n_D²⁰ 1,4412—1,4458; 4,7 g. (Bull. chem. Soc. Japan 18. 194—99. April 1943. [Orig. engl.] Hatagaya, Tokyo, Imp. Ind. Res. Labor.) G. WINKLER. 3600

Henryk Silberman und Sofia Silberman-Martyncewa, *Chromatographische Trennung von Gallensäuren*. I. Mitt. *Trennung von Cholsäure und Desoxycholsäure*. Vff. beschreiben eine Meth. zur chromatograph. Trennung von Cholsäure (I) u. Desoxycholsäure (II), mit der sie 5% I in II u. 10% II in I nachweisen können. — I u. II werden mit ω -Brom-*p*-methylazobenzol (III), das aus ω -Oxy-*p*-methylazobenzol (IV) mit PBr₃ erhalten wird, verestert. Die rohen Ester geben an MgCO₃ getrennte, verschied. gefärbte Zonen.

Versuche: ω -Oxy-*p*-methylazobenzol (IV), C₁₃H₁₂ON₂, F. 141,5°, durch Zugabe von *p*-Aminobenzylalkohol zu einer Lsg. von Nitrosobenzol in A.-Eisessig (1 : 3) bei 15° 20 Min. Schütteln u. längeres Stehen, aus Ae.-PAe. (Kp. 40—60°) Kristalle. — ω -Brom-*p*-methylazobenzol (III), C₁₃H₁₁N₂Br, F. 114,5—115°, aus IV durch Schütteln mit PBr₃ in Bzl., Zers. mit W. u. Zugabe von PAe. zur Lsg. des Rückstands der Benzolphase in wenig Ae., aus Ae.-PAe. orange Kristalle. — Ester von IV mit Cholsäure (I) u. Desoxycholsäure (II), durch 6—8std. Kochen der Lsg. von I- oder II-Na u. III in wss. A., Aufnehmen des Trockenrückstands in Bzl. u. Eindampfen der gewaschenen Lösung. Trennung der Ester von I u. II durch Aufziehen der rohen, P₂O₅-getrockneten Ester mit Bzl.-PAe.

(Kp. 70—80°) 1:2 auf 1—1,5 Std. bei 120° getrocknetes MgCO₃ u. Entwickeln mit Bzl.-PAe. (1:1) u. Benzol. I-Ester (oranges Band) wird stärker festgehalten als II-Ester (gelbes Band). Aus den Zonen wird nach Elution u. Verseifung mit wss. alkoh. KOH I u. II erhalten. (J. biol. Chemistry 165. 359—63. Sept. 1946. Sydney, Andrews Labor.)

SCHIEDT. 3700

Willard M. Hoehn und Jacob Linsk, 3.12-Oxy-7-ketocholansäure. Vff. stellten aus Cholsäure (I) 3.12-Dioxy-7-ketocholansäureäthylester (II) dar. I-Äthylester bildete mit II eine Mol.-Verb., die 10° höher schm. als II. Aus II wurden mehrere Deriv. gewonnen.

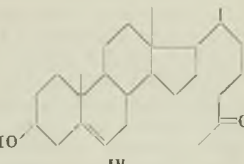
Versuche: 3.12-Dioxy-7-ketocholansäureäthylester (II), a) aus I durch Einw. von Brom in alkal. Lsg. u. anschließende Veresterung, Kristalle aus A., F. 158—160°, $[\alpha]_D^{25} + 2^\circ$ (Dioxan); b) aus I-Äthylester durch Oxydation mit CrO₃ in 70%ig. Essigsäure, F. 160—162°, $[\alpha]_D^{25} + 1,5^\circ$. — Desoxycholsäure, aus vorst. Verb. durch Red. nach WOLFF-KISHNER, als Doppelverb. mit Essigsäure isoliert, F. 139—141°; daneben wurde wenig Lithocholsäure gefunden, F. 184—185°. — 3.12-Dioxy-7-ketocholansäure (III), C₂₄H₃₈O₅, aus II durch Verseifung, F. 87—89°, nach Trocknen bei 100—110° u. Umkristallisation aus Essigester, F. 199—200°. III (F. 87—89°) hatte 3 Mol. Kristallwasser, $[\alpha]_D^{25} + 1,5^\circ$. — 3-Benzoxoy-7-keto-12-oxycholansäureäthylester, C₃₃H₄₆O₆, aus II, Kristalle aus Methanol, F. 140—142°, $[\alpha]_D^{25} + 29^\circ$. — Verb. C₃₃H₄₂O₆, durch Oxydation vorst. Verb., F. 167 bis 168°, $[\alpha]_D^{25} + 50^\circ$. — Reductodehydrocholsäure, aus vorst. Verb. durch Verseifung, Kristalle aus Essigester, F. 187—188°. — 3.7-Diketo-12-acetoxycholansäureäthylester, C₂₈H₄₂O₆ · 1/2 H₂O, II wurde partiell acetyliert u. mit CrO₃ in 90%ig. Essigsäure oxydiert Kristalle aus Essigester, F. 164—165°, $[\alpha]_D^{25} + 38^\circ$. — 3.7-Diketo-12-oxycholansäure, C₂₄H₃₆O₅, aus vorst. Verb. durch Verseifung, Kristalle aus Essigester, F. 168—169°, $[\alpha]_D^{25} + 13^\circ$. — 12-Oxycholansäuremethylester, aus vorst. Verb. durch Red. nach WOLFF-KISHNER mit Hydrazinhydrat in Na-Methylat, Kristalle aus verd. Methanol, F. 118 bis 119°. — 12-Ketocholansäure, aus vorst. Verb. durch Oxydation mit CrO₃ in 90%ig. Essigsäure, Kristalle aus Methanol, F. 187—189°, $[\alpha]_D^{25} + 90^\circ$. — Doppelverb. aus I-Äthylester u. II, Kristalle aus Methanol, F. 167—168°, $[\alpha]_D^{25} + 15^\circ$. — 3.12-Diacetoxy-6-Brom-7-ketocholansäureäthylester, C₃₀H₄₅O₅Br, aus II durch Acetylierung u. Umsetzung mit Brom, Kristalle aus Methanol, F. 129—130°. — 3.12-Diformoxy-7-ketocholansäure, C₂₈H₃₈O₇, aus III durch Einw. von Ameisensäure, F. 204—208°. (J. Amer. chem. Soc. 67. 312—14. Febr. 1945. Kansas City, G. A. Breon u. Co.)

BLENECK. 3700

Léon Velluz und André Petit, Benzylidenderivate einiger Ketosteroide. Zur Unters. der Oxydation von an C₁₆ substituierten Verb. stellen Vff. die Benzylidenderiv. von trans-Dehydroandrosteron (I), Δ^4 -Androsten-3.17-dion (II), Pregnenolon (III) u. Norcholestenolon (IV) her.

Versuche: 16-Benzyliden-trans-dehydroandrosteron, C₂₆H₃₂O₂ (V), 1 g I u. 1 cm³ Benzaldehyd in 10 cm³ Methanol u. 4 cm³ W. mit 1 g KHCO₃ 10 Std. unter Rückfluß gekocht, aus Essigester, F. 209—210°; 80% (Ausbeute), $[\alpha]_D - 26,5^\circ$ (alle Drehungen in Chloroform). Acetylderiv., C₂₈H₃₄O₃, mittels HO-Acetanhydrid in Pyridin, F. 255—256°, VZ. 134. Dihydroderiv., mittels RANEY-Ni, F. 170—171°, $[\alpha]_D + 75^\circ$; die Bldg. einer Monoacetylverb., F. 170—171°, beweist, daß nur die Benzylidendoppelbindung hydriert ist, nicht die CO-Gruppe. V reagiert nicht mit Semicarbazid oder GIRARD-Reagens T, in Chlf. absorbiert es 1,25 Mol Br₂. — 16-Benzyliden- Δ^4 -androsten-3.17-dion, C₂₆H₃₀O₂, aus dem von STODOLA u. KENDALL (C. 1943. I. 631) beschriebenen Δ^4 -Androsten-3.17-dionenoläther über den Benzylidendenoläther (C₂₈H₃₄O₂, aus Chlf. F. 197—198°, $[\alpha]_D 111,5^\circ$), der mit 0,15 n methanol. H₂SO₄ rasch hydrolysiert, F. 189—190°, $[\alpha]_D - 20^\circ$. — 21-Benzylidenpregnenolon, C₂₈H₃₆O₂, (VI), analog, F. 132—133°, $[\alpha]_D - 18,5^\circ$. Acetylderiv., C₃₀H₃₈O₃, F. 177—178°, $[\alpha]_D - 5^\circ$, VZ. 125. Semicarbazon, C₂₉H₃₉O₃N₃, F. 184—185°, Vff. nehmen die Kondensation an C₂₁ an in Analogie zum Methylcyclohexylketon, das mit Benzaldehyd ω -Benzalhexahydroacetophenon bildet. Dihydroderiv., F. 137—138°, $[\alpha]_D + 6,5^\circ$. Dihydromonoacetylverb., F. 127—128°. VI u. sein Dihydroderiv. absorbieren 1 Mol Br₂, VI reagiert nicht mit GIRARD-Reagens T. — Benzylidennorcholestenolon, C₃₃H₄₆O₂, F. 120°, darauf 154—155°, $[\alpha]_D - 39^\circ$. Acetylderiv., C₃₅H₄₈O₃, F. 128—129°, VZ. 107. Semicarbazon, C₃₄H₄₉O₃N₃, F. 248—249°. Im Gegensatz zu den vorst. Verb. nimmt es in Ggw. von RANEY-Ni 2 Mol H₂ auf. Ein Diacetat konnte krist. nicht erhalten werden. (Bull. Soc. chim. France, Mém. [5] 12. 949—51. Okt./Dez. 1945.) WUNDERLICH. 3700

Léon Velluz und André Petit, Untersuchungen über die Trennung der Ketosteroide. I. Mitt. Selektive Fällung von Δ^4 -Androsten-3.17-dion mit Nicotinsäurehydrazid. Die Unters. an 20 Ketosteroiden mit dem Ziel, bestimmte selektiv u. quantitativ wirkende Fällungsmittel zu finden, zeigten, daß Nicotinsäurehydrazid (II) sehr spezif. ist. Unter



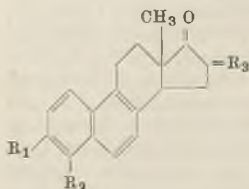
den 20 Ketosteroiden ist Δ^4 -Androsten-3,17-dion (I) das einzige, das in der Kälte in Methanol u. A. einen prakt. unlösl. Nd. bildet. Mit Säure erhält man 90% I zurück.

Versuche: Nicotinsäurehydrazid (II), F. 160—161°, 2 Liter absol. A., 2 kg Nicotinsäureäthylester u. 1,32 kg Hydrazinhydrat (rein) über Nacht stehen lassen, zentrifugieren, mit A. waschen, Mutterlagen einengen; 95% (Ausbeute). — Δ^4 -Androsten-3,17-diondinicotinoylhydrazon (III), C₃₁H₃₆O₂N₆, F. ca. 300°, aus 1 g I in 20 cm³ Methanol u. 1 cm³ Essigsäure mit 1 g II durch 1std. Kochen, nach Abkühlen krist. Nd.; 97%. — Spaltung zu I: Zu 2 g III in 9 cm³ sd. absol. A. eine Mischung von 1 cm³ konz. HCl, 2 cm³ W. u. 3 cm³ A., 15 Min. kochen u. mit 4%ig. HCl fällen. (Bull. Soc. chim. France, Mém. [5] 12. 951—52. Okt./Dez. 1945.)

WUNDERLICH. 3700

A. J. Birch, R. Jaeger und Robert Robinson, Die Synthese von den Sterinen verwandten Verbindungen. 44. Mitt. *dl-cis-Equilenin*. (43. vgl. C. 1945. II. 823.) Das

bereits früher dargestellte Piperonylidenderiv. (I) des *cis-Equileninmethyläthers* wurde durch Chlorierung u. nachfolgende Hydrolyse gespalten, wobei ein *Chlor-cis-Equileninmethyläther* (II) erhalten wurde, in dem sich das Cl vermutlich in 8-Stellung (Zählung als Phenanthrendderiv.) befindet. —



I: R₁ = OCH₃; R₂ = H

R₃ = —CH——CH₂

II: R₁ = OCH₃; R₂ = Cl; R₃ = H₂

III: R₁ = R₂ = H; R₃ = H₂

IV: R₁ = OH; R₂ = H; R₃ = H₂

IVa: R₁ = OCH₃; R₂ = H; R₃ = H₂

cis-8-Methyl-1-ketoperhydroindan, 3'-Keto-2-methyl-1.2.3.4-tetrahydrocyclopentenophenanthren (III) u. *dl-Isoequilenin* (IV) wurden durch Anwendung der Meth. zur Einführung angularer Methylgruppen (vgl. C. 1945. II. 823) aus den entsprechenden *Norderiv.* synthetisiert. IVa war ident. mit dem *dl-Isoequileninmethyläther* von BACHMANN u. Mitarbeitern (C. 1940. II. 1148).

Versuche: 1-Ketoperhydroindan, Kp. 218—220°, durch Oxydation von 13,9 g 2-Formyl- α -dekalon mit wss.-alkal. KMnO₄ bei 0°; nach Ansäuern wurden 9 g Kristalle erhalten (aus wss. Essigsäure Prismen, F. 143°), die mit Ba(OH)₂ langsam bei 300—320° Badtemp. dest. wurden; 4 g farbloses Öl. Semicarbazon, F. 212—213°. — 1-Keto-2-oxymethylenperhydroindan, C₁₀H₁₄O₂, Kp.₁₂ 126—128°, durch 12std. Stehenlassen von 4 g vorst. Ketons mit Ameisensäureäthylester u. gepulvertem Na in Ae.; 3,2 g Öl. — 1-Keto-2-[methylanilinomethylen]-perhydroindan, C₁₇H₂₁ON, F. 98°, durch 1std. Erhitzen von 3,2 g der vorst. Verb. mit Methylanilin in Toluol auf dem Dampfbad; aus Essigester-Bzn. flache Prismen; 3,7 g (Ausbeute). — *cis-8-Methyl-1-ketoperhydroindan*, F. 32—34°; a) aus 1,5 g der vorst. Verb. durch 1std. Kochen mit NaNH₂ in Toluol, Zugabe von Methyljodid zur sd. Lsg. u. weiteres 15minütiges Kochen. Das harzige Prod. wurde hydrolysiert, zunächst durch 2std. Kochen mit wss.-alkoh. H₂SO₄ u. (nach Ausäthern) 2std. Kochen mit 5%ig. NaOH. Das ölige Prod. wurde in das Semicarbazon (C₁₁H₁₅ON₃, flache Prismen, F. 223—224°, 0,3 g) übergeführt, das nach Zugabe von 10%ig. HCl mit Wasserdampf dest. wurde; campherartige Substanz. Oxim, F. 88—89°. 2,4-Dinitrophenylhydrazon, F. 140—141°. *p*-Nitrophenylhydrazon, F. 178—179°. b) Durch Verwendung von Ae. statt Toluol im Ansatz wie unter a.); 0,48 g Semicarbazon; 40%. c) Durch 1std. Kochen von 2 g vorst. Methylanilinomethylenderiv. mit Methyljodid in einer Lsg. von K in tert.-Butylalkohol; nach Hydrolyse wie unter a) 0,7 g Semicarbazon. — Säure C₁₉H₂₂O₅, F. 229—231°, durch KMnO₄-Oxydation von I in reinem Aceton bei 0°; nach Aufarbeitung aus Aceton-Essigester Prismen. — Abbau von I durch Chlorierung u. Hydrolyse: a) durch Versetzen einer Lsg. von I in Dioxan mit einer 8%ig. Cl₂-CCl₄-Lsg. bei 0°; nach Abdampfen der Lösungsmm. im Vakuum wurde ein Harz erhalten, das 1 Std. mit alkoh. Na-Alkoholat, dann eine halbe Std. mit 15%ig. HCl gekocht wurde; nach Aufarbeitung wurden aus Dioxan-A. blaßgelbe Kristalle, F. 203—204°, erhalten, in denen vermutlich ein *Monochlorderiv.* von I (C₂₇H₃₆O₂Cl) vorliegt. — b) I wurde wie unter a) behandelt u. das Prod. nach Kochen mit Alkoholat u. Säure in benzol. Lsg. mit 2%ig. wss. NaOH 1 Std. gekocht, wobei ein gelbes Na-Salz ausfiel, das mit verd. Säure zerlegt wurde; das *Chlordiketon* C₂₇H₃₂O₅Cl krist. aus Essigester in Prismen, F. 178°. Diese Substanz wurde durch 2 1/2 std. Kochen in ca. 12%ig. wss.-alkoh. KOH vollständig hydrolysiert, wobei *Chlor-cis-equileninmethyläther* (II), C₁₉H₁₉O₂Cl, nach Aufarbeitung, Sublimation bei 0,1 mm u. Kristallisation aus A. Prismen, F. 183—184°, erhalten wurde. *Dinitrophenylhydrazon*, C₂₅H₂₃O₅N₂Cl, F. 290°. Durch Ansäuern der alkal. Verseifungslsg. wurde eine Säure C₂₇H₂₅O₆Cl, aus Eisessig Prismen, F. 212°, gewonnen. — 3'-Keto-4'-formyl-1.2.3.4-tetrahydro-1.2-cyclopentenophenanthren, C₁₈H₁₆O₂, F. 134°, durch 1std. Schütteln von 3 g 3'-Keto-1.2.3.4-tetrahydrocyclopentenophenanthren mit Äthylformiat u. Na in Bzl. u.

weiteres 12std. Stehenlassen bei Raumtemp.; nach Aufarbeitung aus Essigester-Pae. Blättchen; 2,4 g; mit alkoh. FeCl_3 -Lsg. purpurbraune Färbung. — 3'-Keto-4'-methyl-anilinomethylen-2-methyl-1.2.3.4-tetrahydro-1.2-cyclopentenophenanthren, $\text{C}_{26}\text{H}_{25}\text{ON}$, F. 149 bis 150° , aus 2,3 g der vorst. Verb. durch 4std. Erhitzen mit Methylanilin in Toluol auf dem Dampfbad; Versetzen der heißen Lsg. mit Bzn. lieferte nach dem Abkühlen 2,5 g Prismen (F. 164°), die 80 Min. mit Bzl. in NaNH_2 im H_2 -Strom erhitzt wurden; zu der Lsg. wurde CH_3J in Bzl. zugesetzt u. nach weiteren 45 Min. Erhitzen aufgearbeitet; Prismen aus Methanol; 0,6; die Mutterlaugen enthielten 2 g einer blaßgelben, gummiartigen Substanz. — 3'-Keto-2-methyl-1.2.3.4-tetrahydro-1.2-cyclopentenophenanthren (III), $\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{O}$, F. 100— 101° , durch $1\frac{1}{2}$ std. Kochen der vorst. Verb. mit 10%ig. HCl u. darauf 1 Std. mit 5% wss. NaOH ; nach Aufarbeitung Al_2O_3 -Chromatographie u. Sublimation bei 0,1 mm, aus Methanol Prismen. — 3-[6'-Methoxynaphthyl-(2')] Δ^2 -cyclopentenon-(1)-essigsäure-(2)-äthylester, $\text{C}_{20}\text{H}_{20}\text{O}_4$, F. 114— 115° , durch 2std. Kochen der freien Säure mit 5%ig. alkoh. HCl ; aus A. Nadeln. — 3'-A-Diketo-7-methoxy-1.2.3.4-tetrahydro-1.2-cyclopentenophenanthren, F. 133° , durch Hydrierung der vorst. Verb. mit H_2 /Pd SrCO_3 in Essigester, Verseifen u. Verrühren der gesätt. Säure in einer Mischung von P_2O_5 u. H_3PO_4 (D. 1,75) 1:1 bei 120 — 125° (2—3 Min.); nach raschem Kühlen u. Zers. mit W. wurde aufgearbeitet, aus Methanol Prismen; 25%. — 3'-Keto-7-methoxy-4'-methyl-anilinomethylen-1.2.3.4-tetrahydro-1.2-cyclopentenophenanthren, $\text{C}_{26}\text{H}_{25}\text{O}_2\text{N}$, F. 206° , aus 3'-Keto-7-methoxy-1.2.3.4-tetrahydro-1.2-cyclopentenophenanthren über das 4'-Formyllderiv. [aus wss. Aceton Blättchen, F. 145 — 146° (Zers.), 95%; Darst. wie oben angegeben] u. Rk. des letzteren (3 g) mit Methylanilin (s. o.); aus Toluol gelbe Nadeln; 2,9 g. — 3'-Keto-7-methoxy-4'-methyl-anilinomethylen-2-methyl-1.2.3.4-tetrahydro-1.2-cyclopentenophenanthren, $\text{C}_{27}\text{H}_{27}\text{O}_2\text{N}$, durch Methylierung von 2 g der vorst. Verb. analog Vorst.; nach Aufarbeitung u. Chromatographie (Al_2O_3 aktiviert, eluiert mit Bzl.) wurden aus A.-Ligroin zitronengelbe Prismen, F. 165° , erhalten, die Substanz ist dimorph u. wurde auch in Nadeln, F. 152° , erhalten, die sich in die höherschm. Form umlagern lassen. — 3'-Keto-7-methoxy-2-methyl-1.2.3.4-tetrahydro-1.2-cyclopentenophenanthren (IVa); dl-Isocouquilenin-methyläther, $\text{C}_{19}\text{H}_{20}\text{O}_2$, F. 125 — 126° , durch 3std. Kochen von 850 mg vorst. Verb. mit wss.-alkoh. H_2SO_4 u. weiteres 3std. Kochen des Prod. mit 10%ig. wss.-alkoh. KOH unter N_2 ; nach Aufarbeitung u. Al_2O_3 -Chromatographie 350 mg Öl, das aus A. in Prismen kristallisiert. — dl-Isocouquilenin (IV), $\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{O}_2$, F. 222 — 223° , durch 3std. Kochen von IVa in HBr -Eisessig unter N_2 ; nach Aufarbeitung aus wss. Eisessig Prismen. — α -Tetralon, durch Cyclisierung von γ -Phenylbuttersäure (3 Min. Verrühren von 2 g Säure in P_2O_5 -sirupöser H_3PO_4 4:3 bei 145°); das Reaktionsprod. wurde in das Semicarbazon (farblose Nadeln, F. 218 — 220° , 2,15 g) übergeführt. — Durch gleiche Behandlung von 2 g β -[m-Methoxyphenyl]-propionsäure wurden nach Aufarbeitung 1,1 g 3-Keto-6-methoxyindan erhalten, aus Essigester Nadeln, F. 108 — 109° . (J. chem. Soc. [London] 1945. 582—86. Sept. Oxford Univ., Dyson Perrins Labor.) FRUHSTORFER. 3750

Herschel K. Mitchell, Esmund E. Snell und Roger J. Williams, *Folsäure*. 1. Mitt. Anreicherung aus Spinat. Beschreibung eines Verf. zur Anreicherung von Folsäure aus Spinatextrakt. Aus 1000 lb. Spinat wurden 1,2 mg eines amorphen Prod. gewonnen, das 137000 mal so wirksam wie ein Standardmaterial (Leberextrakt) war. Das Anreicherungsverfahren umfaßte: Herst. eines wss. Extraktes, 3 malige Adsorption an Tierkohle (Darco S-51) u. Elution, Fällung mit Pb-Acetat u. mit AgNO_3 , Adsorption an LLOYDS Reagens u. Elution mit 5%ig. NH_4OH , Adsorption an Al_2O_3 u. fraktionierte Elution, Säurefällung aus einer konz. Lsg. des NH_4 -Salzes, Adsorption an Al_2O_3 u. fraktionierte Elution, Säurefällung des NH_4 -Salzes aus kaltem Wasser. Die Arbeit wurde erschwert durch die Instabilität des akt. Prinzips gegen Oxydation, Red., Alkali, Licht u. Hitze. Krist. Prodd. konnten nicht erhalten werden. Prodd. mit einer Wirksamkeit > 110000 fielen aus saurer Lsg. in amorphem Zustand aus; Rekristallisationsverss. aus warmem W. gaben amorphe Produkte. Chinin-, Brucin- u. NH_4 -Salze gaben semikrist. Prodd., wenn Proben mit einer Wirksamkeit > 20000 aus ihren Lsgg. eingedampft wurden. Adsorption u. Fraktionierung an Al_2O_3 ist nur nach den vorhergehenden Stufen eine wirksame Anreicherungs-möglichkeit, u. zwar bei Prodd. mit einer Wirksamkeit von 2000—80000. Stärker wirksame Prodd. werden zwar noch adsorbiert, sind aber nur schwer zu eluieren. Eine Behandlung des Al_2O_3 mit Anilin bewirkte zwar leichte Elution; man erreichte aber so keine weitere Anreicherung. Andere Eluierungsmittel als Ammoniak (z. B. Triäthanol- u. Triisopropylamin, Brucin, Anilin, Pyridin u. Chinin) hatten nur mäßigen Erfolg. (J. Amer. chem. Soc. 66. 267—68. Febr. 1944. Austin, Texas, Univ., Biochem. Inst. u. Clayton Found. for Res.) K. F. MÜLLER. 3800

Edward H. Frieden, Herschel K. Mitchell und Roger J. Williams, *Folsäure*. 2. Mitt. Adsorptionsstudien. (1. vgl. vorst. Ref.) Quantitative Unterss. der Adsorption von Rohpräp. u. Konzentraten der Folsäure (I) an Tierkohle u. deren Elution zeigten, daß die

Elution von adsorbierten I-Rohpräpp. wesentlich leichter ist als die von relativ reinen Produkten. Dieses Verh. wird auf die Anwesenheit störender Substanzen zurückgeführt, welche den Adsorptionsmechanismus beeinflussen. Es wird gezeigt, daß die Vorbehandlung der Tierkohle mit Anilin, Hippursäure, Allantoin, Triäthanolamin die nachfolgende Elution wesentlich erleichtert; für Großvers. erwies sich die Behandlung mit Anilin als bes. wertvoll. Die Adsorptionsisothermen von I, Riboflavin (II) u. Thiochrom (III) an Tierkohle bei extrem niederen Konz. sind wiedergegeben. Das Adsorptionsgleichgew. wird bei II in 42, bei III in 22 Std. erreicht. Aus den Adsorptionsisothermen folgt die duale Natur des Adsorptionsvorgangs, da die Neigungswinkel der Isothermen im untersuchten Bereich sich deutlich ändern. Aus den Verss. folgt, daß die Vorbehandlung des Adsorbens mit der Lsg. einer oder mehrerer Verbh., welche die irreversible Adsorption blockieren, sehr vorteilhaft ist. (J. Amer. chem. Soc. 66. 269—71. Febr. 1944.) K. F. MÜLLER. 3800

Herschel K. Mitchell und Roger J. Williams, *Folsäure*. 3. Mitt. *Chemische und physiologische Eigenschaften*. (2. vgl. vorst. Ref.) Das biol. akt. Prinzip ist instabil gegen Oxydation, Red., Säure, Alkali, Licht, trockenes Erhitzen, Acylierung, Veresterung, Methylierung, Benzylierung, HNO₂, Br₂, Hypobromit. Ein Präp. mit einer Wirksamkeit von 80000 enthält 45% C, 3,6% H u. 19,2% N. Das NH₄-Salz (mit einer Wirksamkeit von 65000) ergab nach der Diffusionsmeth. ein Mol.-Gew. von 400 ± 50. Die Bruttoformel entspricht C₁₅H₁₅O₃N₅. Das Adsorptionsspekt. spricht für das Vorhandensein eines Xanthopterin ähnlichen Bruchstückes. Eine Zucker- oder Polyoxygruppierung ist nicht vorhanden. Die Folsäure (I) ist das akt. Prinzip für das Wachstum von *Streptococcus lactis* R unter bestimmten Bedingungen. Eine große Anzahl bekannter Verbh. wurde unter diesen Bedingungen auf Wachstumswirksamkeit geprüft. I kann durch verschied. Behandlungen in nah verwandte Substanzen umgewandelt werden, die völlig andere physiol. Eig. als I aufwiesen. (J. Amer. chem. Soc. 66. 271—74. Febr. 1944.) K. F. MÜLLER. 3800

Herschel K. Mitchell, *Folsäure*. 4. Mitt. *Absorptionsspektren*. (3. vgl. vorst. Ref.) Es sind die Absorptionsspektren (Bereich 210—450 mμ) von verschied. *Folsäure* (I)-Konzentrat u. physiol. inaktivierten Prodd. (Inaktivierung durch Säurebehandlung, UV-Licht in Ggw. u. Abwesenheit von O₂, Benzylierung) u. von Xanthopterin (II) wiedergegeben. Die Absorptionsspektren von I u. von II wurden in 0,1n Säure, bei pH 7 u. in 0,1n Alkali bestimmt; es wurden Veränderungen des Spektr. als Folge der pH-Änderungen bei beiden Substanzen beobachtet; diese Veränderungen verliefen bei I u. II ähnlich. Die „Absorptionstitrationskurven“, bei denen die mol. Extinktion bei gegebenem λ gegen das pH aufgetragen ist, sind wiedergegeben für: *Harnstoff, Guanidin, Allantoin, Thymin, Uracil, Riboflavin, Uracil-5-carbonsäure, Uracil-4-carbonsäureäthylester, Harnsäure, Thymin-4-carbonsäure, Adenin, Guanin, Theobromin, Theophyllin, Coffein, II u. I*. Der lichtabsorbierende Mol.-Teil von I ist gegen Licht u. Säurebehandlung stabiler als die physiol. akt. Verbindung. Die Schwierigkeit der Reinigung von I-Konzentrat beruht auf Verunreinigungen, die aus inakt. I mit nur wenig veränderten physikal. Eig. bestehen. Die Absorptionsspektren zeigen, daß im I-Mol. ein Bestandteil vorkommt, dessen Konst. II sehr ähnlich ist. (J. Amer. chem. Soc. 66. 274—78. Febr. 1944.) K. F. MÜLLER. 3800

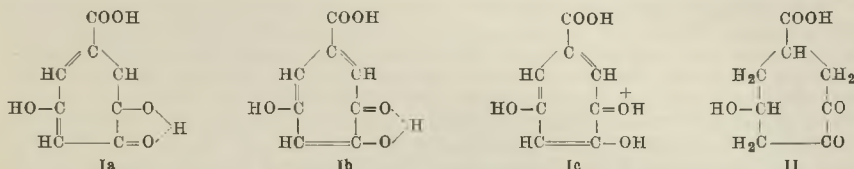
Wallace R. Brode, *Absorptionsspektren von Vitaminen, Hormonen und Enzymen*. Besprochen werden folgende Substanzen: *Biotin, Pantothensäure, Cholin, Aminosäuren, ungesätt. Fettsäuren, Penicillin, Vitamine, Carotinoide, Inositol, p-Aminobenzoesäure, Adrenalin, Thyroxin, Insulin, Sexualhormone, pflanzl. Hormone, Steroidhormone, Nicotinsäure, Cozymase I, d-Aminosäureoxydase, Cytochrom c, Trypsin, Tyrosin, Tryptophan, verschied. Purine, Barbitursäure, Thymonucleinsäure*. — 69 Literaturzitate. (Advances in Enzymol. 4. 269 bis 311. 1944. Columbus, Ohio, Ohio State Univ., Dep. of Chemistry.) HESSE. 3850

Prafulla Kumar Bose und Asima Mookerjee, *Über die Konstitution der natürlichen, aus Luvanga scandens Ham. isolierten Cumarine*. In den reifen Beeren von *Luvanga scandens* Ham. wurden keine Alkaloide gefunden. Im Pae.-Auszug wurden dagegen 4 Cumarine nachgewiesen u. isoliert, u. zwar: zwischen

0,1—0,4% *Xanthotoxin*, C₁₂H₈O₄, F. 145°, Nadeln (ident. mit authent. Material), ca. 0,05—0,06% *Xanthyletin*, C₁₄H₁₂O₃, F. 128°, derbe, rhomb. Plättchen (Tetrahydroxanthyletin, C₁₄H₁₆O₃, F. 158,5°), *Isopimpinellin*, C₁₃H₁₀O₅, F. 151—152° (ident. mit authent. Material) u. 0,08—0,5% *Luvangetin* (I), C₁₅H₁₄O₄, F. 108—109°, Plättchen (*Dihydroluvangetin*, C₁₅H₁₆O₄, F. 131°, glänzende Plättchen). (J. Indian chem. Soc. 21. 181—86. Juni 1944. Calcutta, Univ. Coll. of Science and Technol.) NEZEL. 3950

M. J. S. Dewar, *Die Konstitution der Stipitatsäure*. Die von BIRKINSHAW, CHAMBERS u. RAISTRICK (C. 1942. II. 2701) beschriebenen Eig. von *Stipitatsäure* (I), einem Stoffwechselprod. von *Penicillium stipitatum*, sind mit der Annahme eines neu-

artigen arom. Verbindungstyps vereinbar. Die Stabilität gegenüber Br₂ spricht für eine arom. Struktur u. schließt Ringstrukturen mit Brücken aus. Die leichte Überführung von I in 5-Oxyisophthalsäure ist durch ein benzoides oder O-Ringsystem nicht zu deuten, so daß eine 7gliedrige Ringstruktur wahrscheinlich gemacht wird, in der eine α -Diketo-Gruppe die 2. saure Funktion übernimmt. Die Formulierung von I als *Triketocycloheptencarbonsäure* durch die Dienolformen Ia u. Ib läßt die Möglichkeit einer Resonanz beider Formen durch H-Brücken-Chelatbildg. zu u. erklärt das Fehlen einer Ketofunktion. In



starken Säuren liegt I als Ic u. dessen Tautomeres vor. *Tetrahydrostipitatsäure* hat wahrscheinlich die Konst. II. Die isomeren I-Trimethylverb. entsprechen Ia u. b-Derivaten. Im Dimethylderiv., wo Ketol- u. Estergruppe substituiert sind, besitzt die enol. OH-Gruppe noch schwach bas. Eig.; im Monomethylderiv. von I ist die alleinstehende OH-Gruppe veräthert. Im einbas. I-Diacetyl-Deriv. sind wahrscheinlich 2 OH-Gruppen verestert, während die isomere 2-bas. Verb. vermutlich ein kernacetyliertes Monoacetat darstellt. Für die I zugrunde liegende Stammverb. *Cycloheptatrienolon*, wird die Bezeichnung „*Tropolon*“ vorgeschlagen. Ein Vers., ein I-Analoges mit $-\text{CH}_3$ an Stelle von $-\text{COOH}$ durch Kondensation von Mesityloxyd mit Äthyloxalat in Ggw. von 2 Mol K-Äthoxylat in sd. Ae. herzustellen, gab das isomere Benzolderivat. (Nature [London] 155. 50—51. 13/1. 1945. Oxford, Univ., Dyson Perrins Labor.) K. MAIER. 3950

D₃. Makromolekulare Chemie.

Minoru Imoto, *Klassifizierung der Bildungsreaktionen hochmolekularer Stoffe*. Die Unters. der Rk. von Furfurol mit Phenol führte Vf. zum Vorschlag einer 3. Reaktionsart: additive Kondensation zusätzlich zur Polymerisation (Substanzkettenrk.) bei Vinylverb. u. Polykondensation (Gleichgewichtsrk.) bei Nylon u. Alkydharzen. Die 3. Art ist eine „Energiekettenrk.“ — 2 Versuchstabellen. (Science [Japan] 14. 139—40. 5/2. 1944. Osaka, [Orig.: jap.]) SCHULER. 4000

P. Bruylants, *Polymere und Kondensate*. Übersichtsvortrag. Makromol. Struktur, Mechanismus der Polymerisation, Polymolekularität, Polymerisierbare Systeme, Stabilisation der Monomeren, Polymerisationsmethoden, Mol.-Gew., physikal. u. chem. Eig., Beweis der Molekülstruktur, Fremdgruppen, Feinstruktur, neuere techn. Prodd. (synthet. Seide u. Kautschuk). (Bull. Cl. Sci., Acad. roy. Belgique [5] 30. 837—81. 1943.) LANTZSCH. 4000

Charles C. Price und David H. Read, *Der Mechanismus von Vinylpolymerisationen*. 8. Mitt. *Einführung fremder Endgruppen*. (7. vgl. PRICE u. ADAMS, C. 1947. 178.) Der Einfl. von Inhibitoren u. Kettenüberträgern auf die *Styrol(I)*-Polymerisation wurde untersucht. Dichlorchinon u. Dichlorhydrochinon sind mehr Kettenüberträger als Inhibitoren u. gleichen daher mehr dem Chloranil als dem Benzochinon u. Hydrochinon. Verss. mit p-Brombenzoylperoxyd als Katalysator u. Nitrobenzol, Dinitrobenzol bzw. Nitrothiophen als Inhibitoren zur Einführung gekennzeichnete Endgruppen in das I-Makromol. waren nur teilweise von Erfolg. 2—4 mal mehr Inhibitorbruchstücke als Katalysatorbruchstücke wurden in das Polymerisat eingebaut. Dieser Befund wird auf die nur geringe Befähigung zur Kettenübertragung bei Inhibitor-moll. zurückgeführt. (J. Polymer Sci. 1. 44—48. Jan. 1946. Urbana, Ill., Univ.) SCHÄFF. 4010

Charles C. Price, *Mechanismus der Vinylpolymerisationen*. 9. Mitt. *Einige Faktoren, welche die Mischpolymerisation beeinflussen*. (8. vgl. vorst. Ref.) An einer Reihe von Beispielen (Reaktionsgeschwindigkeitsverhältnisse verschied. Monomerenpaare) zeigt Vf., daß die Polarität der Doppelbindungen der Monomeren eine bedeutende Rolle für ihre Mischpolymerisationsfähigkeit spielt. Die Mischpolymerisation ist bes. begünstigt bei Monomerenpaaren, von denen das eine eine elektronenreiche u. das andere eine elektronenarme Doppelbindung besitzt, wofür die Substituenten verantwortlich sind. Ferner wird die Bedeutung der Radikalstabilität u. der ster. Effekte erörtert. (J. Polymer Sci. 1. 83—89. März 1946.) SCHÄFF. 4010

John T. Clarke und Elkan R. Blout, *Die Art der Carbonylgruppen in Polyvinylalkohol*. Viskositätsmessungen an Polyvinylalkohol(I)-Lsgg. wurden mit dem chem. Verh.

des I in Beziehung gebracht. Durch spektralphotometr. u. chem. Methoden (durch p-Nitrophenylhydrazon-Derivv.) wird gezeigt, daß I ca. 0,4 Mol-% CO-Gruppen (Ketogruppen) in der polymeren Kette (unabhängig vom Mol.-Gew.) enthält. Die Anwesenheit von CO-Gruppen bedingt das Verh. wss. I-Lsgg. in Ggw. von Säure oder Alkali. Durch die Ketogruppen können sich intermol. Ketale bilden, welche durch Säure leicht gespalten werden. Ferner fördern sie die Alkalisplaltung u. den Abbau der Kette. (J. Polymer Sci. 1. 419 bis 428. Okt. 1946. Cambridge, Mass., Polaroid Corp.) SCHÄFF. 4010

P. H. Hermans und J. van Eyk, *Die Reaktion von Benzoylperoxyd mit Cyclohexan und Cyclohexen. Beitrag zum Mechanismus der Katalysatorwirkung von Peroxyden bei der Polymerisation von Vinylverbindungen.* Zur Stützung der Radikaltheorie der Vinylpolymerisation wurde die Einw. von Benzoylperoxyd (I) auf Cyclohexan (II) bzw. Cyclohexen (III) untersucht. Es wurde gefunden, daß 1 Mol I mit 1 Mol II bzw. mit mehr als 2 Molen III reagiert. Aus den Reaktionsprodd. wurde auf den Radikalmechanismus dieser Umsetzungen geschlossen u. eine Bestätigung für den radikalen Verlauf der Polymerisation von Vinylverb. u. der Vulkanisation von Kautschuk mit Diacylperoxyden abgeleitet. (J. Polymer Sci. 1. 407—18. Okt. 1946. Utrecht.) SCHÄFF. 4010

Harry F. Pfann, Van Zandt Williams und H. Mark, *Mechanismus der mit Peroxyden aktivierten Styrolpolymerisation. Ultrarotabsorption von einigen Polymerisatproben.* Vff. untersuchten, ob der Einbau von Katalysatorbruchstücken am polymeren Kettenende bei der Styrolpolymerisation in Ggw. von m-Brombenzoylperoxyd durch Ultrarotanalyse nachgewiesen werden kann. Dabei wurde die Anwesenheit von CO-Gruppen ermittelt, deren Menge mit der nach chem. Methoden u. durch Mol.-Gew.-Best. erhaltenen Menge befriedigend übereinstimmt. (J. Polymer Sci. 1. 14—21. Jan. 1946. Brooklyn, N. Y., Polytechn. Inst.; Stamford, Conn., Amer. Cyanamid Co., Stamford Res. Laborr. Phys. Div.) SCHÄFF. 4010

John Rehner jr., *Elastische Deformation und Molekulargewicht bei Polyisobutylene.* Polyisobutylene (I) wird gewalzt u. zwecks Herst. von zylindr. Prüfkörpern von 1,27 cm Länge u. 1,6 cm Durchmesser 15 Min. bei 141° gepreßt. Diese Prüfkörper werden in einem Plastometer nach WILLIAMS belastet u. die Deformation während 100 Sek. in Intervallen von 10 Sek. bestimmt. Bis zu 60 Sek. verläuft die Deformation linear. Die Deformationsgeschwindigkeit ist proportional dem Mol.-Gew. des I, das viscosimetr. in Diisobutylene bestimmt wurde. Bei der Herst. der Prüfkörper nimmt das Mol.-Gew. des I um 5—30% ab. (J. Polymer Sci. 1. 225—28. Mai 1946. Elizabeth, N. J., Standard Oil Development Co., Esso Labor.) LANTZSCH. 4030

W. T. Astbury, *Röntgenstrahlen und die Stöchiometrie der Proteine.* Übersichtsbericht. Für manche Proteine besteht eine 2ⁿ3^m-Regel für das Verhältnis der Aminosäuren. — Für Seidenfibroin besteht nach der Röntgenstrahlenanalyse eine Häufigkeit der Aminosäurenreste 2ⁿ; aber die chem. Analyse führt zu anderen Ergebnissen. Weiter werden besprochen: Keratin, Myosin, Kollagen, Insulin, Lactoglobulin, Eialbumin, Hämoglobin, Tabakmosaikvirus. — 123 Literaturzitate. (Advances in Enzymol. 3. 63—108. 1943. Leeds, England, Textile Physics Labor.) HESSE. 4070

Kensuke Shimura, *Die Kristallstruktur von Seidenfibroin.* Das vorgeschlagene Modell ist monoklin u. so groß wie jenes von MEYER u. MARK (Ber. dtsh. chem. Ges. 61. [1928.] 1932). Es hat aber abwechselnd Polypeptidketten in jeweils entgegengesetzter Richtung. Jede Peptidverknüpfung kann (viel mehr als bei MEYER) H-Brücken bilden, entsprechend der Theorie von BUSWELL (J. Amer. chem. Soc. 62. [1940.] 276) u. ELLIS (J. physic. Chem. 45. [1941.] 204). — 2 Abbildungen. (Science [Japan] 16. 66—67. Mai 1946. [Orig.: jap.] Tokyo, Univ.) SCHULER. 4070

W. M. Stanley und Thomas F. Anderson, *Elektronenmikrogramme von Proteinmolekülen.* Direkte Best. der Molekülgröße u. -gestalt einiger Proteine mittels Elektronenmikroskopie ergab weitgehende Übereinstimmung mit den bisherigen mit indirekten Methoden erhaltenen Ergebnissen. Das Auflösungsvermögen des Elektronenmikroskops gestattet jedoch nur die Unters. von Proteinen mit hohem Mol.-Gewicht. Die Moll. von „Bushy stunt“-Virus u. Limulus polyphemus-Hämocyanin haben hauptsächlich Kugelgestalt von 26 bzw. 20 m μ Durchmesser. Busycon canaliculatum- u. Viviparus malleatus-Hämocyanin haben 22 bzw. 29 m μ Durchmesser u. sind wahrscheinlich plattenförmig. Edestinmoll. sind kaum größer als 11 m μ im Durchmesser, Silberteilchen haben einen solchen von 15 Å, die Stäbchen von Tabakmosaikvirus 150 Å. (J. biol. Chemistry 146. 25—30. Nov. 1942. Princeton, Dep. of Animal and Plant Pathology of the Inst. for Med. Res., and Cambden, Labor. of the Radio Corp. of America.) HANSON. 4070

Sudhindra Nath Sen, *Chemie der Proteinhydrolyse.* Die Begünstigung der Proteinhydrolyse in Nachbarschaft eines aromat. Ringes wird mit der durch Phenylreste indu-

zierten Polarisierung im benachbarten C-Atom erklärt. Das Enzym bildet mit dem Proteinmolekül einen aktivierten Komplex und ionisiert die —CONH-Bindung durch induzierte Polarisierung. Dieser Komplex reagiert mit H⁺ u. OH⁻ bis zur Einstellung des Gleichgewichtes der Hydrolyse. Weiter wird die Inhibierung der Pepsinwirkung bei Anwesenheit von D-Aminosäuren theoretisch behandelt. (J. Indian chem. Soc. 23. 141—146. April 1946. Calcutta, Bengal Immunity, Res. Labor.)
ZAHN. 4070

Henry B. Bull, *Monofilme von Eialbumin auf konzentrierten Salzlösungen*. Die bei den Spreitungsvorgängen an Proteinen beobachteten Schwierigkeiten lassen sich weitgehend bei Benutzung einer Waage nach WILHELMY u. einer — zuvor durch Behandlung mit Aktivkohle gereinigten — 35%ig. Lsg. von (NH₄)₂SO₄ als Unterlage für die Filme beseitigen. Mit dieser verbesserten Technik werden die Kurven für den mol. Flächenbedarf in Abhängigkeit von der Oberflächenzugspannung untersucht. Daraus ist zu schließen, daß die Fläche des gespreiteten Albuminfilms für einen gegebenen Filmdruck bis zu einer Gesamtdauer von 20 Min. von der Zeit, die zwischen der Spreitung u. dem Beginn der Kompression vergangen ist, unabhängig ist. Bei niedrigen Filmdrücken verhält sich der Film aus Eialbumin wie ein „Gasfilm“, u. das Mol.-Gew. des Albumins in dem gespreiteten Film läßt sich zu ca. 44 000 angeben. Wahrscheinlich unterliegt das Eialbumin an der Oberfläche nicht einer Dissoziation. Es zeigte sich, daß die Fläche des gasförmigen unkomprimierten Albuminfilms 0,97 m²/mg Protein beträgt, woraus man auf eine weitgehende Orientierung der Seitenkettenreste im unkomprimierten Zustand schließen kann. Filmdruck u. entsprechender Filmflächenbedarf werden für den Punkt der geringsten Kompressibilität bestimmt; bei diesem Punkt nimmt der Albuminfilm 0,82 m²/mg ein. Daraus werden die Flächen pro Albuminmolekül u. pro Seitenkettenrest berechnet. Diese Befunde stehen mit der Theorie in Einklang, wonach die nativen Proteinmoleküle von der Art des Eialbumins eine Mehrschichtenstruktur besitzen. (J. Amer. chem. Soc. 67. 4—8. Jan. 1945. Chicago, North-Western Univ., Med. School.)
HENTSCHEL. 4070

Henry B. Bull, *Monofilme von β -Lactoglobulin auf konzentrierten Salzlösungen*. (Vgl. vorst. Ref.) Die in der vorangehenden Mitt. benutzte Untersuchungsmeth. wird auf β -Lactoglobulin angewandt. Auch der β -Lactoglobulinfilm verhält sich bei niedrigen Filmdrücken wie ein „Gasfilm“. Das Mol.-Gew. des β -Lactoglobulins im gespreiteten Filmdruck wird zu ca. 44 000 ermittelt u. der Schluß gezogen, daß die Globulinmoleküle an der Oberfläche weder assoziiert noch dissoziiert sind. Die Fläche des unkomprimierten Gasfilms vom β -Lactoglobulin beträgt ca. 1,2 m²/mg Protein, woraus auf eine weitgehende Orientierung der Seitenkettenreste im unkomprimierten Zustand zu schließen ist. Filmdruck u. entsprechender Flächenbedarf werden für den Punkt geringster Kompressibilität bestimmt. Dieser Flächenbedarf beträgt 0,83 m²/mg Protein, woraus die Fläche pro Molekül u. die Durchschnittsfläche pro Aminosäurerest berechnet werden. Es wird versucht, zu einer Abschätzung der Mol.-Dimensionen des nativen β -Lactoglobulins zu gelangen u. gefolgert, daß die Werte aus den Filmspreitungsvorgängen mit einer Doppelschichtstruktur vereinbar sind. (J. Amer. chem. Soc. 67. 8—10. Jan. 1945. Chicago, North-Western Univ., Med. School.)
HENTSCHEL. 4070

Henry B. Bull, *Gemischte Monofilme aus Eialbumin und Laurylsulfat*. (Vgl. vorst. Ref.) Es werden die Filmdruck-Flächenbedarf-Kurven für Filme aus Na-Laurylsulfat (I) auf 35%ig. Ammoniumsulfatlg. aufgenommen. Die Filmflächen von Gemischen aus Eialbumin u. I, auf 35%ig. Ammoniumsulfatlg. gespreitet, werden in Abhängigkeit vom gewichtsmäßigen Anteil der beiden Komponenten untersucht, u. für beide Stoffe wird die partielle Fläche in m²/mg berechnet. Auch die Zahl der von einem Mol. Eialbumin gebundenen Moleküle I wird berechnet, wobei eine Komplexbildg. zwischen Eialbumin u. I (2 Komplexe mit 17 bzw. 32 Moleküle I pro Mol. Albumin) sehr wahrscheinlich ist. (J. Amer. chem. Soc. 67. 10—12. Jan. 1945. Chicago, North-Western Univ., Med. School.)
HENTSCHEL. 4070

E. Biologische Chemie. Physiologie. Medizin.

E₁. Allgemeine Biologie und Biochemie.

Alberte Pullman, *Elektronenstruktur und cancerogene Wirkung von kondensierten aromatischen Kohlenwasserstoffen*. (Vgl. C. 1947. 734.) Anwendung der Quantenmechanik auf den mol. Bau kondensierter aromatischer KW-Stoffe führt zur Aufdeckung gehäuftelekt. Ladungen in bestimmten Zonen, den K-Zonen, die Vt. an mono-, di-, trimethylierten 1,2-Benzanthracenen, 7,8- u. 5,6-Benzacridinen u. an den monomethylierten 3,4-Benzphenanthrenen studiert. Wird ein gewisser Schwellenwert der Ladung für die K-Zone überschritten, so wirkt der KW-Stoff je nach der Höhe der Ladung mehr oder weniger cancerogen. Die Proportionalität zwischen Ladungshöhe der K-Zone u. cancerogener

Wrkg. ist streng u. wird am Beispiel des Methylcholanthrens erläutert. Vf. gibt eine Theorie der Wrkg. der K-Zone auf die Krebsbdg., glaubt aber, daß die K-Zone nicht der einzige Faktor ist. Bei sehr großer Substituentenzahl können ster. Hinderungen auftreten, ferner kann durch zu große Reaktionsfähigkeit der K-Zone chem. Rk. stattfinden, so daß der cancerogene Effekt nachläßt. Vf. gibt zum Schluß eine Theorie über antagonist. wirkende Stoffe, die gleichfalls K-Zonen mit einer nur wenig unterschwelligem Ladung aufweisen u. das cancerogen wirkende Mol. behindern können. Diese Wirkg. kann sogar im gleichen Mol. auftreten. (Bull. Assoc. franç. Etude Cancer 33 [37]. 120—30. 1946. Inst. du Radium.) GRAU. 4160

Jesse P. Greenstein, *Neuere Fortschritte in der Enzymologie der Tumoren*. Vf. gibt eine Übersicht über diejenigen enzymat. Daten, welche ihm für das Krebsproblem von Bedeutung zu sein scheinen. (Advances in Enzymol. 3. 315—48. 1943. Bethesda, Md., Nat. Inst. of Health; U. S. Public Health Service.) HESSE. 4160

Rudolf Abderhalden, *Versuche zur therapeutischen Anwendung von spezifisch eingestellten Abwehrproteinasen*. Experimentell bei Tieren hervorgerufene WALKER- u. FLEXNER-Carcinome bzw. Ascitestumoren wurden mit abwehrproteinasehaltigen Seren ohne Erfolg behandelt. (Fermentforschung 17. [N. F. 10.] 316—24. 1944. Halle/Saale, Univ., Physiol. Inst.) LOCH. 4160

C. Bimes, *Bildung von Uterus- und Tubenfibromyomen während der Hyperfollikulini-sierung des Meerschweinchens*. Bei unreifen weiblichen Meerschweinchen, die während 8—10 Tagen eine Wochendosis von 1 mg Dihydrofolliculinbenzoat erhalten hatten, entwickelten sich eindeutig typ. Myome u. Fibromyome. Bei letzteren waren degenerative Veränderungen der Muskelfasern (Verschwinden der Myofibrillen, Homogenisierung des Protoplasmas, das intensiv acidophil wird) zu beobachten. (C. R. Séances Soc. Biol. Filiales 138. 319—20. Mai 1944.) K. MAIER. 4160

Arthur Charles Neish und Harold Hibbert, *Untersuchungen über pflanzliche Tumoren*. 2. Mitt. *Kohlenhydratstoffwechsel von normalen und Tumorgeweben der Rübenwurzel*. (1. vgl. C. 1942. I. 2023.) Als Versuchsmaterial dienten Runkelrüben, die, wenn sie einen Durchmesser von 1—2 cm erreicht hatten, mit einer 2 Tage alten Kultur von *Phytomonas tumefaciens* beimpft wurden. 4—6 Wochen später wurde das gesunde u. das Tumorgewebe dieser Rüben untersucht, u. zwar unter 1. aeroben u. 2. anaeroben Bedingungen (Atmung u. Gärung), sowie 3. während einer aeroben Periode, die auf eine anaerobe folgte (PASTEUR-Effekt). Bei der Atmung dürften in beiden Geweben Phosphorylierungen eine Rolle spielen, die jedoch im n. deutlicher hervortreten. Vollständige Atmungshemmung erfolgte mit NaHSO₃, aber nicht mit anderen Carbonylreagenzien. Während beim aeroben Stoffwechsel des n. Gewebes Kohlenhydrate in Apfel- u. Citronensäure übergeführt wurden, verwandelten sich im Tumor 75% der Kohlenhydrate in unbekannte Substanzen. Anaerob wurde von den Tumorzellen 70% des umgesetzten Zuckers zu A. vergoren, während in den n. Zellen die alkoh. Gärung 19%, die Milchsäuregärung 24% betrug. Bei Versuchsanordnung 3 wurde im Tumor in der aeroben Periode die A.-Bldg. gehemmt, während der Zuckerstoffwechsel beschleunigt war; R.Q. = 1,17. Auch im n. Gewebe sank bei Zufuhr von Luft die A.-Gärung um 1/3, die Milchsäurebdg. um 40%. Eine 5std. anaerobe Periode hatte diese Zellen so verändert, daß sie Kohlenhydrate nicht mehr in Apfel-, Oxal- u. Citronensäure umwandeln konnten. R.Q. = 1,73. (Arch. Biochemistry 3. 141—58. Okt./Dez. 1943. Montreal, Canada, McGill Univ., Div. of Industr. and Cellulose Chemistry.) ERXLBEN. 4160

Arthur Charles Neish und Harold Hibbert, *Untersuchungen über pflanzliche Tumoren*. 3. Mitt. *Der Stickstoff-Stoffwechsel von normalen und Tumorgeweben der Rübenwurzel*. (2. vgl. vorst. Ref.) Mit der vorst. beschriebenen Versuchstechnik prüften Vf. die schon früher (C. 1942. I. 2023) aufgestellte Behauptung, daß große Unterschiede im KJELDAHL-N-Geh. bei n. u. Tumorgewebe bestehen. Während der nicht im Eiweiß gebundene N bei beiden Geweben etwa gleich hohe Werte zeigte, enthielten die Tumoren etwa 3mal soviel Protein-N wie n. Gewebe. Die Tumorzelle besaß also die stärkere Fähigkeit zur Eiweißsynth. u. konnte dazu auch (NH₄)₂SO₄ als N-Quelle benutzen. In beiden Fällen verlief die Proteinsynth. unter aeroben Bedingungen besser als unter anaeroben. Im letztgenannten Milieu trat Asparagin statt Glutamin auf, wahrscheinlich synthetisiert als Apfelsäure. Schnitte beider Gewebearten vermochten den N aus (NH₄)₂SO₄ teilweise zur Amidbdg. zu verwenden. (Arch. Biochemistry 3. 159—66. Okt./Dez. 1943.) ERXLBEN. 4160

Irving Levi, Moritz Michaelis und Harold Hibbert, *Untersuchungen über pflanzliche Tumoren*. 4. Mitt. *Oxydasen in normalen und Tumorgeweben der Rübenwurzel*. (3. vgl. vorst. Ref.) Vf. diskutierten, ob die früher beobachtete Abnahme des Zucker- u. Zunahme des Proteingeh. in Tumorgewebe mit Unterschieden im Oxydasegeh. gegenüber n. Gewebe

zusammenhängt. Sie untersuchten daher den Einfl. von *Dioxymaleinsäure* (I), *Ascorbinsäure* (II), *Brenzcatechin* (III), *Hydrochinon* (IV) u. *Resorcin* (V) auf den O₂-Verbrauch von n. u. Tumorgewebe der Rübenwurzel. Trotz großer individueller Unterschiede bei den einzelnen Rüben ließen sich doch deutliche Verschiedenheiten zwischen den beiden Gewebearten feststellen. I, II, III u. IV erhöhten den O₂-Verbrauch in beiden Geweben, doch war die Steigerung bei I im Tumorgewebe größer als im n., bei II u. III dagegen im n. Gewebe deutlich stärker. V hemmte die O₂-Aufnahme in beiden Fällen. Diese Hemmung ließ sich nicht völlig als Wrkg. auf *Brenzcatechinoxidase* erklären, doch wurden weder *Dioxymaleinsäureoxydase* noch *Ascorbase* durch V beeinträchtigt. — Der höhere II-Geh. in Tumoren ist durch den geringen *Ascorbase*geh. begründet. (Arch. Biochemistry 3. 167 bis 174. Okt./Dez. 1943.)

ERXLBEN. 4160

E₂. Enzymologie. Gärung.

Costantino Gorini, *Über die Genotypizität der mikrobiellen Enzyme*. Aus seinen Forschungen über Bakterien, vor allem über *Acidoproteolyten* (C. 1944. I. 291), schließt Vf., daß alle mikrobiellen Enzyme „konstitutiv“ sind, d. h. immer ursprünglich u. permanent in der Zelle genotyp. vorhanden sind. Je nachdem, ob sie unabhängig oder abhängig von spezif. Substraten u. von bestimmten Bedingungen sind, teilt Vf. in „habituelle“ u. „adaptive“ Enzyme ein. Durch sog. „Dissoziation“ kann man bei einer Mikrobenart durch individuelle Abweichungen latente, ihr innewohnende adaptive Enzyme erwecken u. enzymat. Varianten erlangen, jedoch nur im Rahmen der inneren Organisation oder Veränderung des Genotypus der Zelle. So konnten aus einer reinen monocytogenet., n. acidoproteolyt. Milchkultur dreierlei enzymat. Zellen erhalten werden: unter der großen Mehrzahl von perfekten Zellen (die regelmäßig Milch zuerst zum Gerinnen bringen u. dann das Gerinnsel auflösen) trifft man imperfekte Zellen, von denen einige nur Gerinnung bewirken, ohne daß nachher Auflösung erfolgt, während andere Auflösung ohne vorangehende Gerinnung verursachen. Enthält nun die „Saat“ zufällig einen einzigen imperfekten Typus, so kann eine sprunghafte Variation der Mutterkultur auftreten, die sich anscheinend unter Vererbung fortpflanzen kann, bis man „zufällig“ auf eine Saat stößt, die aus einem anderen Typus besteht. Man hat also spontane übertragbare Veränderungen, die eine äußere Verwandtschaft mit echten auf Veränderung des Genotypus beruhenden Mutationen im Sinne von DE VRIES besitzen, aber zur Revariation befähigt sind. Es sind dies einfache sog. Dauermodifikationen oder alternative Modifikationen. Im allg. wird die Dissoziation durch nichtoptimale Bedingungen, die die Entw. der Mikroben hemmen, gefördert, wodurch die Zellen zur Mobilisierung von adaptiven Aktivitäten gezwungen werden, um so neue Nährstoffe auszunützen oder hemmende Umweltfaktoren abwehren zu können: Milieuanpassungen seitens abweichender Zellen. — Wäre ein Mikroorganismus zu einer genofremden Enzymbildg. befähigt, so müßte durch Veränderung die Bldg. jedes beliebigen Enzyms erzwungen werden können. — Hierfür werden Beispiele besprochen, u. n. a. die bekannte Einteilung der Milchsäurebakterien in zwei morpholog. Gruppen: *Lactococcus plantarum* u. *Lactococcus lactis* u. *Lactobacillus plantarum* u. *Lactobacillus lactis*. (Fermentforschung 17. [N. F. 10.] 491—96. 1945. Mailand.)

HESSE. 4200

Irwin W. Sizer, *Einfluß der Temperatur auf Enzymkinetik*. Der Einfl. der Temp. erstreckt sich bei enzymat. Rkk. auf die Rk. selbst sowie auf die Inaktivierung des Enzyms. Nach Besprechung dieser Punkte, wobei eine Modifikation der Gleichung von ARRENIUS abgeleitet wird, wird ausführlich die Kinetik von enzymat. katalysierten Rkk. als Funktion der Temp. erörtert. (Advances in Enzymol. 3. 35—62. 1943. Cambridge, Mass., Massachusetts Inst. of Technol., Dep. of Biology and Biological Engineering.) HESSE. 4200

G. Gopalarao, *Oxydative Inaktivierung von Enzymen*. Enzyme enthalten labile Gruppen, deren Redoxvermögen ihre Aktivität bestimmt. Sie kann durch die Einw. milder Oxydationsmittel herabgesetzt werden. Die Inaktivierung kann durch oxydable Substanzen verhindert oder rückgängig gemacht werden. An Hand bereits vorliegender Arbeiten werden verschied. Enzyme unter diesem Gesichtspunkt beleuchtet. — 58 Zitate. (Ind. News Edit. J. Indian chem. Soc. 4. 120—29. 1941. Waltair, Andhra Univ., Coll. of Science and Technol.)

LOCH. 4200

David Nachmansohn und Hedda M. John, *Untersuchungen über Cholinacetylase*. 1. Mitt. *Einfluß von Aminosäuren auf das dialysierte Enzym. Hemmung durch α -Ketosäuren*. *Cholinacetylase* (I) bildet Acetylcholin unter streng anaeroben Bedingungen in Ggw. von Adenosintriphosphat. Adenosintriphosphat wird auch in Ggw. von Fluorid ziemlich weitgehend gespalten. Optimal ist eine Anfangskonz. von $3 \cdot 10^{-4}$ -Mol. Bei dieser Konz. bildet Nucleotid nicht den begrenzenden Faktor dieser Reaktion. Zur Wrkg. von I sind *K-Ionen* erforderlich, u. zwar optimal 0,08 mol., welche Konz. etwa im Säugetiergehirn

vorliegt. I wird durch Dialyse inaktiviert, u. zwar in 2 Std. zu 80—85%. Zusatz von K führt nur zu teilweiser Reaktivierung. Weitere Reaktivierung kann mit *Glutaminsäure* (II) erreicht werden, u. zwar nur mit der natürlichen l(+)-Form. *Cystein* ist noch wirksamer u. führt zu fast vollständiger Reaktivierung. II + Cyanid wirken fast ebenso stark wie Cystein. Von den sonst geprüften Aminosäuren fördert lediglich l(+)-Alanin die Aktivität des dialysierten Enzyms, jedoch in geringerem Maße als II. — Dicarbonsäuren sind ohne Wrkg. auf das dialysierte Enzym. Citronensäure wirkt ebenso stark wie II. — α -Ketosäuren (Brenztraubensäure, Phenylbrenztraubensäure, Oxyphenylbrenztraubensäure, α -Ketoglutarsäure) hemmen das Enzym in Konz. von 10^{-3} bis 10^{-4} molar. Acetessigsäure hemmt nicht. — In Extrakten aus Pulver von mit Aceton getrocknetem Gehirn hat I nur einen geringen Bruchteil der ursprünglichen Wirksamkeit verloren. *Cholinesterase* wird durch Behandlung mit Aceton fast vollständig inaktiviert. Auf diese Weise können die beiden Enzyme getrennt werden. (J. biol. Chemistry 158, 157—71. März 1945. New York, Columbia Univ.) HESSE. 4210

David Nachmansohn und M. Berman, *Untersuchungen über Cholinacetylase*. 3. Mitt. *Über die Darstellung des Coenzym und dessen Wirkung auf das Enzym*. (1. vgl. vorst. Ref.; 2. vgl. C. 1946. I. 1577.) Während das Enzym *Cholinacetylase* (I) nur im Nervengewebe vorkommt, wird das Coenzym außer in Gehirn auch in Leber, Herz u. Skelettmuskel gefunden. Es läßt sich gewinnen, indem man eine wss. Suspension des zerkleinerten Gewebes einige Min. aufkocht, filtriert u. das Filtrat mit Essigsäure zur Entfernung der Proteine ansäuert. Durch Eingießen in eiskaltes Aceton kann ein wirksames Pulver erhalten werden. Weitere Reinigung erfolgt durch Fälln als Ba-Salz. — Nach verlängerter Dialyse wird das Enzym durch das Coenzym vollständiger reaktiviert als durch K u. Cystein. Auch undialysierte I wird aktiviert. Eine noch weitere Steigerung kann durch Zusatz von *Mn⁺⁺* u. *Mg⁺⁺* erzielt werden. — Durch Zentrifugieren bei 48000 U./Min. wird ein Nd. von großer Enzymwrkg. erhalten. Der Nd. erwies sich als einheitlich. *Methylnaphthochinon*, die Verb. mit Vitamin K-Wrkg., hemmt die I. Von anderen untersuchten Naphthochinonen erweist sich *2-Methyl-1.4-naphthochinon-8-sulfonsäure* als starker Hemmstoff. (J. biol. Chemistry 165, 551—63. Okt. 1946.) HESSE. 4210

L. Libbrecht, *Die Cholinesterase des Blutes und arterieller Hochdruck*. Vorläufige Mitt. Die *Cholinesterase* (I)-Werte sind bei Morbus BASEDOW u. Diabetes ziemlich erhöht, bei Ikterus erniedrigt. Mit dem Alter, ab 45—65 Jahren, nimmt die Wrkg. ebenfalls ab. Bei arteriellem Hochdruck sind n. Werte zu finden, wenn er auf Affektionen der Niere zurückgeführt werden kann, bei essentiellem Hochdruck sind die I-Werte erhöht. Im letzten Falle übt *Prostigmin* (II) eine günstige therapeut. Wrkg. aus, indem es den arteriellen Druck erniedrigt, die Herztätigkeit normalisiert, die Atmung vertieft u. die periphere Zirkulation verbessert. Diese Wrkg. kann durch die spezif. Hemmung, die I von seiten des II erfährt, erklärt werden. (Schweiz. med. Wschr. 75, 928—29. 20/10. 1945. Gand/Belg., Univ., Clin. médic.) LOCH. 4210

Ed. Frommel und J. Piquet, *Die Cholinesterasewerte des Serums bei Verbrennungen. Die Schutzwirkung des Tannins, des Morphins und der Narkose*. Leichtere Verbrennungen, die mit einem Thermokauter an Meerschweinchen hervorgerufen wurden, führten innerhalb 45 Min. zu einem Absinken der *Cholinesterase* (I)-Werte im Serum, die innerhalb 5—26 Tagen wieder n. wurden. Schwere Verbrühungen, die zum Tode führten, riefen kaum Änderungen hervor. Wenn die Verbrennungen (Thermokauter) mit Tannin behandelt werden, sinkt die Aktivität der I erst allmählich nach 2—3 Tagen ab, was auch bei *Morphin*-behandlung der Fall ist. Ähnliche Wrkgg. übt auch die Äthernarkose aus. Die bei Verbrennungen gleichfalls beobachtete *Histaminämie* ist eine selbständige Erscheinung u. ist nicht als Ursache für die Hemmung der I anzusehen. (Schweiz. med. Wschr. 75, 593—97. 7/7. 1945. Genève, Univ., Fac. de méd., Inst. de Thérap.) LOCH. 4210

Clara Tordá, *Der Einfluß von Chloroform und Äther auf die Aktivität der Cholinesterase. Zu Cholinesterase* (I) (NaCl-Extrakt aus Katzenmuskel) in Veronalpuffer mit 5% *Acetylcholinbromid* wurden *Chlf.* oder *Äther* in verschied. Konz. zugefügt, u. die Rk. nach 3 Std. durch Zusatz von 1% *Physostigminsalicylat*sg. (II) unterbrochen. Die durch Zugabe von 0,5 ml 0,04%ig. Bromthymolblau erhaltene blaue Farbe wurde photometriert u. daraus die hydrolyt. Spaltung des Cholinesters bzw. die Aktivität der I berechnet. Durch eine 0,00125 mol. Lsg. von *Chlf.* oder eine 0,04792 mol. Lsg. von *Ä.* wurden 15% Hemmung der I verursacht. *Chlf.* ist 40mal stärker als *Äther*. Eine 500mal stärker hemmende Wrkg. hatte II. — 10 Literaturangaben. (J. Pharmacol. exp. Therapeut. 77, 50 bis 53. Jan. 1943. New York, Cornell Univ., Med. Coll., Dep. of Pharmacol.) LOCH. 4210

Mary L. Petermann, *Die Wirkung von Lecithinase auf menschliche Serumglobuline*. Vf. untersucht die Wrkg. von α -Toxin von *Clostridium*, dessen Wrkg. die einer *Lecithinase* (I) ist, auf Gesamtserum, X-Protein u. verschied. Serumfraktionen. Serum wurde einem

Gesunden der Blutgruppe A entnommen u. zentrifugiert. Nach Zugabe von gesätt. $MgSO_4$ -Lsg. wurde durch Ultrazentrifugieren (6 Std., 24000 U/min) das X-Protein abgetrennt, Mg durch Dialyse entfernt. Die andern untersuchten Proteine waren durch fraktionierte A.-Fällungen gewonnen. I wurde aus Kulturfiltraten von *Clostridium perfringens* hergestellt u. gegen Glycerin dialysiert. Das Toxin enthielt pro cem 500 E. der zu 50% letalen Mäusedosis u. wurde zum Gebrauch 1:50 verdünnt. Zur Unters. wurde 0,3 mol. $CaCl_2$, Boratpuffer, Toxinlsg. u. das zu untersuchende Protein gebracht. Die Enzymwrkg. wurde durch Best. des in 10%ig. Trichloressigsäure lösl. P nach FISKE u. SUBBAROW bestimmt. Das abgetrennte Lipid wurde durch Ultrazentrifugieren (2 Std. 24000 U./Min.) entfernt. N-Best. nach JOHNSON. Analysen wurden nach Dialyse gegen Pufferlsg. nach PEDERSEN in konz. Lsgg. durch Ultrazentrifugieren (2 Std., 60000 U/min) angestellt, elektrophoret. Unters. in Diäthylbarbitursäure, Na-Citrat u. NaOH-haltiger Pufferlsg. (pH 8,6). — Vf. konnte durch Ultrazentrifugieren den X-Proteinkomplex im menschlichen Serum nachweisen. — Die Freisetzung von Lipiden aus dem menschlichen Serum durch I geht dem Abbruch des X-Proteinkomplexes parallel. Die Menge des aus dem Gesamts Serum oder verschied. Proteinfraktionen durch I freigesetzten Phosphats zeigt keine Beziehung zur freigesetzten Lipidmenge. Bei Albumin u. γ -Globulin ist kein Anstieg des organ. Phosphats nachweisbar. Kleinste Vermehrung wurde bei den X-Proteinkonzentraten u. gewissen Fraktionen, große Phosphatmengen bei einer Fraktion (III-1) u. den schnell sedimentierenden Proteinen gefunden. Ferner ist im Elektrophoresevers. die Wanderungsgeschwindigkeit des α -Globulins von $-6,2 \cdot 10^{-5}$ qcm pro Volt auf $-5,6 \cdot 10^{-5}$ qcm pro Volt erniedrigt. (J. biol. Chemistry 162. 37—42. Jan. 1946. Madison, Univ. of Wisconsin, Dep. of Chemistry.) STEGEMANN. 4210

Oscar Bodansky, *Mechanismus der Hemmung der Phosphatasewirkung durch Glykokoll*. Die Dissoziationskonstante nach MICHAELIS-MENTEN beträgt bei Einw. auf β -Glycerophosphat für Phosphatase der Knochen 0,0019 Mol/Liter u. für Phosphatase des Darmes der Ratten 0,0029 Mol/Liter. Zur optimalen Wrkg. sind 0,01—0,001 Mol Mg u. 0,006 Mol Glykokoll (I) erforderlich. Höhere Mengen von I hemmen. Wird bei I die COOH-Gruppe verestert, so wird die hemmende Wrkg. auf die Hälfte herabgesetzt. Einführung von Methylgruppen in die NH_2 -Gruppe verringert die Hemmwrgk. noch stärker. (J. biol. Chemistry 165. 605—13. Okt. 1946. New York City, Cornell Univ., Med. Coll.) HESSE. 4210

Otto A. Bessey, Oliver H. Lowry und Mary Jane Brock, *Eine Methode zur raschen Bestimmung der alkalischen Phosphatase mit 5 Kubikmillimeter Serum*. Die Meth. beruht auf der colorimetr. Best. des aus *p*-Nitrophenylphosphat (I) enzymat. freigesetzten *p*-Nitrophenols (II). Die verwendeten Lsgg. sind: A) 7,50 g (0,1 Mol) Glykokoll + 95 mg (0,001 Mol) $MgCl_2$ + 0,085 Mol NaOH (= 85 cm³ 1 n NaOH) in 1000 cm³. — B) 0,4%ig. Lsg. von I (gegebenenfalls reinigen, da häufig 50% inertes Material enthaltend) in 0,001 n HCl; die Lsg. muß auf pH 6,5—8 eingestellt werden. — C) Es werden gleiche Teile A u. B gemischt u. auf pH 10,3—10,4 eingestellt. Die bei Einw. des Enzyms auftretende Menge II wird colorimetr. gegen Vergleichslsgg. bestimmt. — Ausführlich wird die bei so kleinen Mengen (0,005 cm³) wichtige Verwendung von Pipetten nach LANG-LEVY (C. R. Trav. Lab. Carlsberg, Ser. chim. 21. [1936.] 101) beschrieben. (J. biol. Chemistry 164. 321—29. Juli 1946. New York, Publ. Health Res. Inst. of the City of New York.) HESSE. 4210

Paul D. Boyer, Henry A. Lardy und Paul H. Phillips, *Die Bedeutung des Kaliums für die Phosphorylierungsvorgänge im Muskel*. Bei Verss. mit homogener Rattenmuskulatur konnte von 3-Phosphoglycerinsäure (I) oder 2-Phosphobrenztraubensäure in Ggw. von Adenylsäure, Mg u. Phosphatpuffer Phosphat auf Kreatin nur nach Zusatz von Muskelkochsaft oder KCl übertragen werden. NaCl war ohne Wirkung. Die optimale KCl-Konz. betrug 0,2 mol., wo pro g Frischgewebe mit I in 20 Min. bei 38° u. pH 8,715 mg P als Kreatinphosphorsäure synthetisiert wurden. Für die Übertragung des Phosphats von Adenosintriphosphorsäure auf Kreatin wird K nicht benötigt, das also nur bei der Phosphorylierung des Adenylsäuresyst. mitwirkt. Die Synth. der Kreatinphosphorsäure aus I wird durch verhältnismäßig kleine Ca-Konz. gehemmt. (J. biol. Chemistry 146. 673—82. Dez. 1942. Madison, Univ. of Wis., Coll. of Agric. Dep. of Biochem.) LOHMANN. 4210

F. L. Breusch und G. Peters, *Der Kohlenhydratabbau über phosphorylierte Zwischenstufen in Warmblütergewebe*. Das Schema von MEYERHOF-EMBDEN-PARNAS als Hauptweg des Abbaues von Kohlenhydraten über phosphorylierte Zwischenstufen kann nur im quergestreiften Muskel sowie in Vogelleber gültig sein. Alle anderen Organe des Warmblüters (Leber, Niere, Hirn, Pankreas, Lunge, Milz, Speicheldrüsen, glatte Muskulatur) zeigen andere Reaktionswege. (Enzymologia [Amsterdam] 11. 46—56. 15/3. 1943. Istanbul, Univ., Inst. f. physiol. u. medizin. Chemie.) HESSE. 4210

Otto Meyerhof und R. Junowicz-Kocholáty, *Die zweifache Aktivierung des Kohlenhydratabbaues durch Arsenat und die Dephosphorylierung von Phosphobrenztraubensäure*.

Die enzymat. Dephosphorylierung von *Phosphobrenztraubensäure* in Abwesenheit von stabilen Phosphatacceptoren u. von Adenylphosphorsäure, aber in Ggw. von katalyt. Mengen des Adenylsäuresyst., beruht auf der spontanen Spaltung von *1,3-Diphosphoglycerinsäure* (I), die beim Übergang von Phosphat aus Adenosintriphsphat in 3-Phosphoglycerinsäure gebildet wird. — Die Beschleunigung dieser Dephosphorylierung durch Arsenat in Ggw. desselben Syst. + dem Oxydoreduktionssyst. beruht auf der Red. von I, wobei *Glycerinaldehydphosphat* (III) + anorgan. Phosphat entstehen, während die Oxydation von III in Ggw. von Arsenat ohne Aufnahme von Phosphat erfolgt. (J. biol. Chemistry 145. 443—56. Okt. 1942. Philadelphia, Univ. of Pennsylvania.) HESSE. 4210

Henry A. Lardy und John A. Ziegler, *Die enzymatische Synthese von Phosphobrenztraubensäure aus Brenztraubensäure*. Unter Verwendung eines Fermentröp. aus Rattenmuskel (J. biol. Chemistry 149. [1943.] 529) fanden Vff., daß im Gegensatz zu MEYERHOF u. Mitarbeiter (vgl. C. 1939. I. 3406) die Rk.: *Phosphobrenztraubensäure* (I) + Adenosindiphosphorsäure → *Brenztraubensäure* (II) + Adenosintriphsphorsäure (ATP) reversibel ist. Mit Hilfe von ³²P wurde gezeigt, daß II durch ATP enzymat. in Ggw. von K-Ionen zu I phosphoryliert werden kann, wobei in dem Vers. das energiereiche Phosphat kontinuierlich durch die Oxydation von *Glycerinaldehyd-3-phosphat* geliefert wurde. Die oxydative Phosphorylierung einer C₄-Dicarbonsäure muß nicht mehr als obligate Zwischenverbindung der II-Phosphorylierung angesehen werden. (J. biol. Chemistry 159. 343—51. Juli 1945. Toronto, Canada, Univ., Banting Inst., Dep. of Chem. and Pathol. Chemistry.) V. PECHMANN. 4210

Charles A. Zittle, *Hydrolyse der Ribonucleinsäure mit Phosphoesterase aus Kalbsdarmschleimhaut*. Durch Dialyse u. Adsorption an Tonerde C_γ gereinigte hochwirksame Phosphodiesterase aus Kalbsdarmschleimhaut setzte fast vier sek. Phosphatgruppen pro Tetranucleotid der Ribonucleinsäure (I) in Freiheit. Das ergab übereinstimmend: 1. die manometrische Best. des durch das sek. Phosphat aus NaHCO₃ entwickelten CO₂ im WARBURG-App., 2. die Titration des sek. Phosphats, 3. die Best. der Löslichkeit des Substrates in Uranreagens an Hand des Phosphorgeh. des unlösl. Tetranucleotides u. höherer Polynucleotide. Obiger Befund stützt die von LEVENE vorgeschlagene Formel der I, vermag aber nicht die Spezifität der Ribonucleinase zu erklären, die nur ein Drittel der I hydrolysiert. (J. biol. Chemistry 166. 491—97. Dez. 1946. Newark, Delaware, Biochem. Res. Foundation.) HANSON. 4210

Charles A. Zittle und Elizabeth H. Reading, *Ribonucleinase und nichtspezifische Phosphodiesterase in Blut und Gewebe von Ratten und Kaninchen*. Bei Messung von Ribonucleinase (I) u. nichtspezif. Phosphodiesterase (II) bei verschied. Konz. von Ribonucleinsäure (150 bzw. 6 mg je 3,5 ccm) erweist sich I als am aktivsten mit der höheren Substratkonz., wogegen II mit beiden Konz. akt. ist. In Blut u. Gewebe von Ratten u. Kaninchen finden sich wechselnde Mengen von I u. II. Pankreas enthält große Mengen I u. wenig oder keine II; Niere enthält dagegen nur II. (J. Franklin Inst. 242. 424—28. Nov. 1946.) HESSE. 4210

V. A. Engelhardt, *Adenosintriphsphatase-Eigenschaften von Myosin*. Übersichtsbericht. — 75 Literaturzitate. (Advances in Enzymol. 6. 147—91. 1946. Moskau, Acad. of Sciences, Pawlow Inst. of Physiol.) HESSE. 4210

F. Schlenk und M. J. Waldvogel, *Über den Stoffwechsel von einigen Ribosederivaten*. Es wurde beobachtet, daß Impfen von Purinnucleotiden u. -nucleosiden mit Gewebextrakten die Ribosegruppe so verändert, daß sie nicht länger durch die quantitative Orcin-Rk. bestimmt werden kann. Dies ist auf die kombinierte Einw. von verschied. Enzymen zurückzuführen, die in folgenden Geweben in abnehmender Konz. gefunden wurden: Leber, Niere, Milz, Gehirn, Blut, Herz u. gestreiften Muskeln. Freie Ribose u. die übrigen Pentosen werden nicht verändert. Adenosin u. Guanosin werden etwas rascher abgebaut als Adenosin-5-phosphat, Adenosin-3-phosphat, Enzymase u. Inosinsäure. Da die obigen Gewebe reich an Phosphatasen sind, tritt vermutlich zuerst Dephosphorylierung von Nucleotiden zu Nucleosiden ein. Die Nucleoside ergeben mittels Nucleosidase *Ribose-1-phosphat* (I). Vff. fanden, daß Phosphat in diesem Prozeß aufgenommen wird u. daß das labile I nur ein intermediäres Prod. ist, das rasch stabilisiert wird. Die Pentosekonz. einer Probe, die 11,6 γ-Mol Guanosin pro com enthält, fiel nach 1 Std. Impfen bei 37° auf 7,5 u. nach 3 Std. auf 2,4 γ-Mol. Nach 1 u. 3 Std. waren 3,5 γ-Mol u. 9,7 γ-Mol anorgan. Phosphat in den Ester verwandelt. Die gebildete Verb. ist im Gegensatz zu I beständig gegen Säure. Ein Vgl. mit anderen Ribosephosphorsäureestern zeigte, daß die Pentose-Rk. schnell verschwindet, wenn Ribose-5-phosphat (II) als Substrat benutzt wird, während Ribose-3-phosphat sehr langsam oder überhaupt nicht reagiert. Von Impfgemischen mit 10,8 γ-Mol Ester verschwanden 4,4 γ-Mol II in 1 Std., während Ribose-3-phosphat unverändert blieb. Wahrscheinlich tritt enzymat. Rearrangement von I zu

Ribose-5-phosphat ein. In Abwesenheit von Phosphat verschwindet keine Pentose aus dem Impfgemisch, wenn Nucleoside als Substrat angewandt werden. Beim Abbau von II bleibt die Konz. des freien Phosphats in dem Medium konstant. Das Verschwinden des Riboseesters hängt nicht von der Anwesenheit von Sauerstoff ab u. wird nicht durch Fluorid u. Jodacetat verhindert. Es ist wahrscheinlich, daß der dialysierte Enzymextrakt ein unvollkommenes Syst. ist u. daß eine intermediäre Verb. sich anreichert. (Arch. Biochemistry 9, 455—56. Jan./März 1946. Houston, Univ. of Texas, M. D. Anderson Hospital for Cancer Res.)

AMELUNG. 4210

Paul Talalay, William H. Fishman und Charles Huggins, *Chromogene Substrate*. 2. Mitt. *Phenolphthaleinglucuronsäure als Substrat für die Bestimmung der Wirksamkeit der Glucuronidase*. (I. vgl. HUGGINS u. TALALAY, J. biol. Chemistry 159, [1945.] 399.) *Phenolphthaleinglucuronid* (I) erscheint in Abänderung der Meth. von DI SOMMA (J. biol. Chemistry 133, [1940.] 277) im Harn von Kaninchen nach Injektion von Phenolphthaleinphosphat (täglich 500 mg in wss. Lsg.). Aus dem Harn wurde I mit Ae. extrahiert, nachdem der Harn durch Zusatz von 0,1 Vol. 30%ig. NaCl-Lsg. + 0,1 Vol. 3%ig. koll. Eisenhydroxyd (hergestellt durch Eingießen von 100 cm³ 30%ig. Lsg. von FeCl₃ in 900 cm³ sd. W.) entweißt war. Aus der angesäuerten äther. Lsg. wurde I mittels Äthylacetat erhalten (unter Zurücklassen von unverändertem Phenolphthalein) u. über das Cinchonidinsalz gereinigt. — Untersucht wurde die *Glucuronidase* aus Leber, Niere u. Milz von weißen Mäusen. Das abgespaltene Phenolphthalein wurde photocolimetr. in alkal. Lsg. bestimmt. Dabei stört das überschüssige Glucuronid nicht. — Das Enzym wirkt optimal bei pH 4,5 (0,1 mol. Acetattuffer) u. 38°. Die Reaktionskonstante ist konstant mit der Zeit u. ändert sich linear mit der Konz. des Enzyms in Ggw. eines Überschusses des Substrates. Die Konstante von MICHAELIS-MENTEN hat den sehr niedrigen Wert 0,00005 Mol. — Es wird eine genaue Vorschrift für die Meth. der Best. mitgeteilt. Als Maß dient die Glucuronidaseeinheit, das ist diejenige Menge des Enzyms, welche 1 γ Phenolphthalein unter den Standardbedingungen (pH 4,5; 38°) in 1 Std. freisetzt. Mit dieser Meth. wurden an Ratten folgende Werte erhalten: Leber 145000; Milz 23200; Niere 9950; Lunge 13100; Schilddrüse 220; Nebenniere 63; Prostata 1610; Testes 213; Samenblase 276; Skelettmuskel 75; Ovarium 424. (J. biol. Chemistry 166, 757—72. Dez. 1946. Chicago, Univ. of Chicago.)

HESSÉ. 4210

Ladislaus Hahn, *Mucopolysaccharasen (Hyaluronidasen)*. Übersichtsref. mit 110 Literaturangaben. (Fermentforschung 17, [N. F. 10.] 417—43. 1944. Upsala, Univ., Physik.-Chem. Inst.)

LOCH. 4210

Francisco Guerra, *Die Wirkung von Natriumsalicylat und Sulfadiazin auf Hyaluronidase*. (Vgl. C. 1947. 208.) 2%ig. gereinigter Hyaluronidase (I)-haltiger Testesextrakt verschärfte den Spread-Bereich von India-Tinte (1:2 verd. mit physiol. NaCl), bei 25 untersuchten Kaninchen. — Na-Salicylat (II), in 10%ig. Lsg. 15 Min. vorher i.v. injiziert, red. die Spread-Bereiche, die keine I erhalten hatten, bei einer Dosierung von 0,07 g/kg um 20% u. bei 0,10 g/kg um 31% u. die Spread-Bereiche, die I erhalten hatten, bei 0,07 g/kg um 57% u. bei 0,10 g/kg um 66%. — Das Bakteriostaticum Sulfadiazin (III) dagegen, 1%ig. in Gummi arab., 10 ccm/kg, 4 Std. vor den Tests in den Magen verabfolgt, schwächte die Aktivität von I nicht, sondern verstärkte sie sogar in einigen Fällen. — Die Wrkg. von II bei rheumat. Fieber beruht auf der Hemmung von I. (J. Pharmacol. exp. Therapeut. 87, 193—97. Juli 1946. Mexico, D. F., Inst. Nacional de Cardiologia, Dep. of Pharmacol.)

NECKEL. 4210

L. Anker und H. J. Vonk, *Das Vorkommen von α - und β -Amylase in menschlichem Speichel und im Verdauungssaft von Helix pomatia*. 2. Mitt. *Polarimetrische Bestimmungen*. (I. vgl. Proc., Kon. Akad. Wetensch., Amsterdam 49, [1946.] 677.) Bei Spaltung von Stärke u. Glykogen durch menschliche Speichelamylase sowie bei der Spaltung von Stärke durch den Verdauungssaft von *Helix pomatia* wird die Maltose in α -Form freigesetzt. Diese Feststellung stimmt überein mit den mit Hilfe von Diffusionsmethoden erhaltenen Befunden. Die polarimetr. Bestimmungen stimmen nach Mutarotation fast mit den durch Titration der Zucker erhaltenen Werten überein. — Die Lsgg. von lösl. Stärke (KAHLBAUM) werden durch Speichel etwa zu 80% gespalten. (Proc., Kon. nederl. Akad. Wetensch. 49, 845—57. Sept. 1946. Utrecht, Univ., Labor. of Comparative Physiol.)

HESSÉ. 4210

C. Edwin Weill und M. L. Caldwell, *Eine Untersuchung über die wesentlichen Gruppen der β -Amylase*. 1. Mitt. HNO₂ reagiert mit freien aliphat. NH₂-Gruppen u. mit freien Tyrosingruppen von Proteinen, außerdem können SH-Gruppen oxydiert werden. Unter vergleichbaren Bedingungen büßt *Malz- β -Amylase* (I) bei der Einw. von HNO₂ in 60 Min. 26% ihrer Aktivität ein, während *Pankreasamylase* in 30 Min. 65% verliert. Die in 4 Std. durch HNO₂ verursachte Einbuße von 41% der I-Aktivität kann durch H₂S zu 95%

reaktiviert werden. Längere Einw. von HNO_2 führt zu teilweise irreversibler Inaktivierung. Dieser Teil wurde als eine Rk. 1. Ordnung erkannt, deren Konstante mit der für die Bldg. der Azokomponenten aus Tyrosin + HNO_2 angenähert übereinstimmt. Die Beobachtungen lassen den Schluß zu, daß I eine SH-Gruppe u. eine freie Tyrosingruppe enthält. Weitere Unterss. wurden mit *Keten* (II) durchgeführt. Dieses Reagens acetyliert prim. NH_2 -Gruppen, SH-Gruppen u. phenol. OH-Gruppen von Proteinen, die letzten jedoch langsamer, u. reagiert nicht nennenswert mit Guanidinogruppen oder mit aliph. OH-Gruppen von Aminosäuren oder Proteinen. Die Behandlung von I mit II bei 0° führte in 15 Min. zu einem Verlust von 37% Amino-N u. einem Aktivitätsverlust von nur 10%. Das deutet darauf hin, daß freie Aminogruppen für die Wrkg. der I unwesentlich sind. — 21 Literaturangaben. (J. Amer. chem. Soc. 67. 212—14. Febr. 1945. New York, Columb. Univ., Dep. of Chem.) LOCH. 4210

C. Edwin Weill und M. L. Caldwell, *Eine Untersuchung über die wesentlichen Gruppen der β -Amylase*. 2. Mitt. *Sulphydryl-Gruppen*. In der 1. Mitt. (vgl. vorst. Ref.) wurde die SH-Gruppe als wesentlich für die β -Amylase (I) erkannt. Durch die Nitroprussid-Rk. konnte dieser Befund nicht nur gestützt, sondern durch Vgl. der Nitroprussid-Rk. mit Standardlsgg. von Cystein konnten quantitative Aussagen gemacht werden. 1 ml I-Lsg. enthielt 10^{-4} — 10^{-3} m Moll. SH. Jod oxydiert SH-Gruppen, eine Rk., die reversibel ist, wenn sie nicht über die Disulfidbldg. hinausgeht. Eine irreversible Inaktivierung durch J könnte auch durch Bldg. von *Dijodtyrosin* erfolgen. Die Behandlung von I mit J führte zu einer durch H_2S teilweise reaktivierbaren Inaktivierung. Cu^{++} u. $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{--}$, wenn einzeln zugesetzt, haben fast keinen Einfl. auf I, führen aber gemeinsam zur weitgehenden Inaktivierung, die durch H_2S teilweise aufgehoben werden kann. Auch Einw. von *Phenylmercurichlorid*, *p*-Chloromercuribenzoensäure u. *Jodacetamid* (II) führte zur Inaktivierung, die, mit Ausnahme der durch II hervorgerufenen, durch *Cystein* oder H_2S rückgängig gemacht werden konnte. *Cystin* oder *2,6-Dichlorphenolindophenol* inaktivierten die I nicht. Die beschriebenen Beobachtungen bestätigen die Vermutung, daß Gersten- oder Malz-I eine zu ihrer Wirksamkeit notwendige SH-Gruppe besitzen muß. — 16 Literaturangaben. (J. Amer. chem. Soc. 67. 214—17. Febr. 1945. New York, Columbia Univ., Dep. of Chem.) LOCH. 4210

James S. Wallerstein, Ralph Thomas Alba und Mary G. Hale, *Fällung und Wiedergewinnung von Malz- und Pilzamyrase durch alkaligekochtes Lignin*. Vff. haben früher (vgl. nachst. Ref.) eine Meth. zur Gewinnung von Enzymen aus wss. Lsgg. mittels gewisser Formen von *Lignin* (I) u. *Tannin* beschrieben. Jetzt zeigen sie Gewinnung von Malzdiastase mittels mit Alkali gekochtem I (nach BROOKBANK, *Chemurgic Digest*, 30/6. 1943). Das I muß durch Dialyse oder Neutralisation mit sehr verd. Säure vorbereitet werden. Zur Herst. der I-Enzym-Verb. wird das I in die Malzinfusion eingetragen u. mit 1%ig. H_3PO_4 tropfenweise auf das gewünschte pH gebracht. Zur Elution verwendet man soviel prim. u. sek. Phosphat, daß die Lsg. pH 6,5 erhält. Die beste Ausbeute erhält man bei Malz- β -amylase, wenn die Fällung bei pH 4,5 erfolgt. Bei Pilzamyrase soll das pH für die Fällung in der Nähe von 3,6 liegen. Durch vorsichtiges Trocknen konnten Präpp. fast ohne Verlust an Enzym erhalten werden. — Zusatz von Gelatine schützt Malz- wie auch Pilzamyrase gegen Inaktivierung. (Arch. Biochemistry 8. 275—84. Sept./Dez. 1945. New York, N. Y., Overly Biochem. Found., Inc.) HESSE. 4210

James S. Wallerstein, Ralph Thomas Alba und Mary G. Hale, *Fällung und Wiedergewinnung von Schimmelpilz-Protease durch gewisse Formen von Lignin und Tannin*. Vff. (Ind. Engng. Chem. 36. [1944.] 772) sowie FÄRBER, MAENOWYN-DAVIES u. WALLERSTEIN (Chem. Engng. News 23. [1945.] 617) haben früher über Fällung von Proteinen durch Ligninsulfonsäure berichtet. Später (unveröffentlichte Patentanmeldung) wurde die reversible Fällung von Proteinen (Casein, Gelatine usw.) mittels *Lignin* (I) (aus alkal. Kochungen stammend) gefunden; bei Zusatz der alkal. Lsg. des I u. darauffolgendem Ansäuern entsteht ein Nd. unter Bldg. von Komplexen, die im alkal. Gebiet wieder vollständig lösl. sind. Diese Arbeitsweise wird jetzt auf Enzyme angewendet. Mit diesen bildet I bei Zusatz einer 5%ig. Lsg. (in 0,1n NaOH gelöst) u. Einstellen einer leichten Acidität (pH 4—5) mittels 5%ig. H_2SO_4 unlösl. Komplexe, welche beim Verschieben des pH nach der neutralen Seite wieder lösl. werden. Der Zusatz von I wie von Säure erfolgt tropfenweise. Untersucht werden die abzentrifugierte Lsg. sowie der getrocknete Niederschlag. Gefällt werden: *Protease* aus *Aspergillus flavus*, *Amylase* aus Malz sowie aus Schimmelpilzen, *Protease* aus Pankreas u. *Papain*; unter bestimmten Aciditätsbedingungen ist die Fällung vollständig, u. es erfolgt dann volle Wiederherstellung der Wirksamkeit im leicht alkal. Gebiet. — Näher untersucht wurde *Protease* aus *Aspergillus flavus* (7 Tage auf Weizenkleie bei 20° gewachsen; mit Leitungswasser unter Zusatz von Toluol extrahiert). Vollständige Fällung erfolgt bei pH 4,0—4,2; diese Ndd. können auch ohne Verlust wieder

in Lsg. gebracht werden. Fällung bei pH unter 3,7 führt zu Inaktivierung; es wird überhaupt kein Enzym mehr zurückgewonnen. Es besteht ein Zusammenhang zwischen Menge des Fällungsmittels u. pH: mit geringen Konz. an I erfolgt maximale Fällung bei pH 4,2 bis 3,9, mit hohen Konz. in dem etwas erweiterten Gebiet pH 4,5—3,9; bei Fällung in diesen Gebieten ist auch fast vollständige Wiederherst. der ursprünglichen Aktivität möglich. — Mit höheren Konz. von *Tannin* aus Galläpfeln (Digalussäure, das in 0,1n NaOH gelöst wurde, erzielt man optimale Fällung (sowie vollständige Wiedergewinnung) bei pH 4,0—4,7. Wss. Extrakte aus Gerbstoffen (Quebracho, Mimosa, Sumach) werden in Mengen von 3 cm³ 5%ig. Lsg. auf 50 cm³ Pilzextrakt verwendet: optimale Fällung bei pH 4,0—4,3 in gleicher Weise wie bei den übrigen Fällungsmitteln. Die Ndd. können bei Zimmertemp. getrocknet werden. Vollkommen lösl. Prodd. werden erhalten durch Trocknen der mit Bicarbonat neutralisierten Ndd. bei Zimmertemperatur. — Nach vorläufigen Verss. können die Enzymkomplexe durch Behandeln mit A., Aceton, Methanol oder einem anderen mit W. mischbaren Lösungsm. weiter gereinigt werden; es wird ein Teil des Fällungsmittels zusammen mit färbenden Substanzen entfernt. (Arch. Biochemistry 7. 357—65. Juni/Aug. 1945. New York, N. Y., Overly Biochem. Res. Found., Inc.) HESSE. 4210

Paul C. Zamacnik, Mary L. Stephenson und Oliver Cope, Peptidasewirkung von Lymphe und Serum nach Verbrennungen. In der n. Lymphe, welche aus den Beinen von anästhetisierten Hunden erhalten wurde, findet sich mindestens eine Peptidase. Diese wird vorläufig als *Aminoexopeptidase* angesehen. Ein Enzym mit ähnlichen Eigg. wurde im Serum gefunden u. konnte extrahiert werden aus Muskel, Haut u. Unterhautgewebe des Hundes sowie aus Erythrocyten. — Trifft eine Verbrennung oder ein Trauma eine der Extremitäten des Hundes, so zeigt die Lymphe aus dem affizierten Gebiet einen plötzlichen Anstieg an Peptidase. Dasselbe gilt für das Serum bei Kalb u. Ratte. — In der Fl., welche aus den Bläschen von Brandwunden beim Menschen gesammelt wurde, fand sich ein Enzym mit ähnlichen Eigenschaften. (J. biol. Chemistry 158. 135—44. März 1945. Boston, Collis P. Huntington Memorial Hosp. u. Harvard Univ.) HESSE. 4210

Emil Aberhalden und Alexander Parschin, Studien über das Verhalten von Histidin-anhydrid, Histidylhistidin und Carnosin gegenüber Fermenten. Durch 0,1n NaOH wird innerhalb 164 Std. eine OC—NH-Bindung von *Histidinanhydrid* (I) vollständig gelöst, jedoch kommt es nicht zur Bldg. von *Histidin* (II). Dagegen tritt bei Verwendung von 1n NaOH schon nach 21 Std. freies II auf: HCl (pH 1,6) spaltet I erst innerhalb 450 Std. zu 51%, ohne daß dabei II auftritt. Zusatz von *Pepsin* hatte keinen Einfluß. Auf Grund dieser Erfahrungen konnte *DL-Histidyl-DL-histidin* (III) aus I mit 1n H₂SO₄ erhalten werden (III-Dipikrat F. 191°; III-Diflavianat F. 215°). Unter Verwendung von *Dipeptidase* (IV)-, *Aminopolypeptidase* (V)- u. *Carboxypolypeptidase* (VI)-Präpp. wurde die Hydrolyse von III u. *Carnosin* (VII) geprüft. IV u. V greifen III u. VII an, VI führt nicht zur Hydrolyse. (Fermentforschung 17. [N. F. 10.] 591—99. 1945. Halle, Univ., Physiol. Inst.) LOCH. 4210

Rudolf Aberhalden, Die Verwendung von β -Naphthochinonsulfonsäure und des Folin-schen Phenolreagens an Stelle von Ninhydrin bei der quantitativen Bestimmung der Aktivität von hochgereinigten Abwehrproteinasen. An Stelle von 1%ig. *Ninhydrin* zum Nachw. des Proteinabbaues durch Abwehrproteinasen kann auch *FOLINS* Reagens (I) auf *Aminosäuren* oder *FOLINS Phenolreagens* (II) verwendet werden. I reagiert ganz allg. mit Peptonen oder Aminosäuren unter Braungelbfärbung, II gibt mit *Tyrosin*, *Tryptophan* u. *Cystein* Blaufärbung. Daher kann letztes nur bei Verss., in denen nur ein Substrat zur Anwendung kommt, gebraucht werden. I reagiert auch mit Aminen u. Ammonsalzen, so daß beide Reagenzien keinen Vorteil vor Ninhydrin besitzen. Die Rk. mit I wird so durchgeführt, daß 1 ml Untersuchungslsg. mit 0,1 ml HCl (0,1 n), 1 ml Boraxlsg. (1,5%) u. 1 ml β -naphthochinonsulfonsaurem Na (0,5%ig) versetzt u. 20—24 Std. bei Zimmertemp. im Dunkeln gehalten werden. Dann wird 1 ml, bestehend aus Eisessig (1 Teil), 0,1n HCl (3 Teile) u. 0,15 mol HCOH sowie 1 ml Na₂S₂O₃ (0,1 n) zugesetzt u. auf das 3—10fache verd. u. colorimetriert. II wird hergestellt, indem die Lsg. von 50 g Na₂WO₄ · 2 H₂O + 12,5 g Na₂MoO₄ · 2 H₂O in 350 ml W. + 25 ml H₃PO₄ (85%ig) + 50 ml HCl (konz.) 10 Std. am Rückfluß gekocht wird. Dann werden 75 g Li₂SO₄, 25 ml W. u. einige Tropfen Br zugesetzt u. bis zum Verschwinden des überschüss. Br erhitzt u. auf 500 ml aufgefüllt. Ausführung: 1 ml Untersuchungsfl. + 4 ml NaOH (1n) + 3 ml II (im Verhältnis 1:2 verd.) auf 10 ml auffüllen u. photometrieren. (Fermentforschung 17. [N. F. 10.] 518—26. 1945. Halle/Saale, Univ., Physiol. Inst.) LOCH. 4210

Rudolf Aberhalden, Eine Methode zur quantitativen Bestimmung sehr kleiner Trypsinmengen und zum Nachweis geringer Trypsinwirkungen. Durch Verwendung des tyrosinreicheren Caseins an Stelle von Hämoglobin kann die Best. der *Trypsin* (I)-Aktivität

erhöht werden. Der stattgefunden Abbau wird mit Phenolreagens von FOLIN (Bereitung vgl. vorst. Ref.) festgestellt, von dem 1 ml zu 3 ml Filtrat des nach 16std. Bebrütung erhaltenen Reaktionsgemisches gegeben wird, nachdem mit Trichloressigsäure Protein ausgefällt wurde. Dadurch konnte nachgewiesen werden, daß zur Aktivierung von Abwehrproteinase zugesetztes I selbst schon Hydrolyse der Substrate bewirkt, die aber titrimetr. noch nicht erfäßbar ist. (Fermentforschung 17. [N. F. 10.] 583—91. 1945.)

LOCH. 4210

Emil Abderhalden und Rudolf Abderhalden, *Darstellung und Eigenschaften einer hochgereinigten Abwehrproteinase*. (Vgl. C. 1944. II. 1187.) Aus Harn von Schwangeren bzw. Carcinomträgern wurden Aceton-Ndd. hergestellt, die mit W. extrahiert wurden. Beim Stehen im Eisschrank krist. $MgNH_4PO_4$ aus, das Abwehrproteinase adsorbiert enthält. Diese sind teils spontanakt., z. T. lassen sie sich durch Trypsin aktivieren. Durch Kälte werden sie nicht verändert, doch führt 3std. Erhitzen auf 70° zur Inaktivierung. Ihr pH -Optimum liegt bei 7,0. Mit zunehmendem Reinheitsgrad geht die Spezifität verloren. Durch Tierpassage konnte sie zurückgewonnen werden. (Fermentforschung 17. [N. F. 10.] 344—51. 1944. Halle/Saale, Univ., Physiol. Inst.)

LOCH. 4210

Emil Abderhalden, Rudolf Abderhalden und Josef Klumpar, *Über die Verwendung der polarographischen Methode zum Nachweis der Wirkung von Proteinase und insbesondere von Abwehrproteinase*. Es wurden die polarograph. Kurven der aus Placentasubstrat u. Trypsin bzw. „Abwehrproteinasekristallen“ (vgl. vorst. Ref.) erhaltenen Hydrolyseprodd. untersucht. Die Untersuchungslsgg. enthielten Co^{++} u. konz. NH_4OH . Gemessen wurde die SH-Stufe. Die polarograph. Meth. ist zum Nachw. der Schwangerschaft geeignet. (Fermentforschung 17. [N. F. 10.] 600—09. 1945. Halle/Saale, Univ., Physiol. Inst.)

LOCH. 4210

Rudolf Abderhalden, *Eine quantitative Methode zur Bestimmung der Aktivität von hochgereinigten Abwehrproteinase*. Da Aceton-Ndd. aus Harn mit *Ninhydrin* (I) reagieren, kann I nicht zur Best. des Proteinabbaues benutzt werden. Bei hochgereinigten Abwehrproteinase kann es jedoch erfolgreich angewandt werden, bes. bei Ggw. von Phosphatpuffer (pH 7,0), der den blauen Farbstoff stabilisiert u. vertieft. Seine Intensität wurde mit dem PULFRICH-Photometer gemessen. Es gilt das BEERSche Gesetz. Mit dieser Meth. wurde der zeitliche Verlauf der Substrataufspaltung durch Trypsin u. spezif. Abwehrproteinase sowie der Einfl. des pH geprüft. (Fermentforschung 17. [N. F. 10.] 352—73. 1944. Halle/Saale, Univ., Physiol. Inst.)

LOCH. 4210

Felix Haurowitz, Murvet Tunca, Paula Schwerin und Vedia Cöksu, *Die Einwirkung von Trypsin auf native und denaturierte Proteine*. Globulare Proteine, wie Ovalbumin oder Serumglobulin, werden von *Trypsin* (I) rascher in denaturiertem als in nativem Zustand abgebaut. Dagegen werden Faserproteine, wie Fibrinogen oder Myosin, vor u. nach Denaturierung mit derselben Geschwindigkeit hydrolysiert. Die Empfindlichkeit der Faserproteine gegenüber I wird auf die ausgedehntere Konfiguration der Ketten zurückgeführt, welche die Peptidbindungen leichter zugänglich für I macht. — Die Verdaubarkeit von rohen Nahrungsmitteln (Fleisch, Milch, Eier) durch I ist der von gekochten Nahrungsmitteln nicht überlegen. (J. biol. Chemistry 157. 621—25. Febr. 1945. Istanbul, Türkei, Univ.)

HESSE. 4210

Seymour S. Cohen, *Der enzymatische Abbau von Thymusnucleohiston*. Vf. beschreibt die Änderungen, welche Thymusnucleohiston bei Behandlung mit *Trypsin* oder *Chymotrypsin* erfährt. Krist. Präpp. von *Ribonuclease* zeigen proteolyt. Wirksamkeit. Beim Abbau von Desoxyribonucleoproteinen sowie von Desoxyribonucleinsäure durch *Thymonucleodepolymerase* (Kaninchenserum) wird gezeigt, daß in diesen Substanzen die Nucleinsäure-Protein-Bindung in mol. NaCl stärker dissoziiert ist als in Wasser. (J. biol. Chemistry 158. 255—64. März 1945. Philadelphia, Univ. of Pennsylvania.)

HESSE. 4210

Hideki Saitoo und Masanorosuke Hino, *Beiträge zur Kenntnis der Leberenzyme des Seekrebse (Neptunus trituberculatus Miers)*. Untersucht wurden Lebermaceration u. Trockenpräparat aus Leber (Mitteldarmdrüse) des Krebses *Neptunus trituberculatus* auf ihre Wrkg. gegen Casein, Gelatine u. Pepton. Alle Substrate werden optimal bei pH 7,0—7,6 gespalten. Di- u. Tripeptide werden bei schwach alkal. Rk. gespalten. Die *Proteinase* wird durch Enterokinase nicht beeinflußt. Peptonase u. Peptidasen werden an Tonerde bei pH 4,5 adsorbiert (Elution mit Phosphatpuffer pH 8); die Protease bleibt in der Restlösung. — Ferner ist ein dem *Kathepsin* ähnliches Enzym vorhanden, das bei pH 4,0—4,5 optimal wirkt u. durch Cystein aktiviert wird. — Nicht gespalten werden: Asparagin, Acetamid, Benzamid, Salicylamid, Phenylelessigsäureamid, Asparaginsäure sowie Glutaminsäure, Glykokoll, Leucin, Tyrosin, Phenylalanin (also weder Amidase- noch Carbaminasewirkung). — Es ist eine schwache *Asparaginase* vorhanden, deren Wrkg. durch

Mn verstärkt wird. (Tohoku J. exp. Med. 42. 85—92. 31/1. 1942. Sendai, Tohoku-Univ., Med. Fak. [Orig.: deutsch.] HESSE. 4210)

J. M. Nelson und **C. R. Dawson**, *Tyrosinase*. Übersicht über neuere Forschungen, aus der folgende Schlüsse gezogen werden. *Tyrosinase* (I) ist ein Cu-Komplex, der zwei unabhängige enzymat. Wrkkg. aufweist: aerobe Oxydation von einwertigen Phenolen u. Oxydation von o-Dioxybenzolen (Brenzcatechinderivv.), gemessen als Wrkkg. gegen *Kresol* (*Monophenolase* = *Kresolase* (II)) u. gegen *Brenzcatechin* („catecholase“ (III)). Das Verhältnis der beiden Wrkkg. kann beim Reinigen wechseln. Je nach der Meth. der Reinigung können zwei verschied. Typen von I erhalten werden, die ein verschied. Verhältnis II: III aufweisen. Nur bei III liegt ein Enzym vor, bei welchem die Wrkkg. dem Geh. an Cu proportional ist. Die Eigg. der gereinigten III weichen von denen des in der Pflanze vorliegenden Enzyms weitgehend ab. In jedem Fall ist die II-Wrkkg. eng zusammenhängend mit u. auch abhängig von der III-Wrkkg. des Präparates. (*Advances in Enzymol.* 4. 99 bis 152. 1944. New York, Columbia Univ., Dep. of Chem.) HESSE. 4210

Eugene S. Robinson und **J. M. Nelson**, *Die Tyrosin-Tyrosinase-Reaktion und die aerobe pflanzliche Atmung*. BAKER u. NELSON (J. Gen. Physiol. 26. [1943.] 269) hatten gezeigt, daß die *Tyrosinase* (I) (*Polyphenoloxydase*), bei der Atmung von Kartoffelscheiben eine ähnliche Rolle spielt, wie die *Cytochromoxydase* bei vielen Pflanzen u. Tieren. — Vff. untersuchten die Oxydation von *l-Tyrosin* (II) durch I in Ggw. einer reduzierenden Substanz (*l-Ascorbinsäure*). Dann wurde nur sehr wenig II oxydiert zu *3,4-Dioxyphenylalanin* (III), das wahrscheinlich hemmend auf die Oxydation von weiterer II durch I wirkte. Vff. nehmen an, daß III bei der Atmung der Kartoffelknollen in Zusammenhang mit I als H₂-Überträger wirkt u. daß das in den Knollen vorhandene II als Vorstufe zur Bldg. von III dient. — Die Dunkelfärbung von Kartoffelscheiben an der Luft führen Vff. auf eine Störung des Reduktionssyst. in den Zellen zurück, wodurch II über III restlos in *Melanine* übergeführt wird. (*Arch. Biochemistry* 4. 111—17. 1944. New York, Columbia Univ., Dep. of Chem.) ERKLEBEN. 4210

Elsie M. Walter und **J. M. Nelson**, *Weitere Untersuchungen über Tyrosinase bei der aeroben Pflanzenatmung*. Frühere Unters. (vgl. vorst. Ref., sowie NELSON u. DAWSON, *Advances in Enzymology* 4. [1944.] 145) hatten ergeben, daß die Wirksamkeit der *Tyrosinase* (I) gegen verschied. phenol. Verb. schwankt. Vff. untersuchten nun die Atmung der Knollenscheiben von *Solanum tuberosum* u. *Ipomoea batatas* Poir. u. fanden, daß I in beiden Fällen die Wrkkg. einer Endoxydase besitzt. Wichtig für die Zellatmung erwies sich die Aktivität von I gegen einwertige Phenole als Substrat, während jedoch bei *Ipomoea* alle untersuchten Phenole (*p-Kresol*, *Phenol*, *Xylenol*, *Tyrosin* (II)) als Substrat für I dienen konnten, war hierfür bei *Solanum* nur II geeignet. — Die Konz. der einwertigen Phenole ist von Bedeutung für das Verhältnis der Oxydoedd., die zwischen dem vorhergehenden Teil der Atmungsprozesse u. dem für die Endoxydation notwendigen H₂-Überträger stattfinden. (*Arch. Biochemistry* 6. 131—38. 1945.) ERKLEBEN. 4210

James Bonner und **S. G. Wildman**, *Enzymatische Mechanismen bei der Atmung von Spinatblättern*. Vff. untersuchten die Atmung von Spinatblättern sowohl nach Best. des Gasaustauschs isolierter Blatteile, als auch durch das Studium einzelner Enzyme oder Enzymsysteme in Blattpräparaten. Spinatblätter enthielten reichlich *Polyphenoloxydase* (I). O₂-Aufnahme u. CO₂-Entw. wurden durch spezif. Gifte für I (HCN, p-Nitrophenol, Brenzcatechin) gleichzeitig gehemmt, so daß Vff. I als wichtigste Endoxydase betrachten. Dafür sprach auch, daß der Grad der Atmung des Spinatblattes durch Zusatz von *Dioxyphenylalanin*, einem für Oxydation durch I geeigneten Substrat, erhöht werden konnte (vgl. ROBINSON u. NELSON, s. vorst. Ref.). Ein Brei aus den Blättern konnte bei Ggw. von Glucose (II) *Fructosediphosphorsäure* u. *Glycerinphosphorsäure* bilden; die Ausbeute solcher Phosphorylierungen ließ sich durch Zusatz von *Adenosintriphosphorsäure* erhöhen. Die Veratmung der II wurde durch *Fluorid* gehemmt, dagegen wurde der Abbau von *Pyruvat* (III) dadurch nicht beeinflusst. Es liegt die Annahme nahe, daß das Fluorid die Bldg. von III aus II hemmt, u. daß der Hexoseabbau im Spinatblatt auf demselben Wege der Phosphorylierung erfolgt wie bei Hefe u. im Muskel. — In den Blattproteinen wurden Dehydrogenasen zur Oxydation von *Äpfelsäure* u. *Isocitronensäure* gefunden. Außer diesen beiden Säuren konnten auch *Bernsteinsäure*, *Fumarsäure* u. *Brenztraubensäure* als Substrate für die Atmung dienen. — Da die Atmung der Blätter durch *Malonsäure* (IV) gehemmt wurde, dürfte *Succinodehydrase* vorhanden sein. Diese Hemmung durch IV ließ sich ganz oder teilweise aufheben durch weiteren Zusatz von *Bernsteinsäure*, *Fumarsäure*, *Äpfelsäure* oder *Isocitronensäure*. Ein dem KREBS-Cyclus ähnlicher Prozeß ist damit wahrscheinlich gemacht, wenn auch nicht bewiesen. (*Arch. Biochemistry* 10. 497—518. 1946. Pasadena, California Inst. of Technol., W. G. Kerckhoff Labor. of the Biol. Sci.) ERKLEBEN. 4210

George H. Hogeboom und Mark H. Adams, *Tyrosinase der Säugetiere und Dopaoxydase*. Ein Mäusetumor, der mit aller Wahrscheinlichkeit aus einem Melanoblasten der Haut entstanden war, enthielt Enzyme, welche die Oxydation von Tyrosin sowie von Dioxyphenylalanin zu Melanin katalysieren. Die Ggw. eines dieser Enzyme, der Dopaoxydase, wurde bereits von BLOCH in n. Haut der Säugetiere nachgewiesen. Tyrosinase ist bisher in Säugetiergeweben nicht sicher nachgewiesen. (J. biol. Chemistry 145. 273—79. Sept. 1942. New York, Rockefeller Inst. for Med. Res.) HESSE. 4210

Carl G. Holmberg, *Über das Vorkommen eines laccaseähnlichen Enzyms im Serum und seine Beziehung zum Kupfer im Serum*. Das im Serum vorhandene Cu ist entgegen früheren Angaben nicht restlos im Albumin gebunden. Eine kleine Menge (8—9% vom Cu des Serums) findet sich auch in der von GREEN P₁ (Euglobulin) genannten Fraktion. Diese Fraktion enthält ein Enzym, welches p-Phenylendiamin (nicht aber p-Kresol, Brenzcatechin, Adrenalin, Ascorbinsäure, Pyrogallol u. Tyrosin) oxydiert. Die Wrkg. dieses Enzyms ist etwa parallel zum Cu-Geh. der P₁-Fraktion. Die Wrkg. wird durch KCN vollständig aufgehoben. Zusatz von Cu zu solchen Fraktionen, die relativ arm an Cu sind, verstärkt die Oxydation. (Acta physiol. scand. 8. 227—29. 8/12. 1944. Lund, Univ., Med. Klinik.) HESSE. 4210

Giovanni Domini, *Die Wirkung der Oxalsäure auf die Gewebeatmung in vitro*. In kleinen Dosen ist Oxalsäure ohne Einfl. auf die aerobe Gewebeatmung, bei höheren Dosen wird dagegen der O₂-Verbrauch vermindert, am stärksten bei Lebergewebe. (Boll. Soc. ital. Biol. sperim. 13. 21—23. Jan. 1938. Pisa, Univ., Ist. di Fisiol. umana.) R. K. MÜLLER. 4210

Kenneth P. DuBois und Wilma F. Erway, *Untersuchungen über den Mechanismus der Wirkung von Thioharnstoff und verwandten Verbindungen. 2. Mitt. Hemmung von oxydierenden Enzymen und von durch Kupfer katalysierten Oxydationen*. (1. vgl. J. Pharmacol. exp. Therapeut. 87. [1946.] 53.) Tyrosinase wird gehemmt durch Phenylthioharnstoff, α-Naphthylthioharnstoff (I), Allylthioharnstoff, Thioharnstoff u. Thiouracil. Die meisten dieser Stoffe sind tox. für Ratten. Die Hemmung, welche sich nicht auf ein spezif. Substrat erstreckt, kann durch Jod oder Cu verhindert werden, aber nicht durch diese Substanzen rückgängig gemacht werden. — I u. verwandte Verbb. hemmen die durch anorgan. Cu katalysierte Oxydation der Ascorbinsäure. Diese Hemmung kann durch steigende Mengen von Cu verhindert werden. — Keines der Thioharnstoffderiv. hemmt die Cytochromoxydase oder Bernsteinsäuredehydrogenase von Lunge oder Leber von Ratten, denen tödliche Dosen dieser Verbb. verabreicht wurden. Zur Hemmung in vitro sind hohe Konz. erforderlich. (J. biol. Chemistry 165. 711—21. Okt. 1946. Chicago, Univ. of Chicago.) HESSE. 4210

Kjell Agner, *Verdoperoxydase. Verdoperoxydase (I) wurde aus Leukozyten isoliert; sie hat grüne Farbe u. katalysiert peroxydat. Reaktionen. Ein Verf. zur Herst. sowie die Eigg. der I werden ausführlich beschrieben*. (Advances in Enzymol. 3. 137—48. 1943. Stockholm, Med. Nobel Inst.) HESSE. 4210

Stanley R. Ames und C. A. Elvehjem, *Enzymatische Oxydation von Glutathion. 2. Mitt. Studien über Zusatz von einigen Cofaktoren*. (1. vgl. J. biol. Chemistry 159. [1945.] 549.) Coenzym I erhöht die Geschwindigkeit der enzymat. Oxydation von red. Glutathion in Abwesenheit von Cytochrom c u. vermindert die Induktionsperiode in Ggw. wie in Abwesenheit von Cytochrom c. Zusatz von Adenosintriphosphat ist in beiden Fällen ohne Einfluß. Ascorbinsäure fördert in beiden Fällen. (Arch. Biochemistry 10. 443—53. 1946. Madison, Univ. of Wisconsin.) HESSE. 4210

Albert S. Keston, *Das Schardingen-Enzym bei biologischen Jodierungen*. Die leichte Oxydierbarkeit von Jod-Ion zu freiem Jod mittels Peroxyden, namentlich in Ggw. von Peroxydase, führt zusammen mit der Tatsache, daß in lebenden Zellen durch Flavoproteinsysteme H₂O₂ gebildet wird, zu Verr., ob solche biol. Systeme geeignete Objekte für biol. Jodierung sind. Hierzu wird nichtpasteurisierte entrahmte Milch, welche das Flavoproteinsyst. Xanthinoydase (das bei Dehydrierung von Purinen H₂O₂ liefert) sowie das leicht jodierbare Casein enthält, mit geringen Mengen von ¹³¹J u. einem Phosphatpuffer versetzt. Nach 45 Min. bei 38° wurde auf eine Alkalität von 2nNaOH gebracht u. 4 Std. bei 100° hydrolysiert. Durch Extraktion mit Butylalkohol wurde eine Fraktion A erhalten. Nach Entfernen des anorgan. gebundenen J blieb die restliche Radioaktivität in der verbleibenden wss. Schichtfraktion B. Beim Kontrollvers. finden sich 90% des ¹³¹J in der anorgan. Fraktion. Setzt man Xanthin zu, so sind 15—16% in A, 42—43% in B u. 41—43% in der anorgan. Fraktion. Die Jodierung wird durch Thioharnstoff verhindert, welcher nach KESTON, GOLDSMITH, GORDON u. CHARIPPER (J. biol. Chemistry 152. [1944.] 241) die Jodierung in der Schilddrüse hemmt. Dagegen wird die Jodierung in Milch nicht durch Katalase verhindert; dies wird möglicherweise darauf beruhen, daß die vor-

handene Peroxydase erfolgreich mit der Katalase um die geringen Mengen H₂O₂ konkurriert. Jedenfalls deuten diese Ergebnisse auf eine wichtige Rolle der *gelben Enzyme* bei der biol. Jodierung hin. (J. biol. Chemistry 153. 335—36. April 1944. New York, Columbia Univ., Coll. of Phys. and Surgeons.) HESSE. 4210

S. Ratner, *Umwandlung der d-Glutaminsäure in Pyrrolidincarbonsäure durch die Ratte*. Vf. verfütterte mit ¹⁵N u. Deuterium am α- u. β-C-Atom markierte *d*-Glutaminsäure im Gemisch mit einer caseinhaltigen Kost in je einem 3- u. 4-Tage-Vers. an ausgewachsene weiße Ratten u. bestimmte Harnstoff-¹⁵N, Ammoniak-¹⁵N u. Gesamt-¹⁵N im Harn. Es ließ sich zeigen, daß die festgestellte ¹⁵N-Differenz auf *d*-Pyrrolidincarbonsäure (I) entfiel, die in einer fast 75% der verfütterten *d*-Glutaminsäure (II)-Komponente entsprechenden Menge ausgeschieden wurde. Da die Isolierung der II unter Kautelen geschah, die eine nachträgliche Entstehung der I aus im Harn ausgeschiedener II ausschließen, möchte man annehmen, daß II von der *d*-Aminosäureoxydase nicht angegriffen wird, sondern wahrscheinlich auch auf fermentativem Wege zur I dehydratisiert wird. (J. biol. Chemistry 152. 559—64. März 1944. New York, Columbia Univ., Coll. of Physicians and Surgeons.) HANSON. 4210

D. Müller, *Die Glucosedehydrogenasen*. Übersichtsref. mit 71 Literaturangaben. (Fermentforschung 17. [N. F. 10.] 395—416. 1944. Kopenhagen, Kgl. Tierärztl. u. Landw. Hochsch., Pflanzenphysiol. Labor.) LOCH. 4210

F. L. Breusch, *Über einige neue Zuckerdehydrogenasen in der Leber*. Vf. hat früher (Enzymologia 10. [1942.] 165) gezeigt, daß es in der Leber einen phosphatfreien Abbau der Zucker gibt, bei dem der von Dehydrogenasen gelieferte H von Oxalessigsäure, wahrscheinlich durch Vermittlung von Coenzym II, übernommen wird. Dieser Zuckerabbau ist sehr empfindlich gegen Ca; schon die Erhöhung des n. Ca-Geh. des Serums von 10 mg% auf 20 mg% hemmt die Dehydrierung der Zucker durch Oxalessigsäure fast vollständig. Demgegenüber wird jetzt in Katzenleber ein in physiol. Ca-Konz. gegen Ca unempfindlicher Abbau der nichtphosphorylierten Zucker gefunden, wobei der H wahrscheinlich direkt von den Dehydrogenasen an Coenzym I abgegeben wird. Dies gilt für *d*-Arabinose, vielleicht für *d*-Erythrose, für *Glycerinaldehyd*, *Glykolaldehyd* u. *Formaldehyd*. Alle anderen Pentosen u. Hexosen sind unwirksam. Außer diesen strukturspezif. Dehydrogenasen, die vielleicht einer Zuckerabbaureihe über nichtphosphorylierte Zucker entsprechen, konnte eine sehr wirksame *d*-Sorbitdehydrogenase in der Leber nachgewiesen werden; 8 andere stereoisomere Zuckeralkohole sind dagegen unwirksam. — Die den Zuckern entsprechenden Zuckercarbon- u. -dicarbonsäuren sind im Vers. mit Methylenblau keine H-Donatoren. — Als mögliches Zwischenglied ist die *d*-Glucosonsäure (2-Ketogluconsäure) ein schwacher Donator. Auch *Dioxymaleinsäure* u. *Ameisensäure* sind unter denselben Bedingungen schwache Donatoren. (Enzymologia [Amsterdam] 11. 87—91. 15/3. 1943. Istanbul, Univ., II. Chem. Inst.) HESSE. 4210

Cecilia Lutwak-Mann, *Enzymatische Zerlegung von Aminozuckern*. In tierischen Geweben (Knorpel, Sehnen, Schleimhautmembranen, Testes, Nieren, Nierenrinde, Gehirn u. a. Organe), Hefe u. Bakterien (*Coli*, *Str. faecalis*, *Proteus vulgaris*) wurde ein Enzymsyst. gefunden, das einerseits durch Oxydation, andererseits durch Desaminierung Glucosaminhydrochlorid, *N*-Acetylglucosamin u. Chondrosaminhydrochlorid unter Erhöhung des O₂-Verbrauchs u. Bldg. von Säure u. NH₃ zerlegt. CO₂ wird nicht abgespalten. Von Hefe u. Bakterien werden die Aminozucker (I) auch anaerob gespalten. Das Enzymsystem (II) ist spezif. für I u. hat ein pH-Optimum von 7,4—7,8. II ist nicht ident. mit Glucosedehydrogenasen, Aminosäureoxydase oder Aminoxydasen. Glucosaminsäure war unter den Versuchsbedingungen beständig. Milchsäure, Essigsäure, Bernsteinsäure, Ketone u. Aldehyde wurden nicht unter den Oxydationsprodd. gefunden. Die Spaltprodd. der I wurden durch Muskeldehydrogenase in Ggw. von Cozymase weiter oxydiert. Jodessigsäure, Cinchophen u. Antiseptica unterdrücken die Wrkg. von II vollständig. KCN u. Glycerinaldehyd hemmen nur die oxydative Wirkung. Glucose u. a. Zucker setzen die Desaminierung herab. (Biochem. J. 35. 610—26. Juni 1941. Cambridge, Biochemic. Labor.) CARLS. 4210

H. Süllmann, *Die Lipoxydase*. Zusammenfassendes Ref. über Vork., Eigg., Nachw. u. Spezifität von *Lipoxydase*, sowie ihre mit Fetten gebildeten Reaktionsprodd., Aktivatorn u. Inhibitoren. — 63 Literaturangaben. (Fermentforschung 17. [N. F. 10.] 610 bis 631. 1945. Basel, Univ.-Augenklin.) LOCH. 4210

H. L. Mitchell und **S. M. Hauge**, *Faktoren, welche die enzymatische Zerstörung von Carotin in Alfalfa beeinflussen*. (Vgl. J. biol. Chemistry 163. [1946.] 7.) Das *Carotin (I)* wurde nach der Meth. von MOORE u. ELY (Ind. and Eng. Chem., Anal. Edit. 13. [1941.] 600), modifiziert von WAUGH, HAUGE u. HILTON (J. Dairy Sc. 27. [1944.] 585) bestimmt. Die enzymat. Zerstörung von I war gering, solange der Turgor der Gewebe erhalten blieb,

wurde aber beim Welken stark beschleunigt. Gefrieren u. Wiederauftauen führte zu großen Verlusten an I, wahrscheinlich wegen Änderung der Permeabilität der Zellen. Unter n. Bedingungen beim Anbau verloren Alfalfasprosse bis zur Zeit des Welkens wenig I; die Fruchtbarkeit des Bodens hatte keinen Einfl. auf die enzymat. Zerstörung von I. Die Geschwindigkeit des Abbaus zeigte bei den vier untersuchten Sorten kaum Unterschiede. Mit zunehmender Reife der Pflanzen zeigte sich ein geringes Anwachsen in der Wirksamkeit der abbauenden Enzyme. Beim Trocknen der Blätter (auf dem Feld oder im Ofen) wurde mehr I durch Enzyme als durch Licht zerstört. (J. biol. Chemistry 164. 543—50. Aug. 1946. Lafayette, Purdue Univ., Agric. Exp. Stat., Dep. of Agric. Chem.)

ERKLÉBEN. 4210

H. L. Mitchell und H. H. King, *Einfluß des Trocknens auf die enzymatische Zerstörung von Carotin in Alfalfa*. Die *Lipoxydase* (I) in Alfalfa wurde beim Trocknen der Pflanzen zerstört, die *Peroxydase* (II) nur, wenn dem Trocknen ein Bleichprozeß (durch Dampfbehandlung) vorausging. II beeinflusste die Oxydation von Carotin (III) nicht. Beim Lagern von Alfalfamehl (2 Monate lang) wurde weder für I noch für II ein Wiederauftreten der Wirksamkeit beobachtet. Die Haltbarkeit von III während des Lagerens wurde durch Bleichen vor dem Trocknen nicht verbessert. Die Zerstörung von III beim Lagern ist demnach nicht enzymat. Natur. (J. biol. Chemistry 166. 477—80. Dez. 1946. Manhattan, Kansas State Coll., Dep. of Chemistry.)

ERKLÉBEN. 4210

C. V. Smythe, *Einige Enzymreaktionen gegen Schwefelverbindungen*. Übersichtsbericht (46 Literaturzitate) über die S-Lieferanten des tier. Körpers: *Methionin*, *Thiamin*, *Biotin* sowie *Cystin/Cystein*. Bes. ausführlich wird die von FROMAGEOT (1939) entdeckte Rk.: $3 \text{ Cystein} \rightleftharpoons \text{Cystin} + \text{H}_2\text{S} + \text{Alanin}$ besprochen, wobei Vf. vorschlägt, das hierbei wirksame Enzym nicht „*Cysteinase*“, sondern *Cysteindesulphydrase* zu nennen. (Advances in Enzymol. 5. 237—47. 1945. Philadelphia, Pa., Röhm and Haas Co.)

HESE. 4210

Ernest F. Gale, *Die Aminosäuredecarboxylasen der Bakterien*. Übersichtsbericht (71 Literaturzitate), in dem behandelt werden: Bldg. von Aminen durch Bakterien; Decarboxylierung von Aminosäuren; Bedingungen für Bldg. der Aminosäuredecarboxylasen (I) bei Bakterien, Herst. von zellfreien Präpp. u. deren Eigg.; Herst. u. Eigg. der Codecarboxylase; biol. Bedeutung von I. (Advances in Enzymol. 6. 1—32. 1946. Cambridge, Univ., School of Bioch.)

HESE. 4210

H. Blaschko, *Die Aminosäuredecarboxylase der Säugetiergewebe*. Übersichtsbericht (73 Literaturzitate) über in vitro-Verss. mit *Histidin*-, *Tryptophan*-, *Tyrosin*-, *Dopa*-, *Cysteinsäure-Decarboxylase* sowie über die Bldg. von *Histamin* (aus *Histidin*), von *Tyramin*, *Oxytyramin* u. *Taurin*. (Advances in Enzymol. 5. 67—85. 1945. Oxford, Univ.)

HESE. 4210

Michel Polonovski, Georges Schapira und Pierre Gonnard, *Chemische Konstitution und enzymatische Hemmung; Dopadecarboxylase und hemmende Amine. Beziehungen zwischen Dopadecarboxylase und Aminooxydase*. Die Wrkg. von *Dopadecarboxylase* (I) auf *Dopa* (3,4-Dioxyphenylalanin) wird durch Ggw. von Aminen gehemmt. Die Verss. wurden in der WARBURG-App. mit zerriebenen Meerschweinchennieren als Enzympräp. durchgeführt, wobei der Einfl. der *Aminooxydase* (II) dadurch ausgeschaltet wurde, daß in N₂-Atmosphäre gearbeitet wurde. Das entwickelte CO₂ ist ein Maß für die Aktivität der I. Vergleicht man die hemmende Wrkg. zugesetzter Amine, so läßt sich erkennen, daß Amine, die einen arom. Kern enthalten, wie *Hordenin*, *Tryptamin*, *Sympatol*, *Tyramin*, *Ephedrin*, *Mezcalin* u. a. am stärksten hemmen. Eine geringere Wrkg. haben die aliph. Amine, z. B. *Glucosamin*, *Äthylamin*, *Diäthylamin* usw., während die Diamine, unter ihnen *Histamin*, *Putrescin* u. *Cadaverin* nur noch wenig hemmen. Unwirksam sind die quaternären Ammoniumbasen, die Aminoalkohole, Verb., die die Aminogruppe am Kern tragen, ω -sulfonierte Amine u. die α -Aminosäuren. Die Beziehungen zwischen I u. II offenbaren sich darin, daß die Reihe der Amine, wenn diese nach fallenden Affinitäten zur II geordnet werden, mit der oben aufgeführten übereinstimmt, so daß ein einheitliches Fermentsyst. vorzuliegen scheint. (Bull. Soc. Chim. biol. 28. 735—39. Okt./Dez. 1946. Paris, Faculté de Méd., Labor. de Chimie biol.)

LOCH. 4210

F. Schlenk, *Enzymatische Reaktionen, an denen Nicotinamid und verwandte Verbindungen beteiligt sind*. Übersichtsreferat (151 Literaturzitate) über *Nicotinamidnucleotid-dehydrasen* (Co- u. Apodehydrasen) sowie über enzymat. Synth. u. Abbau der *Nicotinamidnucleotide*. (Advances in Enzymol. 5. 207—36. 1945. Houston, Texas, M. E. Anderson Hospital for Cancer Res.)

HESE. 4210

Winifred Ashby, *Parallelität zwischen dem quantitativen Vorkommen von Kohlensäureanhydrase und den funktionalen Ebenen des Zentralnervensystems*. (Vgl. C. 1944. II. 1186.) Bei Unters. von 7 Arten von Tieren (Mensch, Stier, Hund, Katze, Schwein, Meer-

schweinen, Küken) wird der Geh. an Kohlensäureanhydrase (I) im Gewebe des Gehirns zweimal größer gefunden als im Rückenmark. Es wird gezeigt, daß in der grauen Substanz nicht etwa ein größerer Geh. an I vorliegt. — Es wird die Möglichkeit einer funktionalen Beziehung zwischen I u. den „functional levels“ des Zentralnervensyst. (Bezeichnung nach KRIEG, Functional Neuroanatomy, Philadelphia 1942) diskutiert. (J. biol. Chemistry 152. 235—40. Febr. 1944. Washington, Saint Elisabeths Hosp.) HESSE. 4210

Howard H. Beard, *Bildung eines Kreatin-Kreatininzerstörenden Enzyms durch einen Urin-Schimmelpilz*. Beim Stehenlassen von verd. Urin von Ratten bildete sich auf der Oberfläche ein Schimmelpilz, der ein Enzym lieferte, welches *Kreatin* u. *Kreatinin* zerstört (vgl. auch Arch. Biochemistry 3. [1943.] 181). Bei 4—5maligem Überimpfen ging dieses Enzym allmählich verloren. Beim Züchten auf verschied. Nährböden ergab sich Bldg. des Enzyms auf „Bactoyeast“, so daß angenommen wird, daß Hefe einen für das Wachstum des Schimmelpilzes notwendigen Ergänzungsstoff enthält. — Es gelang nicht, durch Dialyse ein zellfreies Enzympräp. zu erhalten, da das Enzym hierbei zerstört wurde. — Wachstum des Pilzes wurde auf folgenden (in absteigender Reihe geordneten) Substanzen beobachtet: Kreatinin, Kreatin, Glykokoll, Arginin u. Alanin. Kein Wachstum auf: Glykocyamin u. Glykocyamidin. Der auf Tomatensaft oder Brot gewachsene Pilz war gegenüber Kreatin u. Kreatinin unwirksam. (Arch. Biochemistry 5. 293—94. Sept./Dez. 1944. New Orleans, La., L. S. U. Med. Center, Dep. of Biochem.) HESSE. 4210

Frank H. Johnson, Henry Eyring und Walter Kearns, *Eine quantitative Deutung des Synergismus und Antagonismus zwischen verschiedenen Hemmstoffen mit besonderer Berücksichtigung von Sulfanilamid und Urethan*. Es werden 3 Typen von Hemmstoffen unterschieden, solche, die nur mit dem akt. Enzym reagieren, solche, die nur mit dem hitzeinaktivierten Enzym reagieren, u. solche, die mit beiden Enzymformen reagieren. Auf Grund theoret. Betrachtungen werden Formeln entwickelt, welche die Enzymreaktion bei gleichzeitiger Anwesenheit von zwei verschied. Hemmstoffen quantitativ berechnen lassen. Die Ergebnisse werden am Beispiel *Sulfanilamid-Urethan* für das Luminescenzsyst. in *Cypridin*extrakten geprüft u. bestätigt. (Arch. Biochemistry 3. 1—31. Okt./Dez. 1943. Princeton, N. J., Univ., Microb. Labors.) LOCH. 4210

Harold H. Buskirk und R. A. Delor, *Die Verwendung von Mylase P bei der Herstellung von natürlichen Materialien für die mikrobiologische Prüfung auf Pantothenensäure*. *Mylase P* ist ein vom WALLERSTEIN-Labor, New York, geliefertes Enzympräp. zur Best. von *Thiamin*. Es wird von den Vff. zum Freilegen von Pantothenensäure empfohlen, wozu es ebenso geeignet ist wie *Clarase* (STRONG, FEENEY, EARLE, C. 1942. I. 1017). (J. biol. Chemistry 145. 707—08. Okt. 1942.) HESSE. 4210

Poul Astrup und Gunnar Steensholt, *Über den Einfluß von Cyanid auf die Atmung der Hefe*. Nach einem Überblick über die Literatur betreffend Einfl. von KCN auf Zellatmung werden folgende Beobachtungen mitgeteilt. Bäckerhefe wird im WARBURG-App. in 3 ccm Phosphatpuffer (pH 7,28) suspendiert u. die O₂-Aufnahme bei 38° gemessen. Werden statt 3 ccm Phosphatpuffer nur 2 ccm + 1 ccm 0,1 oder 0,01 mol. (auf pH 7,28 neutralisierte) KCN-Lsg. verwendet, so erfolgt in der ersten Zeit eine Verringerung der O₂-Aufnahme, die nach einiger Zeit aber in eine Verstärkung übergeht. Setzt man KCN erst nach einer gewissen Zeit zu, so erfolgt keine Änderung der O₂-Aufnahme gegenüber dem Vers. ohne KCN. In Ggw. von 0,1% Glucose wirkt KCN während der ganzen Versuchsdauer hemmend. — Vff. diskutieren die Erklärungsmöglichkeiten, können aber bei der Vielzahl der Faktoren keine eindeutige Erklärung geben. (Acta physiol. scand. 7. 155—61. 8/4. 1944. Kopenhagen, Univ., Biochem. Inst.) HESSE. 4270

J. O. Lampen, Helen L. Baldwin und W. H. Peterson, *Die Synthese von p-Aminobenzoensäure durch Hefe*. In verschied. Hefen wurde der Geh. an *p-Aminobenzoensäure* (I) mittels *Clostridium acetobutylicum* sowie *Acetobacter suboxydans* bestimmt. Die mit den beiden Organismen erhaltenen Werte stimmen gut überein. Der größte Teil der I kommt in der Hefe in freier lösl. Form vor, wie sie vom Test-Organismus direkt verwertet werden kann. Bei Hydrolyse mit Säure erfolgt Zerstörung. Autolyse der Hefe setzt keine I frei. Durch Behandeln im Autoklaven mit 5N NaOH wird der Wert für I nur wenig über den bei Extraktion mit W. erhaltenen Wert erhöht. — Die in verschied. Hefen erhaltenen Werte liegen zwischen 22 u. 65 γ I je g Trockensubstanz, in Hefeextrakt 80 γ , in einer Trockenhefe 135 γ . — Während des Wachstums der Hefe findet man erhebliche Synth. von I, wobei 20—80fache Erhöhung des Geh. beobachtet wird. Es fanden sich 80% davon in der Nährlsg.; nur eine geringe Menge verblieb in den Hefezellen. (Arch. Biochemistry 7. 277—86. Juni/Aug. 1945. Madison, Univ. of Wisconsin, Coll. of Agricult., Dep. of Biochem.) HESSE. 4270

Wm. M. Govier, *Bereitung von Apozymase aus Bäckerhefe*. Zur Best. von *Co-Enzym I* (I) kann Apozymase verwendet werden, die hergestellt wird durch Mischen von 1,5 Liter

dest. W., 100 g Bäckerhefe u. 25 cm³ CCl₄, 1std. Rühren, Zentrifugieren, Trocknen der Hefe, Wiederspensionieren in 2 Liter dest. W., 3std. Rühren, Zentrifugieren, Trocknen u. Pulverisieren. Die I-Best. muß in N₂-Atmosphäre durchgeführt werden. 100 mg dieses Präp. entwickeln in Ggw. von 20 γ I ca. 200 mm³ CO₂/Stunde. (Science [New York] 100. 156. 18/8. 1944. Winston-Salem, N.C., Bowman Gray School of Med.) FRÜHWALD. 4270

E₃. Mikrobiologie. Bakteriologie. Immunologie.

G. H. Spray und R. M. Lodge, *Die Wirkung von Resorcin und von m-Kresol auf das Wachstum von Bact. lactis aerogenes*. Vff. untersuchten in fl. synthet. Nährmedium den Einfl. von Resorcin (I) u. m-Kresol (II) auf die Latenzperiode, die Wachstumsgeschwindigkeit u. die stationären Populationen von *B. lactis aerogenes*. Beide Substanzen wirken auf die einzelnen Stufen des Zellstoffwechsels in verschied. Weise ein. Bei höheren I- u. II-Konz. beobachtet man vorzugsweise eine unbestimmte Verlängerung der Latenzphase, weniger eine Verminderung der Wachstumsgeschwindigkeit oder der stationären Zellzahl. Die I-Wrkg. kann während der Entw. vollständig durch die Bakterien neutralisiert werden, die von II jedoch nur teilweise. Bei einer II-Konz. von 0,07% u. bestimmten Impfmengen erleiden die Bakterien eine morpholog. Veränderung (Fadenbildung). Es wird die Möglichkeit diskutiert, daß Längenwachstum u. Zellteilung des Bakteriums durch verschied. Faktoren, die durch II beeinflusbar sind, gesteuert wird. (Trans. Faraday Soc. 39. 424—31. Dez. 1943. Oxford, Univ., Physical Chem. Labor.) K. MAIER. 4310

Shoichi Tomota, *Beiträge zur Kenntnis der Argininspaltung durch Salmonella enteritidis Gärtneri und Bac. pyocyaneus*. In eiweißfreiem Medium gezüchtete *Salmonella enteritidis* Gärtneri-Kulturen bildeten in 30 Tagen aus 6 g Ornithin 1,5 g Putrescin (Anfangs-pH 7,0; End-pH 5,2). Bei einem Spaltungsvers. von Arginin mit *Bac. pyocyaneus* (I) wurde neben wenig Harnstoff viel NH₃ gefunden; I besitzt auch nach MnSO₄-Aktivierung nur sehr geringe Arginaseaktivität, Citrullin konnte nicht eindeutig nachgewiesen werden; eine Spaltung von Arginin unter NH₃-Bldg. konnte durch die Verf. nicht ausgeschlossen werden. (Tohoku J. exp. Med. 41. 317—21. 31/12. 1941. Sendai, Tohoku-Univ., Med.-Chem. Inst. [Orig.: deutsch].) GOEBEL. 4320

Rolf Kouliumies, *Über die Wirkung der Metallchloride der zweiten Gruppe des Periodischen Systems auf verschiedene Mikroorganismen*. Es wurde die Wrkg. von BeCl₂, MgCl₂, CaCl₂, SrCl₂, BaCl₂, ZnCl₂, CdCl₂ u. HgCl₂ auf 73 Bakterien- u. 10 Pilzstämmen in Abtötungs- u. Hemmungsvers. untersucht. Als Nährboden diente für Aerobier u. Anaerobier die Schokoladenplatte von McLEOD, für Tuberkelbakterien der Nährboden von LÖWENSTEIN, für Leptospiren der von KORTHOFF u. für Pilze der von SABOURAUD. Bzgl. der Toxizität der Metalle der 2. Gruppe für Bakterien ergab sich etwa folgende Reihe: Ca u. Mg < Sr < Ba < Be < Zn < Cd < Hg. Für BeCl₂ ergab sich, unabhängig vom Testorganismus u. Nährboden, eine auffallende Einförmigkeit der Hemmungswerte, während diese für CdCl₂ extrem schwankten. Die Wrkg. der Metallsalze auf Bakterien war in hohem Maße artabhängig. Pilze zeigten gegenüber den Metallchloriden (I) eine viel größere Resistenz als die Bakterien. Niedrige I-Konz. stimulierten das Wachstum der untersuchten Pilze, wobei CaCl₂ bes. die Entw. von *Aspergillus fumigatus* u. *Mucor corymbifer* u. MgCl₂ sowie SrCl₂ die von *A. fumigatus* förderten. (Acta pathol. microbiol. scand., Suppl. 64. 1—99. 1946. Helsinki, Univ., Sero-bakteriol. Inst.) K. MAIER. 4330

A. T. Fuller, *Antibakterielle Wirkung und chemische Konstitution von langkettigen aliphatischen Basen*. Die antibakterielle Wrkg. von geradkettigen Mono- u. Diaminen, Amidinen, Guanidinen u. quaternären Basen nimmt mit der Verlängerung der Kette bis zu einem Maximum zu, um dann wieder abzusinken. Diese Gesetzmäßigkeit traf nicht für die korrespondierenden Derivv. von Disothioharnstoff zu. Grampositive Organismen waren in der Regel für die strukturellen Unterschiede empfindlicher. — Die Präpp. waren gegen sulfonamidresistente hämolyt. Streptokokken wirksam. (Biochem. J. 36. 548—58. Sept. 1942. Hampstead, Nat. Inst. for Med. Res.) IRRGANG. 4330

Harry Eagle, *Die spirochäticide und trypanocide Wirkung von säuresubstituierten Phenylarsenoxyden als Funktion von p_H und Dissoziationskonstante*. Die antibakterielle Wrkg. von säuresubstituierten Phenylarsenoxyden gegen Spirochäten u. Trypanosomen war stark vom p_H abhängig. Bei Erniedrigung des p_H von 8 auf 6 nahm die antibakterielle Wrkg. in einigen Fällen um 80% zu. Bei anderen Substituenten war diese Abhängigkeit nur in ganz geringem Maße festzustellen. Die Salze der Säuren waren verhältnismäßig wirkungslos. Bei gegebenem p_H war die antibakterielle Wrkg. der freien Säuren von deren Dissoziation u. der Aktivität der freien Ionen abhängig. (J. Pharmacol. exp. Therapeut. 85. 265—82. Nov. 1945. Baltimore, Md., Johns Hopkins Hospital.) IRRGANG. 4330

M. C. Dodd und W. B. Stillman, unter techn. Mitarbeit von Martha Roys und Catherine Crosby, *Die bakteriostatische Wirkung einiger einfacher Furanderivate in vitro*. *Furanderiv.* (*Furfurol*, *Brenzschleimsäure*, *Furfurylalkohol*), welche in 5-Stellung eine NO₂-Gruppe enthalten, zeigten gegen gramnegative u. -positive Keime bakteriostat., bei Anwendung höherer Konz. baktericide Wirkung. In synthet. Nährlsg. waren die Wrkkg. stärker; Vff. vermuten in natürlichen Nährlsgg. eine Substanz, welche die antibakterielle Wrkg. hemmt. Die antibakterielle Wrkg. war in einigen Fällen abhängig von der Größe der Einsaat des Testkeimes. (*J. Pharmacol. exp. Therapeut.* 82. 11—18. Sept. 1944. Norwich, N. Y., Norwich Pharmacol Co.)

IRRGANG. 4330

Karl Dittmer, Glenn Ellis, Herbert McKennis jr. und Vincent du Vigneaud, *Die Wirkung von Aminosäuren auf die durch Thienylalanin hervorgerufene Wachstumshemmung von Mikroorganismen*. Die wachstumshemmende Wrkg. von dl-β-2-Thienylalanin (I) auf *Streptococcus faecalis*, *Lactobacillus arabinosus* 17-5, *Escherichia coli* u. *Saccharomyces cerevisiae* sowie die Gegenwrkg. verschied. natürlicher Aminosäuren bei den beiden letzteren wurden untersucht. — 42,5 γ I in 7 ccm red. das Wachstum von *Sach. cerevisiae* auf 50%, 1,88 γ I in 6 ccm dasjenige von *E. coli*. Phenylalanin (II) hob bei allen 4 Organismen die Toxizität von I auf, u. das Verhältnis I/benötigtes II war bei *S. cerevisiae* u. *E. coli* in weiten Grenzen nahezu konstant (ca. 0,8 bzw. ca. 20, letzteres nur bei höheren Konzentrationen). Andere Aminosäuren waren bei *S. cerevisiae* weit schwächer wirksam (^{1/10}—^{1/30}) in der Aufhebung der Toxizität von I (absteigend): dl-Leucin (III), dl-Isoleucin, dl-Tryptophan (IV), dl-Methionin (V), dl-Valin, dl-Alanin. Bei *E. coli* war Tyrosin noch wirksamer als II u. IV etwas weniger; III, *l*-Histidin-HCl u. V nur ganz schwach. Meistens waren die *l*-Isomeren doppelt so akt. wie die dl-Verbindungen. Bei V dagegen war sogar die dl-Verb. aktiver als *l*-plus d-Form (auch schwach akt.) erwarten ließen. — Kurven, Tabellen. (*J. biol. Chemistry* 164. 761—71. Aug. 1946.)

NECKEL. 4330

F. Vacirca, *Über die antibakterielle Wirkung des Sulfamids in vitro*. Unter verschied. Bedingungen wurde die antibakterielle Wrkg. des *p*-Aminobenzolsulfonamids (I) u. seiner Deriv., sowie eines Deriv. des *p*-Diaminodiphenylsulfons (II) in vitro geprüft, unter Verwendung des synthet. Nährbodens nach SAHYUN, der keinerlei Faktoren enthält, welche antagonistisch gegen die Sulfonamide u. Sulfone gerichtet sind. Es wurde folgende absteigende Wirkungsreihe gefunden: I-Pyridin, I, II-N.N'-Didektrose-Na-Bisulfid, I-Acetaldehyd-Na-Bisulfid, Sulfanilamid-Formaldehyd-Na-Bisulfid. (*Boll. Ist. sieroterap. milanese* 22. 41—47. Febr. 1943. Mailand, Univ., Inst. f. Mikrobiol. Serotherapie. Inst.)

K. MAIER. 4330

D. S. Davies und C. N. Hinshelwood, *Wachstumsadaptation von Bact. lactis aerogenes in Gegenwart von Sulfonamiden*. Steigende Konz. von Sulfanilamid u. Sulfaganin verlängern bei *B. lactis aerogenes* zunehmend die Latenzphase u. vermindern die Wachstumsgeschwindigkeit, wobei letztere jedoch nie den Wert 0 erreichte. Bei einem gewissen Wachstumsstadium kann in Ggw. von Sulfonamid (I) eine raschere Entw. infolge Adaptation der Bakterien einsetzen. Nach 30 Passagen in I-haltigen Medium hatte sich eine Resistenz entwickelt, die weder spezif. auf ein bestimmtes I gerichtet war, noch durch Passagen in n. Medien rückgängig gemacht werden konnte. Die Wachstumsgeschwindigkeit kann die in I-freier Nährlsg. erzielte erreichen. Vff. nehmen die Entw. von Fermenten an, die einen I-Antagonisten bilden. Im Anfangsstadium der Adaptation ist diese für eine Verb. spezif. u. geht leicht wieder verloren. Die nach 1—2 Passagen erzielte Resistenz unterscheidet sich von der später entwickelten. (*Trans. Faraday Soc.* 39. 431—44. Dez. 1943. Oxford, Univ., Physical-Chem. Labor.)

K. MAIER. 4330

T. A. Loomis, Roger S. Hubbard und Erwin Neter, *Die Hemmung der bakteriostatischen Wirkung von Sulfanilamid durch Hefeextrakt*. Die bakteriostat. Wrkg. von Sulfanilamid (I) gegenüber *Streptococcus haemolyticus* u. *Escherichia coli* wird durch Hefe gehemmt. Vff. prüfen gesondert den acetonlösl. (II) u. den acetonunlösl. (III) Anteil der Hefe. II zeigt erheblich größere Anti-I-Wrkg. als eine Lsg. von etwa entsprechendem Geh. an *p*-Aminobenzoesäure, neben der also in II noch ein anderer Faktor vorhanden sein muß. Ähnlich wie II verhält sich III. Bei beiden beseitigt Acetylierung einen Teil der Anti-I-Wrkg., jedoch wird nur bei III durch nachfolgende Säurehydrolyse die das Bakterienwachstum fördernde Wrkg. teilweise wiederhergestellt. Diese beruht offenbar auf zwei verschied. Verb., von denen die eine in Aceton lösl., die andere unlösl. ist. Sie steht in keiner absol. Beziehung zur Anti-I-Wrkg., da beide Eigg. (in Verss. mit *Escherichia coli*) auch getrennt vorgefunden werden. (*Proc. Soc. exp. Biol. Med.* 47. 159—63. Mai 1941. Buffalo, N. Y., Univ. of Buffalo, School of Med. u. Childrens Hospital.)

R. K. MÜLLER. 4330

Clara L. Sesler und L. H. Schmidt, *Die Beeinflussung der Sulfonamidwirkung durch Azochloramid*. (Vgl. C. 1943. I. 1905.) Azochloramid (I) bewirkte bei *Pneumokokken* u.

Escherichia coli eine leichte Erhöhung der Empfindlichkeit gegen Sulfonamide (II), sowohl bei empfindlichen wie bei resistenten Stämmen, wobei es sich aber nicht um einen Verlust bzw. eine Verringerung der nativen Resistenz der Erreger handelte. Die Wrkg. scheint auf einer Verminderung der initialen Population zu liegen. Der Antagonismus zwischen II u. *p*-Aminobenzoesäure wurde durch I nicht beeinflusst. (J. Pharmacol. exp. Therapeut. 86. 344—54. April 1946. Cincinnati, Ohio, Inst. of Med. Res.) IRRGANG. 4330

Annelise Winkler, *Die Aufhebung der Sulfonamidwirkung durch verschiedene Lokalanästhetica*. Die bakteriostat. Wrkg. von *Prontosilalbum* (I) auf hämolysierende Streptokokken wurde im Plattenkulturvers. nachgewiesen. Mit der gleichen Methodik wurde der Antagonismus zwischen I u. den Lokalanästhetica (II), *Novocain* (IV), *Pantocain* (V), *Larocain* (VI), *Alypin* u. *Anäthesin*, die sich von der *p*-Aminobenzoesäure ableiten, gezeigt. Die Kontrollen erfolgten mit dem Chinolinderiv. *Percain* (III). 1 Mol. II hob die Wrkg. von 10—100 Moll. I auf, während III wirkungslos war. Die Unters. des Einfl. der Sulfonamide auf die Phagocytose ergab eine deutliche Steigerung derselben durch *Prontalbin* (VII). IV, V u. VI beeinflussten die Phagocytose nicht. III schädigte als Protoplasmagift die Leukozyten u. damit die Phagocytose. IV, V u. VI vermochten die durch VII-Zusatz bewirkte Phagocytosesteigerung wieder aufzuheben, wobei VI in der Wrkg. IV u. V unterlegen war. Die Aufhebung der durch VII ausgelösten Phagocytoseerhöhung mittels III ist wesensverschied. von der durch IV, V oder VI bewirkten, da das Chinolinderiv. III eine Leukozytenschädigung hervorruft. (Zbl. Bakteriöl., Parasitenkunde Infektionskrankh. Abt. I, Orig. 151. 106—13. 28/1. 1944. Göttingen, Univ., Hygiene-Inst.)

K. MAIER. 4330

Kai Schmith, *Über die Wirkung von p-[Aminomethyl]-benzolsulfonamid („Marfanil“)*. Ein Chemotherapeuticum mit wesentlich neuem Wirkungsmechanismus. Die obengenannte Verb. (I) unterscheidet sich von allen anderen Sulfonamiden darin, daß die zur $-SO_2NH_2$ -Gruppe paraständige NH_2 -Gruppe indirekt durch eine CH_2 -Gruppe mit dem Kern verbunden ist. Eigg.: 1. I wird durch *p*-Aminobenzoesäure (II), *p*-Aminomethylbenzoesäure, Vitamin B₁ oder Nicotinsäureamid nicht gehemmt. 2. Im Gegensatz zu Sulfapyridin (III) u. -thiazol (IV) wirkt es daher gegenüber n.-empfindlichen u. künstlich resistent gemachten, vermehrt II-bildenden Pneumokokken mit gleicher Intensität. 3. Im Gegensatz zu der verzögerten Wrkg. von III („lag“-Phänomen) tritt die I-Wrkg. unmittelbar ein. 4. Im Gegensatz zu IV bleibt die I-Wrkg. durch die Größe der Bakterienkolonie unbeeinflusst. 5. Gegenüber Tuberkelbacillen ist I wirkungslos. (Acta pathol. microbiol. scand. 20. 563 bis 572. 1943.)

C. O. LAUBSCHAT. 4330

L. J. Tepley, A. E. Axelrod und C. A. Elvehjem, *Die Bakteriostase von Sulfapyridin gegen Lactobacillus arabinosus und deren Entthemmung*. Sulfapyridin (I), Sulfaguanidin (II) u. Sulfasuzidin (III) hemmen das Wachstum von *Lactobacillus arabinosus*, wobei I die stärkste Hemmung zeigte. Die antibakterielle Wrkg. von I, II u. III wurde durch *p*-Aminobenzoesäure (IV) oder hohe Dosen von Nicotinsäure aufgehoben. Stark enthemmende Wrkg. hatte auch Leberextrakt, u. zwar waren die des Ausgangsmaterials; Alkalibehandlung, Ca-Fällung verringerte die Wrkg. etwas; Säurebehandlung zerstörte sie. Das enthemmende Prinzip der Leber ist adsorbierbar an Norit, fällbar mit Kalk, unlösl. in Butanol. — Dieser von IV unterschiedliche, säurelabile Entthemmungsstoff der Leber, der auch in Extrakten aus Gras festgestellt wurde, gleicht in einigen Eigg. Folsäure-Zubereitungen. (J. Pharmacol. exp. Therapeut. 77. 207—13. März 1943. Madison, Wis., Univ., Coll. of Agric.)

IRRGANG. 4330

N. W. Pinschmidt und Barnett Levy, *Eine einfache Methode zur Feststellung antibiotischer von Schimmelpilzen produzierter Substanzen*. Ein kleines Stück Oberflächenmycel des zu untersuchenden Pilzes wird in Röhren gebracht, die mit *Staphylococcus aureus* bzw. *Eberthella typhosa* angeimpfte Nährlg. enthalten. Bei Zimmertemp. wird 10 Tage bebrütet u. tägl. die Trübung gemessen. (J. Pharmacol. exp. Therapeut. 82. 19 bis 22. Sept. 1944. Richmond, Med. Coll. of Virginia, Dep. of Pharmacol. and Bacteriol.)

IRRGANG. 4340

Richard Jahiel, Ethel Guberman und Rafael Kazdan, *Der Einfluß radioaktiver Substanzen auf die Wachstumsgeschwindigkeit und die Penicillinproduktion*. Sehr kleine Mengen von Radon regen das Wachstum von *Penicillium notatum* an. Bei einer Bestrahlung mit 7 mC war die optimale Penicillinausbeute 2—3 Tage früher erreicht als in den nichtbestrahlten Kontrollen. Die Aktivität des Penicillins wurde mit einer *Staphylococcus aureus*-Kultur geprüft. (Science [New York] 100. 298. 29/9. 1944. Canadian Radium and Uranium Corporation.)

LOCH. 4340

Knud Riewerts Eriksen, *Untersuchungen über die Wirkung von Penicillin auf einige stäbchenförmige, penicillinasebildende Bakterien*. Die direkte mkr. Unters. der Wrkg. von

Penicillin (I) auf einen sehr empfindlichen *B. anthracis*- u. einen wenig empfindlichen *B. paracoli*-Stamm zeigte, daß in beiden Fällen stark hemmende I-Konz. Lyse ohne vorhergehendes Wachstum oder Anschwellen hervorrufen, während bei niedrigen I-Konz. zunächst primäres Wachstum u. Anschwellung, wie bei Staphylokokken u. Pneumokokken, stattfindet. In allen Fällen waren nach der Lyse unveränderte Bakterien, „Persisters“, zu beobachten. Selbst sehr I-empfindliche Bakterien können Penicillinase bilden. In solchen Fällen hängt die I-Wrkg. sehr stark von der Menge des Impfmaterials ab. (Acta pathol. microbiol. scand. 23. 489—97. 1946. Copenhagen, Univ., Inst. of General Pathol.) K. MAIER. 4340

Knud Riewerts Eriksen, *Untersuchungen über induzierte Penicillinresistenz bei einem Pneumococcus-Typ I*. Ein *Pneumococcus*-Stamm vom Typ I wurde durch Züchtung in Penicillin(I)-haltiger Kulturlsg. 50fach resistenter u. war nach wenigen Mäusepassagen hochvirulent. Bei Mäusen, die mit einem 20fach I-resistenteren Stamm infiziert worden waren, lag die therapeut. Dosis 8mal höher als beim n. *Pneumococcus*. Die Infizierung mit dem I-resistenten Stamm erfolgte etwas langsamer als mit dem n. Erreger. Die *Sulfathiazol*(II)-Empfindlichkeit des I-resistenten Stammes blieb in vitro unverändert, während sie in vivo etwas größer als die des Ausgangsstammes war. (Acta pathol. microbiol. scand. 22. 398—405. 1945. Kopenhagen, Univ., Inst. of General Pathol.) K. MAIER. 4340

Knud Riewerts Eriksen, *Induzierte Penicillinresistenz bei Pneumokokken und Streptokokken*. (Vgl. vorst. Ref.) Von 10 Pneumokokkenstämmen, die 2 Mon. lang täglich in Penicillin(I)-haltiger Serumbouillon übertragen wurden, erreichten 8 eine 5 bis 60—80fach höhere Resistenz, während 2 keine Resistenz entwickelten. Fast alle resistenten Stämme waren nach wenigen Mäusepassagen voll virulent. Ein Stamm zeigte bei einer mittleren Resistenz erhöhte Virulenz u. in einem Fall ging diese vollständig verloren, stieg aber im Verlauf zahlreicher Mäusepassagen allmählich wieder an, wobei die Resistenz auf etwa die Hälfte absank. In den übrigen Fällen blieb die Resistenz trotz häufiger Passagen u. Subkulturen in I-freier Serumbouillon konstant. Die Typenspezifität blieb von der Resistenzveränderung unbeeinflusst. Bei 6 Stämmen von *Strept. haemolyticus* erfolgte innerhalb 4 Wochen eine 100—400fache Resistenzzunahme, wobei Virulenz u. die Fähigkeit, auf Blutagar Hämolyse hervorzurufen, vollständig verloren ging. Die Resistenz war nach 3 Wochen langer täglicher Überimpfung in I-freie Serumbouillon unverändert. (Acta pathol. microbiol. scand. 23. 498—511. 1946. Kopenhagen, Univ., Inst. of General Pathol.) K. MAIER. 4340

Knud Riewerts Eriksen, *Einige Untersuchungen über die lytische Wirkung von Penicillin auf Staphylokokken und Pneumokokken*. Die Wrkg. von Penicillin (I) wurde auf Agar direkt mkr. untersucht. In Konz. von $\frac{1}{16}$ — $\frac{1}{64}$ E./cm³ entfaltet I auf Staphylokokken u. Pneumokokken eine starke lyt. Wrkg., wobei vor der Lyse prim. Wachstum, begleitet von der Entw. stark angeschwollener Bakterienformen, einsetzt. In hohen I-Konz. von 1 — $\frac{1}{2}$ E./cm³ erleiden Pneumokokken ohne vorher erfolgendes Wachstum Lyse. Bei etwas schwächeren Konz. beobachtet man anfänglich ein Anschwellen der Zellen. Bei Staphylokokken erfolgt ohne Wachstum kein Anschwellen u. keine Lyse. In hohen I-Konz. (1 — $\frac{1}{2}$ E./cm³) erfahren sie meist selbst nach 24std. Bebrütung keine Veränderung. (Acta pathol. microbiol. scand. 23. 221—28. 1946. Kopenhagen, Univ., Inst. of General Pathol.) K. MAIER. 4340

Knud Riewerts Eriksen, *Untersuchungen über induzierte Penicillinresistenz bei Staphylokokken*. 12 Stämme von *St. aureus* wurden durch 4 Wochen lange Züchtung (tägliche Subkulturen in Penicillin (I)-haltiger Nährslg. gegenüber I 500fach resistenter. Probeausstriche auf Agar ließen mit steigender I-Festigkeit die Bldg. einer wachsenden Anzahl Varianten von kleinen Kolonien erkennen. Nach Überimpfung in I-freie Bouillon ging die Resistenz rasch verloren u. die kleinen Kolonien verschwanden. Ein Stamm wurde durch 2 Mon. lange Züchtung in Bouillon mit 10 E. I/cm³ dauernd I-resistent. Das Wachstum desselben erfuhr durch nichthemmende I-Konz. eine Stimulierung. Eine „I-resistente“ Staphylokokkenkultur besteht meist aus einer Mischung von Varianten, die kleine Kolonien bilden, u. Zellen n. Empfindlichkeit. Bei Züchtung in I-freier Nährslg. werden die langsamer wachsenden resistenten Keime durch die n. sich vermehrenden I-empfindlichen allmählich eliminiert. (Acta pathol. microbiol. scand. 23. 284—92. 1946. Kopenhagen, Univ. Inst. of General Pathol.) K. MAIER. 4340

Werner Schuler, *Die Wirkung von „Penicillin“ auf den Staphylokokkengaswechsel im Vergleich zur Wirkung anderer antibakterieller Stoffe*. Gaswechselunterss. (Atmung, aerobe CO₂-Bldg.) an wachsenden u. ruhenden Staphylokokken (*St. aureus*) zeigten, daß Penicillin (I) Atmung u. CO₂-Bldg. bei ersteren hemmt, wobei die I-Wrkg., auch bei hoher Konz., erst nach einer Latenzzeit von ca. 1 Std. einsetzt. Geringe I-Konz. bewirken nach Ablauf

der Latenzperiode Verminderung der Proliferationsgeschwindigkeit (partieller Keimtod oder Zellteilungshemmung), stärkere Keimtod nach kurzer Proliferationshemmung, starke nach der Latenzzeit sofort Einsetzen des Absterbeprozesses der Keime. Die I-Wrkg. bei wachsenden Erregern ist demnach baktericider Natur u. an den Proliferationszustand gebunden. Die I-Wrkg. wurde durch zahlreiche Verbb., z. B. p-Aminobenzoesäure (II), nicht gehemmt. Die Atmung ruhender Keime wird durch stärkste I-Konz. nicht beeinflusst. Sie unterscheidet sich von der Sulfonamidwrkg. dadurch, daß die Sulfonamide (III) nur in den Prozeß der Zellteilung eingreifen u. ihn bestenfalls verhindern, jedoch im allg. nicht keimtötend wirken, u. durch II gehemmt werden. Zum Unterschied von I wirken die Desinfizienten (IV), z. B. *Rivanol*, ohne Latenzzeit u. auch bei ruhenden Staphylokokken rasch baktericid. Der durch I-Wrkg. betroffene Primärvorgang ist anscheinend von wesentlich anderem Charakter als die bei der Einw. von III u. IV betroffenen Vorgänge. (Schweiz. med. Wschr. 75. 34—39. 13/1. 1945. Ciba, Wiss. Labor.)

K. MAIER. 4340

Agnete Lundsteen. *In vitro*-Empfindlichkeit von Meningokokken gegenüber Penicillin und Sulfathiazol. Vergleichende Untersuchungen an 26 Meningokokken- u. 34 Gonokokkenstämmen ergaben hinsichtlich der Penicillin (I)-Empfindlichkeit der beiden Bakterienarten einen beträchtlichen Unterschied. Die Gonokokkenstämmen waren wesentlich I-empfindlicher als die Meningokokken. Die Sulfathiazol (II)-Empfindlichkeit der 26 Meningokokkenstämmen, bestimmt nach dem Zylindertest, hing in vitro von der Größe der Einsaat u. von der verwendeten Ascitesfl. ab. Keiner der Stämme war vollkommen II-resistent; 9 zeigten geringe, 17 beträchtliche II-Empfindlichkeit. Chemoresistente Stämme scheinen nicht häufig zu sein. (Acta pathol. microbiol. scand. 23. 372—78. 1946. Kopenhagen, Univ., Inst. of General Pathol.)

K. MAIER. 4540

Agnete Lundsteen und Fritz Reymann. *Untersuchungen über die in vitro*-Empfindlichkeit von Gonokokken gegenüber Penicillin und Sulfathiazol. Mittels des Zylindertests wurde in vitro die Penicillin (I)-Empfindlichkeit von 102 willkürlich ausgewählten Gonokokkenstämmen bestimmt, ferner vergleichend bei 34 Stämmen die Empfindlichkeit gegenüber I u. Sulfathiazol. (Acta pathol. microbiol. scand. 23. 379—83. 1946. Kopenhagen, Univ., Inst. of General Pathol., u. State Serum Inst.)

K. MAIER. 4340

Richard Donovick, Geoffrey Rake und Josef Fried, *Der Einfluß einiger Substanzen auf die antibiotische Aktivität von Streptomycin in vitro.* Die Inaktivierung von Streptomycin (I) durch Carbonylreagenzien (II) beruht auf Ggw. einer Keto- oder Aldehydgruppe in der Kohlenhydratalkyl des I-Moleküls. Die Absorptionsspektren von I-Thiosemicarbazon ($\lambda_{\max} = 270 \text{ m}\mu$, W.) u. I-Phenylhydrazon zeigen große Ähnlichkeit mit den entsprechenden Inosose-Derivaten. Über 90%ig. Inaktivierung von I erfolgt bei Raumtemperatur, wenn 1 γ I mit 0,2—0,3 γ II vermischt werden. Bis zu 98% Inaktivierung der I-Aktivität ist im biol. Test mit *Klebsiella pneumoniae* ohne Störung durch die bakteriostat. Eig. von I nachweisbar. (J. biol. Chemistry 164. 173—81. Juli 1946. New Brunswick, Squibb Inst. for Med. Res., Div. of Microbiol. and Div. of Organ. Chem.)

K. MAIER. 4340

Th. M. Vogelsang und Johs. Bøe, *Die Streptomycinempfindlichkeit von Salmonella und Shigella in vitro.* Die Empfindlichkeit von 32 *Salmonella*- u. 8 *Shigella*-Stämmen gegenüber Streptomycin (I) wurde auf Agar (Fleischbouillon, NaCl, Pepton, Agar) u. in Bouillon (do., ohne Agar) untersucht. Auf erstem zeigten die meisten Stämme bei 50 E. I/cm³ schwaches Wachstum, während die Hemmung in Bouillon etwas deutlicher ausgeprägt war. Einige der Bouillonkulturen, die nach 24std. Bebrütung noch klar waren, zeigten nach weiterer Incubation Wachstum. Dies deutet eher auf eine bakteriostat. wie eine baktericide Wrkg. hin. (Acta pathol. microbiol. scand. 23. 457—63. 1946. Bergen/Norwegen, Gade's Inst., Dep. of Bacteriol.)

K. MAIER. 4340

J. C. Lewis, Keene P. Dimick und I. C. Feustel, *Die Herstellung von Tyrothricin in Bacillus brevis-Kulturen.* Tyrothricin(I)-Ausbeuten von über 2 g/Liter Nährlsg. wurden durch Züchtung von *B. brevis* (Stamm BG.) in niedriger Schicht (11 mm) nach 10 oder 16 tägiger Bebrütung bei ca. 35° erzielt. Komplexe N-Quellen, wie Bactotrypton (II), Caseinsäurehydrolysat, Cornsteep liquor, trypt. verdautes Sojamehl, Preßsaftkonzentrate aus Spargelabfällen, erwiesen sich als sehr geeignet, während einfachere N-Verbb., wie Glutaminsäure, Asparagin, (NH₄)₂SO₄ + Citronensäure oder Äpfelsäure, in Ggw. von 0,2% II weniger günstig waren. Maximale Ausbeuten erforderten ca. 3—5% einer vergärbaren C-Verb., wie Glucose, Mannit, Glycerin; Fructose, Rohrzucker, Lactose u. Maltose waren viel weniger wirksam. Ferner war für optimale I-Bldg. Ca (mindestens 5 mg-%), Mg u. Mn (0,05—0,2 mg-%) notwendig. Geeignet behandelte Spargelkonzentrate lieferten ohne Zusatz von Zucker u. anorgan. Elementen ein ausreichendes Nährmedium. *Feronal* (0,2 bis 0,4%) steigerte als zusätzliche N-Quelle (1,5% Trypton) die I-Bldg. auf mehr als

3 g/Liter. Die Best. von I, welches ein Gemisch von Tyrocidin u. Gramacidin darstellt, durch die hämolyt. Wrkg. auf Rattenerythrocyten erwies sich als brauchbare Methode. (Ind. Engng. Chem., ind. Edit. 37. 996—1004. Okt. 1945. Albany, Calif., U. S. Dep. of Agric., Western Reg. Res. Labor.) K. MAIER. 4340

Robert Rustigian und C. A. Stuart, Die Zersetzung von Harnstoff durch *Proteus*. Als Testmedium für die Best. der Proteusarten wird eine Lsg. von 2% Harnstoff, 0,01% Hefeextrakt u. $1/15$ -mol. $\text{Na}_2\text{HPO}_4\text{-NaH}_2\text{PO}_4$ -Puffer nach SØRENSEN in dest. W. (pH 6,8) verwendet, die durch ein BERKELEY-Filter sterilisiert ist. Von 160 untersuchten Proteusstämmen greifen nur *Proteus hydrophilus*, *ichthyosmius* u. *bombycis* Harnstoff nicht an (ihre Zugehörigkeit zur Gattung *Proteus* wird bezweifelt), *Proteus morganii* nur langsam. (Proc. Soc. exp. Biol. Med. 47, 108—12. Mai 1941. Providence, R. I., Brown Univ., Dep. of Biol.) R. K. MÜLLER. 4350

G. A. LePage und W. W. Umbreit, Phosphorylierte Kohlenhydrate in autotrophen Bakterien. Der Gesamt-P von *Thiobacillus thiooxydans* verteilt sich auf 18,7% säureunlös., 12,3% anorgan. u. 69% säurelös. P. Von den säurelös. P-Verbb. waren 21,1% Adenosintriphosphat, 28,9% Glucose-6-phosphat, 27% Coenzym I, je 8,7% Glucose-1-phosphat u. Fructose-6-phosphat, 2,1% Phosphoglycerinsäure u. 0,2% Hexosediphosphat. (J. biol. Chemistry 147. 263—71. Febr. 1943. Madison, Wis., Univ., Dep. of Agric. Bacteriol.) IRRGANG. 4350

J. O. Lampen und W. H. Peterson, Die Bestimmung von *p*-Aminobenzoesäure durch Kulturversuche mit *Clostridium acetobutylicum*. 0,3—1,5 mg/10 ml *p*-Aminobenzoesäure (I) können durch Kulturvers. von *Clostridium acetobutylicum* (Stamm S 9) u. photoelektr. Vgl. der Trübung der Kulturrg. mit der einer Standardlg. auf $\pm 10\%$ bestimmt werden. I liegt in Leber u. oft auch in wasserlös. Materialien in gebundener Form vor u. kann durch alkal. Hydrolyse mit 5nNaOH unter Druck fast quantitativ in Freiheit gesetzt werden. Die Möglichkeit der Neubldg. von I unter diesen Bedingungen, etwa aus Tyrosin oder Tryptophan, wurde weitgehend ausgeschlossen. Saure Hydrolyse zerstört I schnell. (J. biol. Chemistry 153. 193—202. April 1944. Madison, Univ. of Wisconsin, Coll. of Agric., Dep. of Biochem.) K. FABER. 4360

Hubert S. Loring und John G. Pierce, Pyrimidin-Nucleoside und Nucleotide als Wachstumsfaktoren für mutierte Stämme von *Neurospora*. Zwei künstlich durch Einw. von RÖNTGEN- bzw. UV-Strahlen erhaltene Mutationen von *Neurospora* (Nr. 1298 u. H 263), die auf einem Nährboden aus einfachen Salzen, Zucker u. Biotin nicht wachsen, bilden n. Mycelien bei Zugabe von Uridin, Cytidin, Uridylsäure oder Cytidylsäure in Mengen von 0,75—1,2 mg/ml. 10- bis 60 mal weniger wirksam sind Uracil u. Orötsäure. Cytosin u. Thymin sind bei Stamm 1298 wirkungslos, haben aber bei H 263 eine wachstumsfördernde Wirkung. Aus Kreuzungsvers. von 1298 u. H 263 mit n. Rassen von *Neurospora*, aus der Heterocaryonbildg. beim Verschmelzen u. aus den Unterschieden in der Verwertung der freien Pyrimidine folgt, daß die Synth. von Pyrimidinkörpern in derartigen Mikroorganismen über verschied. Stufen verläuft, von denen jede durch ein besonderes Gen gesteuert wird. (J. biol. Chemistry 153. 61—69. April 1944. Calif., Stanford Univ.) K. FABER. 4380

A. H. Doermann, Eine Lysin-bedürftige Mutante von *Neurospora* und ihre Hemmung durch Arginin. Der Stamm Nr. 4545 von *Neurospora crassa* unterscheidet sich von n. Individuen durch ein einziges, im 1. Chromosom lokalisiertes Gen. Für n. Wachstum benötigt der Stamm Nr. 4545 Lysin (I) als Zusatz zu dem hauptsächlich aus anorgan. Salzen bestehenden, dem wilden Typ genügenden Nährmedium. Nur die natürliche *l*-Komponente des I ist verwertbar. Argininzusatz im mol. Verhältnis 1 : 1 zum I red. das Wachstum auf die Hälfte der Norm; Verdoppelung dieses Verhältnisses führt zu völligem Wachstumsstillstand. Nur *l*-Arginin zeigt diese Inhibitorwrkg., u. nur die I-bedürftige Mutante von *Neurospora* wird gehemmt, während der wilde Typ selbst bei hohen Arginkonz. gedeiht. (Arch. Biochemistry 5. 373—84. Sept./Dez. 1944. California, Stanford Univ., School of Biol. Sciences.) HANSON. 4380

J. L. Stokes, J. W. Foster und C. R. Woodward jr., Synthese von Pyridoxin durch eine „pyridoxinfreie“ Röntgenstrahlen-Mutante von *Neurospora sitophila*. BEADLE u. TATUM (Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. 27. [1941.] 499) erhielten Röntgenstrahlenmutanten von *Neurospora*, die nicht instande waren, Pyridoxin (I) oder die Thiazolkomponente von Thiamin, oder *p*-Aminobenzoesäure zu synthetisieren, während die entsprechenden n. Stämme diese Fähigkeit hatten. Diese Änderung im physiol. Verh. hing mit der Mutation eines Gens zusammen. Vff. fanden jedoch, daß auch die betreffende Röntgenmutante zur Synth. von I fähig ist, wenn die günstigsten Bedingungen für die Nährlg. genau eingehalten werden. *Neurospora sitophila* wuchs n. ohne Zusatz von I in einem Nährmedium,

das durch Na-Acetatpuffer auf ein pH von 5,8 oder höher gebracht war u. als N-Quelle NH_4 -Salze enthielt. Dann fand Synth. von I statt. (Arch. Biochemistry 2. 235—45. 1943. Rahway, N. J., Merck u. Co., Inc.)
ERLEBEN. 4380

David Gottlieb. Die Ausnutzung von Aminosäuren als Kohlenstoffquelle durch Pilze. *Penicillium roquefortii* u. *Fusarium oxysporum* Var. *lycopersici* wurden in anorgan. Nährlösung mit einer Aminosäure als einziger C-Quelle gezüchtet. 21 Aminosäuren wurden geprüft, davon konnten die Pilze 17 verwenden. Bei Zusatz von Norleucin oder Lysin wurde nur geringes Wachstum erzielt; durch Cystein u. Methionin konnte keine Mycelvermehrung erreicht werden, ebensowenig mit Kreatinin. Doch waren die genannten Verbb. nicht giftig für die Pilze, denn nachfolgender Zusatz von Glucose bewirkte starkes Wachstum. Glucosamin bildete eine ausgezeichnete C-Quelle, mit Nucleinsäure erfolgte nur mäßiges Wachstum. Die Rk. der Aminosäure-Nährsgg. (Anfangs- pH meist 6,0) wurde während der Verss. alkalisch. *F. oxysporum* wuchs auch gut mit Glycin, Valin, Asparaginsäure, Arginin oder Glucosamin als einziger N_2 - und C-Quelle, während *P. roquefortii* unter diesen Bedingungen nur mit den 3 letztgenannten Stoffen gedieh. (Arch. Biochemistry 9. 341—51. Jan./März 1946. Newark, Univ. of Delaware, Dep. of Plant Pathol.)
ERLEBEN. 4380

William J. Robbins und Roberta Ma. Vitaminmangel-Erscheinungen bei zwölf Pilzarten. Von den 12 untersuchten Pilzarten waren drei (*Claviceps purpurea*, *Sclerotiana sp.* u. *Stereum murrayii*) unempfindlich gegen das Fehlen von Thiamin, Pyridoxin, Biotin im Nährmedium. Sie wuchsen jedoch besser mit zusätzlichem Malzextrakt; das deutet auf einen Bedarf an anderen Wachstumsfaktoren. — Die übrigen 9 Pilzarten zeigten mehr oder weniger starke Wachstumshemmung beim Fehlen von Thiamin, für 3 war Pyridoxin, für 2 Biotin ein unentbehrlicher Faktor. So war bei 5 die Wachstumshemmung in einem Medium aus Mineralsalzen, Zucker u. Asparagin ganz oder fast vollständig. Die anderen 4 Arten, (*Endoconidiophora paradoxa*, *Polyporus versicolor*, *Schizophyllum commune* u. *Pholiota adiposa*), denen nur Thiamin ganz oder teilweise fehlte, wuchsen bei Malzzusatz viel besser als bei Vitaminzusatz, so wurden z. B. nur im malzhaltigen Medium Sporangien usw. gebildet. — Da aus früheren Arbeiten (ROBBINS u. MA, Bull. Torrey Botan. Club 69. [1942.] 184) bekannt ist, daß ein Pilz die Vitamine synthetisiert, die keine unentbehrlichen Zusatzfaktoren für ihn bedeuten, muß man auch in den obigen Fällen annehmen, daß die 3 Vitamine teilweise aus den Stoffen der Nährsg. gebildet werden. (Arch. Biochemistry 1. 219—29. 1943. New York, Botan. Garten, Bronx Park, Columbia Univ., Dep. of Botany.)
ERLEBEN. 4380

Karl Reinhardt. Der Stoffwechsel heterotropher Flagellaten. 1. Mitt. Kritische Besprechung der bisherigen Literatur. Übersicht über die Entw. der Ernährungsphysiologie der Flagellaten. Die Methodik der eigenen Arbeitsverf. wird geschildert. (Arch. Mikrobiol. 13. 301—28. 1943. Prag, Deutsche Karls-Univ., Pflanzenphysiol. Inst.) K. MAIER. 4380

Karl Reinhardt. Der Stoffwechsel heterotropher Flagellaten. 2. Mitt. Über die Beeinflussung der C- und N-Assimilierung durch einige Faktoren, insbesondere durch Wirkstoffe. Vf. gibt eine Zusammenfassung des bekannten Materials über das Wirkstoffbedürfnis (Pseudowachstumsfaktoren: Stoffe anorgan. Natur; Wachstumsfaktoren: Stoffe mit Vitamincharakter; Wuchsstoffe: Stoffe mit Hormoncharakter), heterotropher Flagellaten, ergänzt durch eigene Befunde. Die Beeinflussung des physiol. Zustands u. des Ernteertrags durch die H-Ionenkonz. wird diskutiert. Ferner werden Verss. über den Einfl. der Rk. auf die Auswertbarkeit verschied. Nährstoffquellen u. die Beeinflussung der Trockensubstanzbildung durch die Konz. der C-Quellen, sowie Verss. zur quant. Ermittlung der zur Ernährung erforderlichen anorgan. Elemente beschrieben. (Arch. Mikrobiol. 13. 329—51. 1943. Prag, Deutsche Karls-Univ., Pflanzenphysiol. Inst.) K. MAIER. 4380

E₄ Pflanzenchemie. Pflanzenphysiologie. Pflanzenpathologie.

Gabriel Bertrand und Lazare Silberstein. Über die Verteilung des Bors im Samenkorn. Das Bor ist nicht gleichmäßig in allen Teilen des Samenkorns verbreitet. Untersucht wurden u. a. Kakao, Saubohne, Tonkabohne, Robkastanie, Paranaß, Mondraute. Außer bei der Robkastanie scheint das Samenhäutchen größere Mengen Bor zu enthalten als der Kern. In den pflanzlichen Organen findet sich das Bor hauptsächlich in den jüngsten, wachsenden Teilen u. bes. in den Samen. Das Bor wurde mikrocolorimetr. bestimmt. (Ann. Inst. Pasteur 71. 440—444. Nov./Dez. 1945.)
CARLS. 4410

Gabriel Bertrand und Lazare Silberstein. Das Bor im Weizenkorn, Mehl und Brot. Die Körner wurden in eine mit einer Glasplatte bedeckte Porzellanküvette zwischen zwei feuchte Filtrierpapierschichten gelegt. Am folgenden Tage waren die Keime durch Absorption von Feuchtigkeit genügend gequollen, um sie zerlegen zu können. Auf diese Weise

wurden 100 Keime mit einem Trockengewicht von 0,380 g, entsprechend 2,34 g trockenen Körnern, präpariert. Die Borverteilung in den Monocotyledonen ist ähnlich wie in den Dicotyledonensamen. Die Schutzhülle des Embryos enthält etwas mehr Bor als die Kleie. Der Keim enthält das meiste Bor. Vom Zentrum zur Peripherie des Albumen nimmt der Borgehalt zu. Frisches Mehl enthält bei 71% (Ausmahlung) 7,5 mg B/kg, bei 85% 9 mg B/kg. Im Brot aus Mehl von 71% wurden ungefähr 5,7 mg B/kg, bei 85% ungefähr 6,3 mg B/kg, aus Gesamtmehl ungefähr 6,6 mg B/kg gefunden. Hierbei wurden die durch W., Hefe u. Salze eingebrachten, zu vernachlässigenden Borspuren nicht berücksichtigt. (Ann. Inst. Pasteur 71. 445—448. Nov./Dez. 1945.) CARLS. 4410

A. Earl Vivino und L. S. Palmer, *Chemische Zusammensetzung und Nährwert des von den Bienen gesammelten Pollens*. Vff. untersuchten die chem. Zus. von Pollen, den Bienen von Obstblüten, Klee, Asten u. a. von April bis September sammelten. Verglichen mit pflanzlichen Nahrungsmitteln zeigte Pollen günstige Zus. in bezug auf Ca, P, Mg, Fe; bes. hoch war der Geh. an Cu. *Pantothensäure*, *Nicotinsäure*, *Thiamin*, *Riboflavin*, *Ascorbinsäure* waren reichlich, *Vitamin D* u. E wenig, K u. A gar nicht vorhanden. Die von Vff. gesammelten Pollen enthielten keine *Anthocyane* u. *Chlorophylle*, aber viel *Carotinoide* u. *Flavone*. Der mittlere Proteingeh. entsprach mindestens dem der Hülsenfrüchte. Mit frischem Pollen als einziger Nahrung nahmen Ratten während 29—54 Tagen an Gewicht zu (ca. 2,6 g täglich). Wurden dagegen mit Ae. extrahierte Pollen als einzige Eiweißquelle bei sonst vollständiger Nahrung an Ratten gegeben, so zeigte sich ein Mangel an gewissen unentbehrlichen Aminosäuren (*Tryptophan*, *Methionin* oder *Cystin*). (Arch. Biochemistry 4. 129—36. 1944. St. Paul, Univ. of Minnesota, Div. of Agric. and Biochem.) ERXLIEBEN. 4420

L. Zechmeister und A. Sandoval, *Vorkommen und Bestimmung von Phytofluen in Pflanzen*. (Vgl. Science 100. [1944.] 317 u. C. 1947. 1282.) *Phytofluen* (I), ein in PAe. lösl., farbloses Polyen mit Isoprenstruktur (Mol.-Gew. ca. 500) wurde in vielen, verschied. Pflanzen nachgewiesen. Es fand sich vor allem in Organen, die kein *Chlorophyll*, aber *Carotinoide* bildeten. Von anderen Polyenen ließ es sich durch sein charakterist. Spekt. (Maxima bei 367, 348, 331 μ in PAe.) unterscheiden. — Zur Anreicherung wurde das gemahlene Material (gegebenenfalls nach Behandlung mit Methanol) mit Methanol-PAe. (1:1) 3mal ausgeschüttelt; der PAe.-Extrakt nach Trocknen mit 20% KOH-Methanol behandelt, danach mit W. alkalifrei gewaschen u. im Vakuum unter CO₂ konzentriert. Die Lsg. wurde über Ca(OH)₂ + Al₂O₃ (4:1) chromatographiert, das Chromatogramm mit PAe. entwickelt, bis sich eine im UV-Licht stark grüngrau fluoreszierende Zone gebildet hatte. Daraus wurde I mit A. extrahiert. (Arch. Biochemistry 8. 425—30. 1945. Pasadena, California Inst. of Technol., Gates and Crellin Labor. of Chemistry.) ERXLIEBEN. 4420

W. L. Brown, *Der Tryptophan- und Tyrosingehalt in Erdnußproteinen*. Nach Isolierung der Proteine aus Erdnüssen, *Arachin* (I) u. *Conarachin* (II), wurde ihr Tryptophan (III)- u. Tyrosin (IV)-Geh. bestimmt. Hierbei zeigte sich, daß die Glyoxylsäuremeth. für III durch Verunreinigungen der benötigten H₂SO₄ durch Spuren (0,0001%) von Nitraten u. Nitriten unzuverlässig wurde. Nach Dest. der H₂SO₄ im App. zur Gewinnung von Leitfähigkeitswasser ergab die Meth. zufriedenstellende Werte. Vff. fand danach für I 0,68% III u. 5,68% IV u. für II 0,91% III bzw. 2,36% IV. (J. biol. Chemistry 154. 57—62. Juni 1944. Georgia Agric. Exp. Station, Dep. of Chem.) E. BECKER. 4420

J. W. Porter und F. P. Zscheile, *Die Carotine in Arten und Stämmen von Lycopersicon*. Hunderte von Tomatenfrüchten verschied. Arten u. Variationen wurden chromatograph. auf ihren Carotingeh. untersucht. Die wichtigsten Carotine wurden isoliert (Mg-O-Super Cel-Kolonnen) u. durch ihre Spektren charakterisiert. *Lycopin* (I) war in allen roten Tomaten, jedoch in stark schwankender Konz., enthalten. Der Geh. an *Neolycopin A* war abhängig vom I-Gehalt. γ -Carotin wurde weit verbreitet gefunden, die höchste Konz. betrug aber nur 8 γ /g Frucht. δ -Carotin u. *Prolycopin* wurden nur in wenigen Proben gefunden, ebenso ζ - u. α -Carotin. Während der Geh. an *Neo- β -carotin B* von dem an β -Carotin abhing, war *Neo- β -carotin U* nur in eingemachten Tomaten enthalten. Außerdem beschreiben Vff. die Spektren von 2 nicht identifizierten Carotinen. (Arch. Biochemistry 10. 537—45. 1946. Lafayette, Indiana, Purdue Univ., Agric. Exp. Stat., Dep. of Agric. Chem.) ERXLIEBEN. 4425

J. C. Somogyi, *Versuche über Wirkstoffe, die den Ascorbinsäureabbau hemmen*. In den abgepreßten Filterrückständen verschied. Pflanzenteile befinden sich Substanzen, die die Oxydation von *Ascorbinsäure* (I) durch *Ascorbinsäureoxydase* aus Kohlsetzlingsblättern hemmen. Es wird die Versuchsanordnung beschrieben, um die Schutzwrkg. zahlenmäßig zu erfassen. Der Schutzstoff ist thermolabil. Er ist am stärksten in Citrone, Orange, Petersilie u. Hagebutte vertreten, schwächer in Tomaten u. Lauch. Weißkohl, Karotten,

Kartoffeln u. Meerrettich enthalten ihn nicht. Auch das Oxydationsvermögen gegenüber I wurde untersucht. Es ist bei Kartoffeln, Weißkohl, Petersilie, Hagebutten, Äpfeln u. Karotten hoch. Verluste an I beim Trocknen hängen vom Zusammenspiel beider Faktoren ab. Die Schutzsubstanz hemmt auch die Oxydation der I durch Polyphenoloxylase, Peroxydase u. Cu. Daher ist anzunehmen, daß der Angriffspunkt der Schutzsubstanz das I-Mol. selbst ist. (Z. Vitaminforsch. 16. 134—68. 1945. Wolhusen, Geistlich Söhne A. G.)

LOCH. 4425

Frank Wokes, Joan G. Organ, Eirene M. James und Ronald Melville, Scheinbares Vitamin C als mögliche Vorstufe des wahren Vitamin C in Walnüssen. Walnüsse haben im ersten unreifen Zustand einen scheinbaren Vitamin C (I)-Geh. von 1%. Mit fortschreitender Reife wird er immer geringer, während der wahre I-Geh. in gleicher Weise ansteigt. Der hohe scheinbare I-Geh. ist auch in Blättern festzustellen, wo die fragliche Substanz durch Photosynth. wahrscheinlich gebildet wird. Der Konzentrationsgradient läßt den Schluß zu, daß dieser Stoff von den Blättern zu den Früchten wandert, wo er in wahres I umgewandelt wird. Die Verss., experimentelle Grundlagen zu schaffen, werden fortgesetzt. — 10 Literaturangaben. (Nature [London] 154. 669—70. 25/11. 1944. Kings Langley, Herts, Ovaltine Res. Labor.)

LOCH. 4425

F. Usuelli und F. Bebi, Das antineuritische Vitamin in den frischen Blättern von *Hedysarum coronarium* und *Medicago sativa*. Für Unterss. über den Geh. von Futterpflanzen an Vitamin B₁ eignet sich am besten das Huhn (ca. 80 Tage alt). Bei Hühnern, die mit geschältem Reis gefüttert sind, ist die zur n. Entw. des Körpergewichts erforderliche Mindestmenge an Süßklee 4 g, an Luzerneblättern 3 g täglich. Danach kann man bei beiden Pflanzen den Geh. der Blätter an Vitamin B₁ auf ca. 5 I.E. je g Trocken-substanz schätzen. (Boll. Soc. ital. Biol. sperim. 13. 46—48. Febr. 1938. Bologna, Univ., Fac. Vet., Ist. di Fisiol. e Chim. biol.)

R. K. MÜLLER. 4425

F. Usuelli, F. Bebi und G. Marescalchi, Das Verhalten des antineuritischen Vitamins in silierten Futterpflanzen. (Vgl. vorst. Ref.) Der Vgl. von siliertem Futter mit frischen Blättern von Süßklee u. Luzerne bei Verfütterung an Hühner ergibt, daß der Geh. an Vitamin B₁ bei der Silolagerung zu ca. 90% zerstört wird. Der Verlust bei der Heufutterlagerung ist erheblich geringer. Jedoch gilt der Befund nur für einen bestimmten Silotyp. (Boll. Soc. ital. Biol. sperim. 13. 48—51. Febr. 1938.)

R. K. MÜLLER. 4425

James Bonner und Robert Dorland, Versuche über die Anwendung von *Neurospora sitophila* zur Bestimmung des Pyridoxingehaltes in Tomatenpflanzen. Die von BEADLE u. TATUM (Proc. Natl. Acad. Sci. 27. [1941.] 499) erhaltene „pyridoxinfreie“ Mutante von *Neurospora sitophila* wurde von den Vff. zum Nachw. von Pyridoxin (I) in Tomatenpflanzen benutzt. Allerdings war das Verf. unbefriedigend, da die Tomatenextrakte ziemlich tox. für *N. s.* waren u. eine erfolgreiche Abtrennung der tox. Stoffe nicht gelang. Die Ergebnisse sind daher nur halb quantitativ. Die Verteilung von I in den Tomatenpflanzen entsprach der von *Thiamin*, *Riboflavin* u. *Pantothensäure*, nämlich einer allmählichen Abnahme von der Spitze zur Basis der Pflanze. So zeigten auch die jüngeren Blätter höhere Konz. an I als die älteren. Wurden die Stengel am zweiten Internodium durch einen Dampfstrom beschädigt, so sammelte sich das I oberhalb dieser Stelle an; erfolgte die Beschädigung nahe der Spitze, so daß oberhalb des Gürtels nur junge, rasch wachsende Blätter u. unterhalb nur reife Blätter waren, so erfolgte die Anhäufung von I unterhalb der behandelten Stelle. Auch diese Verss. entsprechen den Befunden bei der Unterss. des *Thiamingeh.* von Tomaten. (Arch. Biochemistry 2. 451—62. 1943. Pasadena, Calif. Inst. of Technol., W. G. Kerckhoff Labor. of the Biol. Sci.)

ERXLEBEN. 4425

A. S. Holt und C. S. French, Die photochemische Bildung von Sauerstoff und Wasserstoffionen durch isolierte Chloroplasten. Als Ausgangsmaterial für die Chloroplasten diente frischer Spinat. Vff. bestimmten die Stärke der HILL-Rk. (C. 1940. I. 1217), bei der durch belichtete Chloroplasten gleichzeitig O₂ u. H-Ionen gebildet werden, durch pH-Titration. Wahrscheinliche Reaktionsgleichung: $4 K_3Fe(CN)_6 + 4 K^+ + 2 K_2O \rightarrow 4 K_4Fe(CN)_6 + 4 H^+ + O_2$. Durch Arbeiten in N₂-Atmosphäre wurde gleichzeitige Photooxydation vermieden, durch Verwendung eines Rotfilters die photochemische Zers. der Lsg. verhindert. Der Temperaturkoeff. der HILL-Reaktion betrug im Intervall 3—15° ca. 3,5, der der Inaktivierung der Chloroplasten in der Reaktionslsg. 3,9. Manometr. Bestimmungen bei 15° ergaben maximale O₂-Entw. bei pH 7,0; durch Titration wurde die maximale H-Bldg. bei 10° bei pH 7,0, bei 3° bei pH 7,6 festgestellt. Die Verringerung der O₂-Entw. bei höherem pH war nicht durch stärkere Photooxydation bedingt, wie die Kurve für die photochem. O₂-Aufnahme durch Chloroplasten in einer Reaktionslösung zeigte, bei der das K₃Fe(CN)₆ fehlte. Bei 15° war die Größe der O₂-Bldg. im Bereich 0,005—0,06 mol. K₃Fe(CN)₆ unabhängig von der Konzentration. Wurde in der vollständigen HILL-Lsg. (0,02 mol. K₃Fe(CN)₆, 0,01 mol. Fe(NH₄)₂(SO₄)₂, 0,50 mol. K₂C₂O₄,

0,20 mol. Saccharose u. 0,17 mol. Na-Sorbit-Borat als Puffer) $\text{Fe}(\text{NH}_4)(\text{SO}_4)_2$ u. $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4$ weggelassen, dann betrug die O_2 -Entw. der Chloroplasten etwa die Hälfte. (Arch. Biochemistry 9. 25—43. Jan./März 1946. Minneapolis, Univ. of Minnesota, Dep. of Bot.)
ERKLEBEN. 4460

F. W. Went und Rega Engelsberg, *Pflanzliches Wachstum unter kontrollierten Bedingungen*. 7. Mitt. *Der Saccharosegehalt von Tomatenpflanzen*. (Vgl. Amer. J. Botany 31. [1947.] 597.) Vff. bestimmen den Saccharose (I)-Geh. in Blättern, Petiolen, Stämmen u. Wurzeln von Tomatenpflanzen im Verlauf des 24-Std.-Cyclus. I nahm in den Blättern während des Vormittags stark, während des Nachmittags langsam zu, verschwand während der Nacht u. konnte dann z. T. in den Wurzeln wiedergefunden werden. In den anderen Sproßteilen blieb der I-Geh. ziemlich konstant. Obwohl I bei der Tomate als einziges Kohlenhydrat tägliche Konzentrationsschwankungen zeigte, u. obwohl bei der Sonnenblume 98% des assimilierten CO_2 in Kohlenhydrate verwandelt wurden (SMITH, Plant Physiol. 19. [1944.] 394), schlossen Vff. aus ihren Verss., daß im Licht noch andere Verbb. als Zucker gebildet werden. Sie diskutieren die Möglichkeit, daß stärkere I-Bldg. im Cytoplasma durch Anhäufung der I gehemmt wird. (Arch. Biochemistry 9. 187—200. Jan./März 1946. Pasadena, California Inst. of Technol.; W. G. Kerckhoff Labor. of the Biol. Sci.)
ERKLEBEN. 4480

E₅. Tierchemie. Tierphysiologie. Tierpathologie.

F. Zehender, *Über den Gehalt an Triglyceriden im menschlichen Hauttalg*. In den Verseifungsprodd. des Hauttalgs wird Glycerin qualitativ als 2,4-Dinitrophenylhydrazon des Acroleins nachgewiesen; aus gleichzeitig anwesenden Fettsäuren wird auf das Vorliegen von Triglyceriden geschlossen. (Helv. chim. Acta 29. 973—79. 1/8. 1946. Zürich, Univ. Dermatol. Klinik.)
HANSON. 4520

A. Richard Baldwin und Herbert E. Longenecker, *Fettsäurezusammensetzung des menschlichen Milchfettes im ersten und späteren Stadium der Lactation*. Unterss. zeigten, daß die Zus. des menschl. Milchfettes beträchtliche Unterschiede zum Kuhmilchfett aufwies. Das erstere hatte am 1. u. 2. Tag nach Beginn der Lactation einen wesentlich geringeren Prozentgeh. an niederen Fettsäuren, dagegen war der Anteil höherer (C_{20} u. C_{22}) größer. Nach 3—6 Wochen war der Geh. niederer Fettsäuren gleichgeblieben, derjenige von C_{12} — C_{14} hatte prozentual zugenommen u. die höheren ab C_{18} waren im Prozentgeh. gefallen. Der Anteil unges. Fettsäuren war mit 50% höher als im Kuhmilchfett (35%). Bes. war die Ölsäure vertreten, außerdem wurde mit dem Adsorptionsspektr. *Octadecadiensäure*, die jedoch mit der Linolsäure nicht ident. zu sein schien, gefunden. Die auf gleiche Weise erkannte *Octadecatriensäure* wurde infolge ihrer ger. Konz. von den Vff. angezweifelt. Weiterhin wurde eine *Eikosantetraensäure* aufgefunden. Der Geh. an nied. ungesätt. Fettsäuren konnte aus dem Verhältnis von JZ. zur VZ. errechnet werden. (J. biol. Chemistry 154. 255—66. Juni 1944. Pittsburgh, Univ., Dep. of Chem.)
E. BECKER. 4520

R. Tixier, *Über die Porphyrine einiger Molluskenschalen*. Aus den Schalen der zur Familie der *Pteridae* gehörigen Muschel *Pteria (Avicula) macroptera* LMK. wurde nach chromatograph. Reinigung an Al_2O_3 in Form des Methylesters ein Farbstoff isoliert, der mit *Uroporphyrin I* (I) ident. war. In *Pteria margaritifera*-Schalen wurden chromatograph. Spuren eines Porphyrins mit einem I entsprechenden Spektr. nachgewiesen. Aus den Schalen der zur Familie der *Trochidae* gehörigen Meeresschnecken *Clanculus pharaonis*, *Trochus virgatus* u. *Trochus maculatus* wurde im ersten Falle ein mit I ident. Farbstoff isoliert. Bei den beiden übrigen Arten waren in geringer Menge ein Porphyrin mit einem I entsprechenden Spektr. nachweisbar. (Bull. Soc. Chim. biol. 28. 394—98. April/Juni 1946. Labor. de Chim. du Museum.)
K. MATIER. 4520

Walter C. Schneider, *Phosphorverbindungen in tierischen Geweben. 1. Extraktion und Bestimmung von Desoxy-pentosenucleinsäure und von Pentosenucleinsäure*. Proben von Nucleinsäuren (NS) u. deren Derivv. wurden mittels colorimetr. Methoden verglichen. Trotz verschied. Zus. ließen sich die NS als Standard verwenden, wenn die Extinktionen (E) zum P-Geh. in Beziehung gesetzt wurden. Die Diphenylamin (I)-Rk. (DISCHE, Mikrochemie 8. [1930.] 4) auf Desoxy-pentose-NS (DNS) wurde durch Pentose-NS (PNS) nicht gestört. In Bestätigung früherer Beobachtungen zeigte 1 Mol. DNS die gleiche E wie 2 Moll. Desoxyribose (D), Desoxyadenosin u. Desoxyguanosin. Die Rk. der Pyrimidin-desoxyriboside war schwach. — Mit dem Carbazol (II)-Reagens (vgl. DISCHE, GURIN u. HOOD, J. biol. Chem. 139. [1941.] 775; 131 [1939.] 211) reagieren PNS u. DNS. Zur Best. von DNS ist deshalb Korrektur nötig. Zwischen der E mit DNS u. mit D oder Desoxyribosiden bestand keine einfache Beziehung. — Orcin (III) (MEJBAUM, Z. physiol. Chem. 258. [1939.] 117) reagiert ebenfalls mit beiden NS; zur Best. von PNS ist Korrektur nötig. 1 Mol DNS gab gleiche E wie 4 Moll. D oder Desoxyriboside; 1 Mol PNS

wie 2,6 Moll. d-Ribose. — Vf. fand, daß durch eine Extraktion von 15 Min. mit 5%ig. Trichloressigsäure (TCE) bei 90° NS aus Thymonucleohiston u. tier. Geweben quantitativ gelöst werden. Verss. über den Einfl. der Konz. der TCE u. Dauer der Extraktion ergaben, daß 3—4%ig. TCE in 10 Min. maximale Ausbb. liefert. — Der Gang der Trennung der 4 P-Komponenten in tier. Geweben — säurelös., Lipoid-, NS-, u. Protein-P — wird am Beispiel der Rattenleber beschrieben; Extraktion der feinen Gewebesuspension mit 10%ig. TCE entfernt den säurelös. P; darauf A. die anhaftende TCE. Durch 3maliges Erhitzen mit A.—Ac. (3:1) werden P-Lipide gelöst. Der Rückstand wird mit 5%ig. TCE einmal bei n. Temp., dann 15 Min. bei 90° u. zuletzt wieder bei n. Temp. extrahiert, um die NS zu lösen. Darauf wird das P-Protein durch 10 Min. Erhitzen mit 2%ig. NaOH im sd. Wasserbad entfernt. — Rattenleber, -gehirn u. Mäuselunge wurden analysiert. Bei Unterlassung der Lipoidextraktion wurde zu wenig NS gefunden. Die N-Gehh. in den Extrakten waren höher als berechnet. — Die Übereinstimmung der DNS-Messungen nach den zwei Methoden deutet darauf hin, daß die Zucker bei der TCE-Behandlung intakt bleiben, da (nach DISCHÉ) I nur mit Purin-gebundenem Zucker der DNS u. II nur mit Pyrimidin-gebundenem Zucker reagiert. (J. biol. Chemistry 161, 293—303. Nov. 1945. Madison, Univ. of Wis., Med. School, McArdle Memorial Labor.) NECKEL. 4520

August Meyer, *Die Beziehung der p-Aminobenzoesäure zu Gewebshormonen und allergischen Phänomenen*. In einem Falle konnte ein durch Hautieren mit Sulfanilamidothiazol hervorgerufenes Nesselfieber u. Asthma bronchiale durch Behandlung mit *p*-Aminobenzoesäure (I) geheilt werden. Hiervon ausgehend, entwickelt Vf. eine Theorie allerg. Erscheinungen. Danach werden körperfremde Substanzen zu Antigenen umgewandelt, die ein Freiwerden von *Cholin*, *Histamin* u. I aus der Zelle bewirken. I kommt möglicherweise eine antioxydative Eig. zu. (Z. Vitaminforsch. 16, 12—28. 1945. Basel.) LOCH. 4551

Satimaru Seno und Tadaharu Fukuda, *Eisen- und Kalkablagerung*. 1. Mitt. Bei den Kalkablagerungen spielen die Fe-Ionen eine große Rolle, wie in Verss. an Kaninchen nach Sublimatinjektionen festgestellt wird. Die Kalkablagerung bei der Sublimatnäre wird in saurem Medium beschleunigt. Die Verkalkungen treten an den Stellen auf, an denen der pH-Wert niedriger als in den anderen Teilen liegt. Bei Fe-Zufuhr findet sich die stärkste Kalkablagerung im sauren Medium. Zwischen Fe-positivem u. Fe-negativem Kalk besteht ein deutlicher mkr. Unterschied: der Fe-negative Kalk ist weicher, schollenartig u. mengenmäßig gering, der Fe-positive dagegen sehr hart u. zeigt ein blattartiges Aussehen. Vff. nehmen an, daß die an den Stellen der Verkalkung gebildeten Fe-Verbb. Kristallisationskeime für die Kalkablagerungen darstellen. (Transactions Soc. pathol. Japon. 30, 138—50. 1940. Kyoto, Univ., Pathol. Inst.) PATZSCH. 4552

E. Glanzmann und K. Meier, *Pantothenensäure und Schilddrüse*. Die bei Ratten durch Verfüttern von Schilddrüsensubstanz (*Elityran*) hervorgerufene Thyreotoxikose konnte durch gleichzeitige Verabfolgung von *Pantothenensäure* (I) deutlich gemildert werden. Diesen experimentellen Ergebnissen stehen klin. gegenüber, aus denen eine synergist. Wrkg. des I ersehen werden kann. (Z. Vitaminforsch. 16, 322—38. 1945. Bern, Univ., Kinderklin.) LOCH. 4558

I. Abelin, *Über den Einfluß der Pantothenensäure auf den Verlauf der experimentellen Thyreotoxikose*. Die durch perorale Verabfolgung von *Thyroxin* (I) bei weißen Ratten hervorgerufene Steigerung des Grundumsatzes konnte durch täglich 50—100 mg *Pantothenensäure* gesenkt, das Körpergewicht erhöht, die Atemfrequenz gesenkt u. das psych. Verh. verbessert werden. Kurzfristige I-Verabfolgung konnte auch durch 100—200 mg β -*Alanin* günstig beeinflußt werden. (Z. Vitaminforsch. 17, 143—59. 1946. Bern, Univ., Physiol. Inst.) LOCH. 4558

Tage Kemp und Kaj Pedersen-Bjergaard, *Die natürlich vorkommenden und die synthetisch hergestellten östrogenen Stoffe. Ihr Schicksal im Organismus und ihre toxische Wirkung*. Vff. wiesen nach, daß die natürlichen Östrogene (*Ostron* u. *Ostradiol*) sehr rasch in der Leber abgebaut werden, während dies bei den synthet. Verbb. (*Stilböstrol*, *Hexöstrol*, *Dinöstrol*) prakt. nicht der Fall ist; damit ist für die bessere perorale Wirksamkeit der synthet. Östrogene eine Erklärung gefunden. — *Ostron*, *Ostradiol*, *Ostronolucosid*, *Stilböstrol* u. *Dinöstrol* wurden in weit höheren als physiol. (jedoch noch vergleichbaren) Dosen angewendet; weder an Ratten noch an Meerschweinchen ließen sich tox. Wirkungen nachweisen. (Acta pathol. microbiol. scand. 20, 552—59. 1943. Kopenhagen, Univ., Erbiol. Inst. u. Løvens Chem. Fabrik.) FRUHSTORFER. 4559

H. Spörri, *Physiologische Wirkungen der weiblichen Sexualhormone*. Übersicht über die Wrkkg. weiblicher Sexualhormone, bes. im Hinblick auf Haus- u. Nutztiere. (Schweiz. Arch. Tierheilkunde 86, 449—62. Nov. 499—508. Dez. 1944. Zürich, Univ., Veterinär-Physiol. Inst.) FRUHSTORFER. 4559

Eleanor Clarke und Hans Selye, *Die offenen und maskierten Äußerungen der Östrogene*. Zahlreiche Steroide wurden an infantilen, kastrierten Albinoratten auf ihre östrogene Wirksamkeit in verschied. Testen (Vaginalöstrus, Stimulierung der Brustdrüsen, Vergrößerung des Uterus, Verhinderung der Ausbildung von Kastrationszellen in der Hypophyse) geprüft. Östrogene, die in einer Hinsicht akt. waren, zeigten auch in allen übrigen Testen eine entsprechende Aktivität. Alle diese Effekte erscheinen als verschied. Äußerungen der gleichen Einwirkungsweise. — Andere hormonal wirksame Steroide wie Androgene, Luteogene u. Corticosteroide zeigten eine (in der angegebenen Reihenfolge abnehmende) geringe östrogene Wirksamkeit, nicht hormonal wirksame Steroide wie Gallensäuren, Sterine u. a. wiesen dagegen keinerlei östrogene Wirksamkeit auf. (J. Pharmacol. exp. Therapeut. 78. 187—96. Juni 1943. Montreal, Canada, McGill Univ., Dep. of Anatomy.) FRUHSTORFER. 4559

J. Comsa, *Die Wirkung der Sexualhormone auf das Urinkreatin des Meerschweinchens*. Testosteron (Injektion) unterdrückt beim kastrierten männlichen Meerschweinchen die Ausscheidung von Kreatin (I) im Urin. Progesteron zeigt beim kastrierten weiblichen Tier die gleiche Wrkg., wenn es gleichzeitig mit $1/1000$ seiner Menge Östron (II) verabreicht wird. II bewirkt in Gaben, die etwa der halben kleinsten, zur Auslg. des Östrus erforderlichen Dosis entsprechen, eine Erhöhung des Urin-I-Spiegels. Um die Wrkg. der Kastration auf die Creatinurie aufzuheben, sind 25% dieser Dosis ausreichend. Alle Veränderungen der I-Ausscheidung wurden mit Hormonmengen erzielt, die den am Genitalapp. wirksamen kleinsten Dosen gleich oder kleiner als diese waren. Der I-Spiegel stieg nach der Kastration zunächst an u. stabilisierte sich zwischen dem 30.—40. Tag etwas unterhalb der Norm. (Bull. Soc. Chim. biol. 28. 614—22. Juli/Sept. 1946. Paris, Inst. du Radium, Labor. Pasteur, et Labor. de biochim. de la Nutrition.) K. MAIER. 4559

W. H. McShan, L. E. Casida und R. K. Meyer, *Dosierungsverhältnisse bei Blut- und Häminzusätzen zu gonadotropen Hypophysenextrakten*. Durch Zusätze verschied. Mengen von Blut bzw. Hämin zu gonadotropen Hypophysenextrakten konnte die Gewichtszunahme der Ovarien von Ratten in verschied. Weise beeinflußt werden. Ebenso ist auch die Gewichtszunahme bei gegebener Blut- bzw. Häminmenge abhängig von der Dosierung der Hypophysenextrakte. Die Beziehung zwischen Gewichtszunahme u. Trockensubstanz der Ovarien wurden im Experiment mit Hämin als Zusatz untersucht. Häminzusatz vermindert den Prozentsatz an Trockengewicht bei erhöhtem Frischgewicht; parallel zu dieser Veränderung wurden weniger Corpora lutea u. mehr cyst. Follikel gefunden als in n. Ovarien gleichen Gewichts. (J. Pharmacol. exp. Therapeut. 78. 197—202. Juni 1943. Madison, Univ. of Wis., Dep. of Zool. and Genetics.) FRUHSTORFER. 4560

Carlo Maxia, *Die gonadotrope Wirkung von Prolan A und B auf den Testikel der unreifen Ratte*. Die Injektion von Prolan B (I) bewirkt bei der nicht geschlechtsreifen Ratte Hypertrophie des interstitiellen Hodengewebes, die Samenbläschen können 10 bis 12faches Gewicht annehmen, jedoch unter Erhaltung ihrer sekretor. Funktion. Bei Prolan A (II) ist die Hypertrophie der Samenbläschen deutlich ausgeprägt, die des interstitiellen Gewebes gering. Die Wrkg. von II ähnelt derjenigen kleiner Dosen I, was dafür spricht, daß nur ein Hypophysenvorderlappen-Hormon vorliegt. (Boll. Soc. ital. Biol. sperim. 13. 31—32. Jan. 1938. Strasbourg, Fac. de Méd., Inst. d'Histologie.)

R. K. MÜLLER. 4560

K. A. Huizenga, B. L. Brofman und C. J. Wiggers, *Die Unwirksamkeit von Nebennierenrindensextrakten im standardisierten hämorrhagischen Schock*. Vff. beschreiben eine Meth. zur Erzeugung eines irreversiblen hämorrhag. Schocks durch zweistufiges Bluten u. Verminderung des Blutdrucks auf 50 bzw. 30 mm Hg über definierte Zeitabschnitte. Unter diesen Bedingungen starben 13 von 17 Hunden (= 75%) durch plötzliche oder verzögerte Kreislaufstörungen nach Reinfusion des entnommenen Blutes. Wurden die Versuchstiere mit Nebennierenrindensextrakten (I) vor u. (bzw. oder) während des ersten Blutens behandelt, so betrug die Mortalität 75%. Der plötzliche Schock war hierbei häufiger u. der patholog. Blutandrang der oberen Eingeweide u. des Endokards ausgeprägter. Die Beobachtung der fortlaufenden Änderung des Vorhofs- u. Körpervenenblutdrucks zeigten keinen Unterschied zwischen behandelten u. unbehandelten Tieren. Vff. konnten in keiner Hinsicht eine günstige Beeinflussung der Versuchstiere durch größere Dosen von I unter den Bedingungen des hämorrhag. Schocks feststellen. (J. Pharmacol. exp. Therapeut. 78. 139—53. Juni 1943. Cleveland, Ohio, Western Res. Univ. Med. School, Dep. of Physiol.) FRUHSTORFER. 4561

V. Köhler, *Die therapeutische Implantation von Desoxycorticosteron-Tabletten bei genuinem Diabetes mellitus*. Insulin hat die Aufgabe, Zucker vom Blut durch Permeabilitätssteigerung in die Zellen zu transportieren, der dann durch Desoxycorticosteron (I)

phosphoryliert werden kann. Dieses senkt auch die patholog. Hyperglykämie, so daß es bei genuinem Diabetes mellitus mit Erfolg angewandt wurde, wobei 20—40 mg I täglich intramuskulär gegeben wurden. Stoßtherapie verbietet sich wegen Inaktivierung durch *Pregnandiolglucosid*. Die Implantation von I-Tabletten in das Unterhautfettgewebe des Unterbauches bzw. des Oberschenkels hat sich als bequeme Anwendung bewährt. Es werden ca. 300 mg I implantiert, wovon 2—3 mg täglich verbraucht werden. Die therapeut. Erfolge werden dargelegt. (Schweiz. med. Wschr. 75. 322—28. 14/4. 1945. Würzburg, Univ., Med. Klinik.) LOCH. 4561

Reidar Eker und Leif Efskind, *Frühe Veränderungen der Leber bei Nagetieren mit experimenteller Hyperthyreose*. Die bei 30 Kaninchen u. 10 Ratten mit experimentell gesetzter Hyperthyreose auftretenden Leberschäden werden mit einer durch den veränderten Kreislauf bedingten Hypoxie der Gewebe erklärt, wobei die Frage nach einem direkten tox. Effekt des Thyroxins (I) auf das Leberparenchym noch nicht geklärt ist. Die zu Beginn der I-Einw. auftretende erhöhte Leberfunktion ist möglicherweise als Kompensationsrsk. zu denken. Die Veränderungen des Gewebes werden im einzelnen beschrieben, bes. wird auf die weniger anatom. als funktionellen Zeichen der Aktivierung der KUPPERSchen Zellen hingewiesen. (Acta pathol. microbiol. scand. 21. 609—31. 1944. Norwegian Radium Hosp.) LIPPOLD. 4562

J. H. Ridout, A. W. Ham und G. A. Wrenshall, *Die Beziehung zwischen dem Insulingehalt und dem zu verschiedenen Zeiten nach Alloxanverabfolgung gewonnenen histologischen Bilde des Pankreas*. Ratten u. Hunden, denen 350 bzw. 150 mg Alloxan (I)/kg Körpergewicht subcutan injiziert werden, antworten mit einer Blutzuckersteigerung, wobei der in zeitlichen Abständen getestete Insulingeh. des Pankreas anfangs nicht erniedrigt wird, sondern erst nach 2—2 $\frac{1}{2}$ Tagen plötzlich auf fast Null sinkt. Das histolog. Bild des Pankreas zeigt nach u. nach immer schwerer wiegende Veränderungen der LANGERHANS-Inseln bis zur Zerstörung. Erst jetzt sinkt auch der Blutzuckergehalt. Zusätzliche Verss. mit diabet. u. pankreopriven Hunden bestätigen, daß I nicht über die Leber oder andere Organe wirkt, sondern nur auf den Inselapp., dessen absterbende Zellen ihren Insulinvorrat im Verlauf der betrachteten Zeit in den Blutstrom ausschütten. (Science [New York] 100. 57—58. 21/7. 1944. Univ. of Toronto.) LOCH. 4564

Mark P. Schultz und Edythe J. Rose, *Erzeugung von Karditis durch die Behandlung infizierter Meerschweinchen mit Insulin*. Wenn mit hämolysierenden Streptokokken infizierte Meerschweinchen mit Protamin-Insulin behandelt wurden, konnte Karditis festgestellt werden. Kaninchen waren für diese Verss. nicht geeignet. (Publ. Health Rep. 54. 527—32. März 1939.) DÖRNER. 4564

Solomon Silver, *Natur des Blutjods*. 2. Mitt. *Natur des Plasmapjods*. In menschlichem Plasma wurde 1. der Gesamtjodgeh., 2. der Jodgeh. der Albuminfraktion u. 3. der Jodgeh. der Globulinfraktion bestimmt. Globuline u. Albumine wurden durch halbgesätt. Ammoniumsulfat getrennt. Der Jodgeh. verteilt sich auf beide Fraktionen entsprechend ihrem Eiweißgehalt. Die Befunde von HEKTOEN, CARLSON u. SCHULOF (J. Amer. med. Assoc. 81. [1923.] 86), die glaubten, im zirkulierenden Blut Thyreoglobulin nachgewiesen zu haben, konnten nicht bestätigt werden; vielmehr wird angenommen, daß dieses große Mol. erst in jodierte Aminosäuren, Polypeptide oder ähnliche Bruchstücke gespalten werden muß, damit es von den Drüsenzellen in die Blutbahn gelangen kann. Diese Bruchstücke oder ihre Jodkomponenten werden dann von den Proteinen des strömenden Blutes aufgenommen. (Proc. Soc. exp. Biol. Med. 46. 213—15. Febr. 1941. New York City, Mount Sinai Hospital.) LOCH. 4572

Mildred Vogel und Thomas H. McGavack, *Über die Wirkung von Thiouracil auf das hämatopoetische System der Albinoratte*. Während das Blutbild nur sehr undeutlich Abnahme der roten Blutkörperchen u. des Hämoglobingeh. erkennen ließ, zeigte das Knochenmarkbild etwas deutlichere Veränderungen, vor allem eine Abnahme des Quotienten aus der Gesamtzahl der myeloiden u. erythroiden Elemente durch Zunahme der letzteren. Zufolge der natürlichen großen Schwankungen, die das Blut- u. Knochenmarkbild unbehandelter Ratten beherrschen, sind die vorgenommenen Erhebungen u. Ergebnisse nicht sehr zuverlässig. Von einem anhaltenden Einfl. des Thiouracils kann jedoch nicht die Rede sein. Die DL₅₀ beträgt 0,6—0,9 g. Die Autopsie lang behandelter u. gestorbener Tiere ergab Schädigungen der Schilddrüse (verschiedengradige Hyperplasie u. Verminderung des Koll.) sowie Schädigungen der Niere u. des Knochenmarks. (J. Pharmacol. exp. Therapeut. 86. 120—28. Febr. 1946. New York, Med. Coll.) C. O. LAUBSCHAT. 4573

Robert C. Mellors, Edward Muntwyler, Frederick R. Mautz und William E. Abbott, *Veränderungen des Plasmavolumens und „verfügbare (Thiocyanat-)Flüssigkeit“ bei experimenteller Entwässerung*. Es wurden Bestimmungen des Plasmavol., der „verfügbaren

(Thiocyanat-)Fl.⁴, der Plasmaeiweißkonz. u. des Hämatokritwertes bei Hunden vor u. nach auf verschied. Weise erzeugter Entwässerung ausgeführt. Im I. Stadium der Entwässerung tritt eine Verminderung des Plasmavol. ein. Häufig ist es unmöglich, Veränderungen des Plasmavolumens von solchen der Plasmaeiweißkonz. u. des Hämatokritwertes zu unterscheiden. (J. biol. Chemistry 144. 785—93. Aug. 1942. Cleveland, Western Reserve Univ., Dep. of Biochem. and Surgery.) BALZER. 4574

Richard K. Richards und Shepard Shapiro, *Experimentelle und klinische Untersuchungen über die Wirkung hoher Dosen von Hykinon und anderer Menadion-Derivate*. Hykinon (I) ist wasserfreies Menadionbisulfid. Die Ablehnung, die die Anwendung anti-hämorrhag., Vitamin-K-ähnlich wirksamer Chinone, u. a. des I, erfahren hat, basiert vor allem auf der angeblichen Toxizität therapeut. Dosen. Aus diesem Grunde wurde vor der Anwendung des I als Dicumarol-Gegenmittel, als Prophylaktikum gegen salicylbedingte Prothrombin-(II)-Penie, sowie als Agens für einen einfachen Leberfunktionstest gewarnt. Für alle 3 Indikationen wurde der Nachw. der absol. Ungefährlichkeit der I-Anwendung erbracht. Die therapeut. Dosen liegen weit unter den letalen oder sichtbar toxischen. Bzgl. des Leberfunktionstestes wird bemerkt, daß trotz intravenöser I-Applikation anhaltende II-Penie auf Leberschäden hinweist. Die gleiche Anzeige gibt die vorübergehende Verlängerung der II-Zeit nach I-Injektion bei ursprünglich n. II-Zeit, sowie die sehr deutlich verlängerte II-Zeit nach I-Applikation bei ursprünglich subnormaler II-Zeit. Das hierbei zu beobachtende Ausbleiben der anti-hämorrhag. I-Wrkg. bei Leberschäden macht I bei letzteren kontraindiziert. (J. Pharmacol. exp. Therapeut. 84. 93—104. Juni 1945. Illinois, North Labor., Dep. of Pharmacol.) C. O. LAUBSCHAT. 4574

C. A. Joël und E. Eichenberger, *Die Hyaluronidase, ein mucinspaltendes Ferment, und deren Bedeutung für das menschliche Sperma*. Auf Grund von Verss. an Ratten u. Kanincheneiern nehmen Verf. an, daß Hyaluronidase (I) die Aufgabe hat, die Coronazellen vom Ei abzulösen u. so einem Spermium das Eindringen zu ermöglichen. An über 50 menschlichen Fällen wurde eine Parallelität zwischen dem I-Geh. des Spermas u. der Zahl der Formelemente beobachtet. I kommt sowohl im Spermaplasma als auch im zelligen Anteil vor. Die große Zahl von 300—400 Mill. Spermien/Ejakulat erscheint als notwendige Voraussetzung für das Zustandekommen einer Besamung. Das rasche Absinken der Fertilität unterhalb einer Grenzkonz. von 60 Mill. Spermien/Ejakulat ist durch eine Fermentinsuffizienz erklärbar. I-Bestimmungen im Sperma sollen zur eventuellen Therapiekontrolle dienen. (Schweiz. med. Wschr. 75. 601—04. 7/7. 1945. Basel, Univ., Frauenklinik.) NECKEL. 4582

Robert S. Harris, Henry Sherman und Ernest E. Lockhart, *Der Einfluß von Oxysäureglyceriden auf Wachstum und Entwicklung*. Trotz geringerer Gesamtfuttermittelaufnahme war die Gewichtszunahme von Ratten, die mit 2,2% Tri-dioxystearylglycerid (I) bei ca. 23% Gesamtfett gefüttert wurden, 9% höher, als die bei mit n. Fettsäureglyceriden gefütterten Tieren. Bei einem ähnlichen Vers. mit Tri-trioxystearylglycerid (II) war zwar die Gewichtszunahme 2% geringer als bei den Kontrollen, aber unter Berücksichtigung einer um 5% geringeren Futtermittelaufnahme zeigten auch sie eine leichte Überlegenheit. Tox. Erscheinungen wurden nicht beobachtet. Die Gewichtszunahmen waren nicht auf Fettablagerungen, sondern auf besseres Wachstum zurückzuführen. Die günstigeren Resultate mit I gegenüber denen mit II werden dem zu hohen F. des II von 90° zugeschrieben. Auch Glyceride mit nur einer substituierten Oxysäure hatten einen günstigen Einfl. auf Wachstum u. Entwicklung. (Arch. Biochemistry 5. 63—70. Sept./Dez. 1944. Cambridge, Mass., Massachusetts Inst. of Technol.) LOCH. 4584

S. Edlbacher und G. Viollier, *Über die Bedeutung der essentiellen Fettsäuren und deren biologische Bestimmung*. Durch Verfütterung einer aus 12% extrahiertem Casein, 84% Saccharose u. 4% Salzmischung bestehenden Diät, die durch Calciferol, Carotin, Tocopherol u. B-Vitamine ergänzt wurde, kann bei Ratten in ca. 70—90 Tagen BURRSche Krankheit hervorgerufen werden. Dabei tritt Gewichtsstillstand u. Schuppenbildg. der Haut auf. 6 (12) Tropfen in diesem Stadium täglich per os verabfolgtes Sonnenblumenöl mit einem Geh. von 8 (16) mg Linolsäure (I) führten innerhalb 3 Wochen zur Heilung von 48 (100)%. Die gleiche Heilwrkg. wurde durch Einreiben in die geschorene Haut erzielt. Die Krankheitserscheinungen wurden nach dem Schädigungsgrad der Haut beurteilt, wodurch bessere Ergebnisse als durch Vgl. der Gewichtskurven erhalten wurden. Das Verf. gestattet, den Geh. an I in fetthaltigen Präpp. zu bestimmen. (Z. Vitaminforsch. 15. 274—86. 1944. Basel, Univ., Physiol.-Chem. Inst.) LOCH. 4585

Henrik Dam und Harry L. Segal, *Untersuchungen über fütterungsbedingte Magengeschwüre bei Kühen*. Als Grundfutter erhielten die Tiere eine Vitamin-K-haltige Diät, die die Bldg. der Magengeschwüre nicht verhinderte. Die Neigung zur Bldg. der Geschwüre wird durch Zugabe von Cinchophen (I) (Phenylcinchoninsäure) verstärkt. Die hochun-

gesätt. Fraktion der Schweineleberfettsäuren (JZ. > 200) verhütet das Auftreten der Geschwüre, die Zufuhr von weniger stark ungesätt. Fettsäuren (JZ. < 90) dagegen nicht. Dem Lebertran u. der Ölsäure kommt keine geschwürverhütende Wrkg. zu. Vitamin E schützt nur in gewissem Umfang. Auch der Salzgeh. des Futters ist von gewissem Einfluß. Cholsäure ist ohne Wrkg. bei einer geschwürerzeugenden Ration ohne I; sie verstärkt dagegen die Neigung zu Geschwürldg. bei Ggw. von I. Getrocknetes Kalbshirn u. in geringem Umfang pasteurisierte Sahne u. getrocknetes Luzernemehl verhüten die Geschwürldg., während *Cerophyl*, sterilisierte BüchSENSAHNE u. *Ventriculin* ohne Wrkg. sind. Erhitzter Lebertran verstärkt die Neigung zu Geschwürldg. bei Enten. Es scheint, daß der Säuregeh. des Magens von Bedeutung ist. Mit dem geringeren Säuregeh. soll es zusammenhängen, daß bei Ratten bei einer ulcusvermehrnden Ration keine Geschwüre auftreten. (*Acta physiol. scand.* 10. 295—306. 30/11. 1945. Rochester, Univ., School of Med. Dentistry, Dep. of Biochem., Anatomy and Med.) NEHRING. 4585

H. Schmalfuss, F. Sieden und E. Ekkuchen, mitbearbeitet von **Ursula Wittkopf**, *Vergleichender Fütterungsversuch an Hühnern mit Cocosöl, Lebertran, Cocosöl-Emulsion und Lebertran-Emulsion*. An verschied. Gruppen von Hühnern wurden Verss. mit Lebertran u. Lebertranemulsion sowie Cocosöl u. Cocosölemulsion durchgeführt, die es gestatten sollten, den verschied. Wirkungswert dieser Prodd. u. der Zubereitungsart festzustellen. Lebertran wie auch Lebertranemulsion erwiesen sich als günstige Zufutter; 0,8 g je Tier u. Tag ließen die Eizahl um 13% ansteigen. Die Verwertung in Form der Emulsion war nicht überlegen. (*Züchtungskunde* 17. 342—60. Nov. 1942. Posen, Univ., Inst. f. landw. Gewerbeforsch. u. Vorratspflege; Hamburg, Univ., Stadtgut Farmsen-Carlshöh.) NEHRING. 4585

V. P. Sydenstricker, *Das Syndrom des vielfachen Vitaminmangels*. Der Bedarf an Vitaminen ist von den wechselnden Anforderungen des Körpers an die Energieproduktion zur Erhaltung u. des Wachstums abhängig. Einige Vertreter der B-Gruppe sind von der Zus. der Nahrung abhängig. Die B-Vitamine sind für die Verwertung der Kohlenhydrate u. des Fettes sowie die Zellatmung verantwortlich, Ascorbinsäure für die Redoxvorgänge u. die Bldg. der intercellularen Kittsubstanz. Sie werden schnell resorbiert u. nach Sättigung mit dem Harn ausgeschieden. Die fettlös. Vitamine halten die Funktionstüchtigkeit von Spezialorganen aufrecht, werden langsam aufgenommen, bilden beträchtliche Depots, so daß ein akuter Mangel selten eintritt. Das Fehlen eines einzigen Vitamins ist kaum in der Lage, z. B. Pellagra, Beri-Beri oder Skorbut hervorzurufen. Es kann aber Verdauungsstörungen u. Appetitlosigkeit verursachen, die durch geringere Nahrungsaufnahme u. -ausnutzung oder durch Salzsäuremangel u. die damit verbundene geringere Extraktion der wasserlös. Vitamine zu Mangelerscheinungen führt. Damit ist die Dysfunktion einzelner Organe verbunden, wodurch deren Zusammenarbeit mit anderen Vitaminen gestört wird. Auf diese Art ist das Zustandekommen eines Syndroms erklärlich. (*Ann. intern. Med.* 15. [O. S. 20.] 45—51. Juli 1941. Augusta Ga., Univ., School of Med. and Hosp.) LOCH. 4587

L.-M. Sandoz, *Der Verdauungsapparat und Vitaminmangel. Eine kritische Studie*. Vf. bespricht die Beteiligung des Verdauungstraktes, die bei den meisten Avitaminosen in Erscheinung tritt, wobei dessen Läsionen teils der Ausgangspunkt, teils das Zielorgan der Carencen ist. Die klin. Auswirkungen der Avitaminosen auf den Verdauungsapp. werden beschrieben, wobei dem Auftreten von Multicarencen Rechnung getragen wird. — 26 Literaturangaben. (*Schweiz. med. Wschr.* 76. 1131—35. 2/11. 1946.) LOCH. 4587

G. Bajardi und A. Galeone, *Betrachtungen und allgemeine Fragen der Vitamintherapie*. Ausgehend von dem Mechanismus der Dehydrierungsvorgänge, die in der Zelle stattfinden, u. der Rolle, die die Vitamine (I) dabei spielen, werden die spezif. Wrkkg. besprochen. Ein Defizit ruft aber nicht nur am spezif. Organ Veränderungen hervor, sondern zieht auch andere Gewebe durch Wechselwrkg. in Mitleidenschaft, die bei entsprechender Auffüllung des Mangels günstig beeinflußt werden können. Es wird auch auf die günstige Wrkg. von I-Kombinationen hingewiesen, deren einzelne Komponenten sich gegenseitig unterstützen. In dieser Beziehung verdienen natürliche Quellen Beachtung, bei denen durch die Zubereitungsart Verluste vermieden werden müßten. Oft sind Vereinigungen von I mit Hormonen oder mit Mineralsalzen in der Therapie notwendig. (*Minerva med.* [Torino] 83. II. 169—77. 1/9. 1942. Turin, Univ., Ist. di Clinica. Med. Generale.) LOCH. 4587

Katharine Hope Coward, *Die Beziehungen zwischen der Gewichtszunahme von Ratten während der Versuchszeit der Vitamin-A- und B₁-Bestimmungen und den Standardabweichungen jener Zunahme*. Aus mehreren Hundert Gruppen von Ratten, die zu Vitaminbestimmungen gedient hatten, wurde die Standardabweichung σ der Gewichtszunahme nach $\sigma = \sqrt{\sum d^2 / (N - M)}$ ermittelt, wobei d die Abweichung vom Mittelwert

jeder Gruppe, N die Gesamtzahl der Tiere u. M die Anzahl der Gruppen bedeutet. σ betrug 9,58 für ♂ u. 8,22 für ♀ gegenüber 11,86 u. 9,74 aus Verss. vor einigen Jahren. Außerdem wurde festgestellt, daß die erreichbare Genauigkeit unabhängig von der Höhe der Gewichtszunahme ist. Die Ergebnisse beziehen sich gleicherweise auf *Vitamin A* u. *Vitamin B₁*. (Biochem. J. 36. 795—96. Dez. 1942. London, Coll. of Pharmaceutical Society.)

LOCH. 4587

Leopold R. Cerecedo und Leonard J. Vinson, *Wachstum, Fortpflanzung und Lactation von Mäusen, die hochgereinigtes Futter erhielten und der Einfluß von Folsäurekonzentraten auf die Lactation*. Vff. konnten mit dem in der Arbeit ausführlich beschriebenen künstlichen Futter, dem 5 krist. *Vitamine* der B-Gruppe sowie α -*Tocopherol* u. *Vitamin A*- u. *Vitamin D*-Konzentrate zugesetzt waren, bei Versuchsmäusen über mehrere Generationen befriedigende Ergebnisse in bezug auf Wachstum, Fortpflanzung u. Lactation erzielen. Durch Zulegen von *Folsäurekonzentraten* konnte die Lactation verbessert werden. (Arch. Biochemistry 5. 157—64. Sept./Dez. 1944. New York, Fordham Univ., Dep. of Chemistry.)

LOCH. 4587

Heikki Pitkänen, *Über den Vitaminhaushalt in der Schwangerschaft und im Wochenbett bezüglich der A- und B-Vitamine, der Nicotinsäure und des C-Vitamins*. I. Mitt. Mit besonderer Berücksichtigung der Ernährungslage in Finnland während des Krieges wird an Hand der Literatur der Bedarf an *Vitamin A* (I) u. *Carotin* (II) sowie deren Geh. im Blut besprochen. Nach einem Überblick über frühere Unterss. über den I- u. II-Bedarf von Schwangeren u. Wöchnerinnen kommt Vf. auf Grund eigener Unterss. zu folgenden Ergebnissen: In der Normalschwangerschaft sind die I-Werte im Serum ein wenig erniedrigt, die II-Werte bleiben normal. Nach der Entbindung sinken die II-Werte, die I-Werte steigen. Die Adaptionswerte sind bei Wöchnerinnen besser als bei Graviden. Bei Komplikationen während der Schwangerschaft durch Hyperemesis u. Anämie finden sich n. Adaptionswerte, obwohl der I- u. II-Geh. des Serums abgesunken ist. In Nephrogestosefällen sind die Adaptionswerte besser als bei Normalen, gleichzeitig ist I u. II leicht erhöht. (Acta Obstetricia Gynecol. scand. 24. 504—77. 1944. Helsinki, Univ., Med.-Chem. Inst.)

LOCH. 4587

W. van Zeben, *Die Resorption von Carotin beim Menschen*. Von Kleinkindern mit Milchdiät werden von einer *Carotin* (I)-Erdnußölgg. 33% I resorbiert (Faecesanalyse), etwa ebensoviel wie von Erwachsenen, die rohe, fein verriebene Karotten oder Spinat bekamen. Von gekochten, ebenso zubereiteten Karotten oder Spinat wurden nur 2 bis 12% I resorbiert (Faecesanalyse). Dieselben Ergebnisse drückten sich auch im I-Spiegel des Bluteserums aus, indessen wurden hier keine Beziehungen zum Vitamin-A-Spiegel gefunden. (Z. Vitaminforsch. 17. 74—84. 1946. Utrecht, Centr. Inst. for Nutr. Res.)

LOCH. 4587

Torben K. With, *Die Möglichkeit der biologischen Wirksamkeit von Carotin und Vitamin-A-aktiven Carotinoiden ohne vorherige Umwandlung zu Vitamin A im Organismus*. Bei Nachprüfung der einschlägigen Literatur findet Vf. große Unterschiede zwischen den *Carotinmengen*, die biol. wirksam sind u. den in der Leber gespeicherten. Er weist außerdem darauf hin, daß *Kryptoxanthin* (I), das nach Umwandlung nur eine *Vitamin-A* (II)-Hälfte ergeben würde, für das Huhn biol. die gleiche Wirksamkeit entfaltet wie II selbst. Außerdem kommt auch im Eigelb nur ein Carotinoid vor, welches wie I eine OH-Gruppe am Jononring trägt. Zumindest für diese Species hätte also die Provitaminhypothese, derzufolge Carotinoide erst in II umgewandelt werden müssen, bevor sie biol. wirksam werden, keine Gültigkeit. (Z. Vitaminforsch. 17. 88—97. 1946. Kopenhagen, Rigshosp.)

LOCH. 4587

Jean M. Patterson, E. W. McHenry und W. A. Crandall, *Die physiologischen Eigenschaften des Vitamins A*. I. Mitt. *Spezifische Wirkung auf Körpergewicht und Körperzusammensetzung bei weißen Ratten*. 3—4 Wochen alte Ratten wurden bei einer Diät, die aus Casein, dextrinierter Reisstärke, Hefe, Salzmischung u. bestrahltem Ergosterin bestand, gehalten. Die erste Gruppe erhielt diese Kost ad libitum plus 5 I.E. *Vitamin A* (I) pro Tag, die zweite Gruppe ohne Zusatz von I, während die dritte Gruppe die gleiche Menge Futter erhielt, die die zweite Gruppe am Vortage verbraucht hatte plus einer Zulage von 5 I.E. I. Bei etwas erhöhtem Futterverbrauch der ersten Gruppe gegenüber den beiden anderen, bes. von der dritten Woche ab, betrug die Körpergewichte nach 6 Wochen 152, 123 u. 148 g in der ersten, zweiten u. dritten Gruppe. Wie die Analyse der gesamten Körpersubstanz der getöteten Ratten zeigte, kamen 32% der Gewichtsdiffrenz zwischen der zweiten u. dritten Gruppe auf W., 52% auf Fett u. 16% auf Protein. I begünstigt sowohl die Nahrungsaufnahme wie auch die Futterverwertung. (Biochem. J. 36. 792—94. Dez. 1942. Ottawa, Univ. of Toronto, Dep. of Pensions and National Health.)

LOCH. 4587

A. Matet und J. Matet, *Fütterung unter Zusatz von Aktivkohle und vorzeitige A-Avitaminose. Anwendung auf die Bereitung von Vitamin-A-freiem Futter. Vitamin-A-(I)-frei gefütterte Ratten verlieren früher an Gewicht, erkranken eher an Xerophthalmie u. sterben eher, wenn dem Futter 2% Aktivkohle (II) zugefügt werden. Autopsie läßt noch andere Mangelschäden erkennen, wahrscheinlich C- u. K-Avitaminose. Mit I-armem Futter wird das gleiche beobachtet. Ratten, die sich durch große I-Gaben eine Leberreserve von ca. 1400—1600 I.E. I zulegen konnten, wurden anschließend mit natürlichem, aber I-armem Futter ernährt, wobei eine Gruppe gleichzeitig 2% II erhielt. Bis zur Erschöpfung der Leberreserve (nach 70 Tagen) verhielten sich beide Gruppen gleich. In der anschließenden Phase wurden die gleichen oben geschilderten Beobachtungen gemacht. An Stelle von präpariertem kann in Tierverss. natürliches I-armes Futter unter Zusatz von II verwendet werden, um eine experimentelle A-Avitaminose zu erzeugen. (Bull. Soc. Chim. biol. 27. 513—18. Okt./Dez. 1945. Commentry, Labor. de Recherches de L'Alimentation Equilibrée.)* LOCH. 4587

K. C. D. Hickman, Marian Woodside Kaley und Philip L. Harris, *Covitamin-Untersuchungen. 1. Mitt. Die Vitamin-A einsparende Wirkung natürlicher Tocopherolkonzentrate. Unter Covitamin E-Aktivität verstehen Vff. die nicht spezif. Wrkg., die Aktivität anderer Vitamine oder Hormone zu steigern, anders als bei Synergisten, bei denen stöchiomet. Verhältnisse oder spezif.-physiol. Bindungen vorherrschen müssen. Die Verss. zum Nachw. dieser Wrkg. wurden an Ratten unternommen, die in bezug auf ihre Vitamin A (I)-Versorgung hart an der Grenze des Minimums gehalten wurden, wobei einzelne Gruppen Vitamin E (II)-Zulagen in Form von Baumwollsaatöl oder Weizenkeimöl erhielten. Bei den letzten war die Gewichtszunahme höher. Acetat war wirkungsvoller als reines I. Die Zeit, um bei Ratten I-Mangel zu erzeugen, u. die Überlebenszeit wird durch II-Zulagen verlängert. (J. biol. Chemistry 152. 303—11. Febr. 1944. Rochester, N. Y., Distillation Products, Inc.)* LOCH. 4587

Philip L. Harris, Marian Woodside Kaley und K. C. D. Hickman, *Covitamin-Untersuchungen. 2. Mitt. Die Carotin einsparende Wirkung natürlicher Tocopherolkonzentrate. (1. vgl. vorst. Ref.) Ähnliche Verss. wie in früheren Covitamin-Unterss. (1. c.) wurden auch mit Carotin (I) an Stelle von Vitamin A gemacht. Dabei zeigte sich, daß kleine Mengen Tocopherol (II) die Wrkg. kleiner I-Mengen steigern konnte, größere Mengen II hatten auf die Wrkg. von I keinen Einfl. mehr, begünstigten aber andere Wachstumsfaktoren. (J. biol. Chemistry 152. 313—20. Febr. 1944.)* LOCH. 4587

K. C. D. Hickman, Marian Woodside Kaley und Philip L. Harris, *Covitamin-Untersuchungen. 3. Mitt. Die einsparende Wertigkeit der Tocopherole und ihre Wirkungsweise. (2. vgl. vorst. Ref.) Die Vitamin-A-sparende Wrkg. der Tocopherole (vgl. vorst. Ref.) wurde für ihre einzelnen Vertreter geprüft, wobei α -, β - u. γ -Tocopherol ungefähr als gleichwertig befunden wurden. Natürliche Mischungen der Komponenten, wie in Konzentrat aus Ölen, waren ein wenig aktiver. Die größte Wrkg. zeigte die Kombination mit *Palmitylascorbinsäure*. Wenn Vitamin E (I) nicht gleichzeitig mit dem Vitamin A (II) gegeben wird, entfaltet es keine Covitamineigenschaften. Auch parenteral verabreichtes Tocopherol (III) zeigt keine Wirkung. Daraus ist zu schließen, daß es im Magendarmtraktus als Antioxydans wirksam wird. Es konnte gezeigt werden, daß *Lavrylhydrochinon* ähnliche Wrkgg. auf II ausübt. Per os verabfolgtes I ist sogar imstande, parenteral zugeführtes II in seiner Wirksamkeit zu steigern. Wahrscheinlich besteht für das letzte auch noch im kreisenden Blut die Gefahr der oxydativen Zerstörung, wenn es das Gefäßsyst. passiert, das mit der Darmwand im Zusammenhang steht, wovon es aber durch das von der Darmwand resorbierte III geschützt wird. Auch die in den Faeces gefundenen Carotinmengen sind höher, wenn III gegeben wurde. (J. biol. Chemistry 152. 321—28. Febr. 1944.)* LOCH. 4587

Albert E. Sobel und Harold Werbin, *Spektrophotometrische Untersuchungen einer neuen colorimetrisch auswertbaren Reaktion des Vitamins A. Fügt man zu 1 ccm einer Chloroformlösung, die Vitamin A (I), Carotin, oder beides enthält, 4 ccm Glycerin-1,3-dichlorhydrin, so entsteht eine Blaufärbung mit einem Absorptionsmaximum bei 625 μ , die innerhalb 2 Min. in Violett mit einem Absorptionsmaximum bei 550 μ übergeht, wobei auch die Messungen ausgeführt werden. Der Extinktionskoeff. bei 30—40 μ Spaltbreite beträgt $E_{1\text{cm}}^{1\%} 550 \mu = 1010$, ist also 4 mal niedriger als $E_{1\text{cm}}^{1\%} 615 \mu = 3900$ für die SbCl_5 -Reaktion. Vorteile der neuen Farbrk. sind Beständigkeit bis 10 Min., stabiles Reagens u. die Toleranz gegen Feuchtigkeit. Vitamin D_2 , Vitamin D_3 , Ergosterin, 7-Dehydroergosterin u. Cholesterin stören nicht. Mit einer Mischung von α - u. β -Carotin (1:9) entsteht eine grüne Farbe mit den Absorptionsmaxima bei 425 μ u. 625 μ . Carotin muß daher bes. ohne Reagens durch seine gelbe Farbe bei 440 μ bestimmt u. nachher ein Tabellenwert abgezogen werden, wenn I errechnet wird. (J. biol. Chemistry 159. 681—91. Aug. 1945. Brooklyn, N. Y., Jewish Hospital.)* LOCH. 4587

Harry Sobotka, Susan Kann und Wilhelmine Winternitz, Die fluorometrische Analyse von Estern des Vitamins A. Die Ester des Vitamins A (I) erfahren durch UV-Bestrahlung eine Erhöhung ihrer grünen Fluoreszenz, die beim freien A. nicht auftritt. Die Intensität steigt während der ersten 10 Min. an, geht durch ein Maximum u. fällt dann wieder ab. Die Kurven sind für die Ester der Essigsäure, Laurinsäure, Myristinsäure, Palmitinsäure u. Ölsäure prakt. gleich. Der Ester der Azobenzolcarbonsäure steigt ca. 6mal langsamer an, was auf die starke Absorption des Esters zurückzuführen ist u. einer Bestrahlung mit geringerer Intensität gleichkommt. Der Ester der Linolsäure hat ein tiefer liegendes Maximum, weil diese Säure eine sek. Photooxydation beschleunigt, wobei das fluoreszente Prod. zerstört wird. Durch Einleiten von CO_2 kann diese Wrkg. unterdrückt werden. Die Best. der Fluoreszenzmaxima erlaubt, die Ester quantitativ zu bestimmen, wobei für Linoleate Korrekturen angebracht werden müssen. In Mischungen von I mit seinen Estern wird zuerst der gesamte I-Geh. mittels der CARR-PRICE-Rk. bestimmt u. dann aus dem Fluoreszenzmaximum an Hand eines Nomogramms der prozentuale Anteil von freiem A. u. Ester des I. (J. biol. Chemistry 152. 635—39. März 1944. New York, Mount Sinai Hosp.) LOCH. 4587

E. Glanzmann, K. Meier und B. Walthard, Experimentelle und klinische Untersuchungen über Verhütung und Heilung der Rachitis durch Citronensäure. Experimentelle Rattenrachitis kann durch Zulage von 5% Citronensäure (I) verhütet oder geheilt werden, gleichzeitig wird das Wachstum verbessert. Wie die gebildeten Krankengeschichten zeigen, konnten auch bei der Behandlung der Rachitis des Kindes mit I oft raschere Erfolge als mit Vitamin D erzielt werden. Diese Behandlung fördert die Resorption des Ca, damit auch indirekt des P durch Bldg. eines resorbierbaren Ca-Citratkomplexes. Überhöhte P-Spiegel konnten andererseits gesenkt werden. Es wurden ca. 1,25 g I in 5 Dosen pro Tag gegeben. (Z. Vitaminforsch. 17. 159—206. 1946. Bern, Univ., Kinderklin.) LOCH. 4587

E. Glanzmann, K. Meier und E. Uehlinger, Experimentelle Untersuchungen über Calciumsulfat-Rachitis bei Ratten und ihre Beeinflussung durch den Vitamin D-Stoff. Durch sulfatreiches Trinkwasser wird bei Ratten eine röntgenol. nachweisbare Osteoporose erzeugt. Durch Ersatz von CaCO_3 durch CaSO_4 in der rachitogenen MCCOLLUM-Kost wird Wachstumshemmung, vorzeitiger Tod, Osteoporose u. schwere Rachitis hervorgerufen. Einmalige Verabreichung von 25000 I.E. Vitamin D führt zur völligen Heilung. (Z. Vitaminforsch. 17. 130—42. 1946. Bern, Univ., Kinderklin., St. Gallen, Kantonspital, Pathol. Inst.) LOCH. 4587

Carl Müller und Hans Mislin, Zur Wirkung des E-Vitamins. Einfluß auf Wachstum und Entwicklung der Kaulquappe. Im Kaulquappentest erwies sich die Zulage von in Sesamöl gelöstem Tocopherol als wachstumsfördernd u. metamorphosebegünstigend. Überraschend hatte Weizenkeimöl aus ungeklärten Gründen einen ungünstigen Erfolg. (Z. Vitaminforsch. 16. 169—75. 1945. Bern, Hallerianum.) LOCH. 4587

W. O. Lundberg, Richard H. Barnes, Marion Clausen und George O. Burr, Der Einbau und der Vorrat von α -Tocopherol im Eingeweidefett. Wenn Ratten mit Fett gefüttert werden, dessen Tocopherolgeh. durch Lufteinblasen zerstört worden ist, so zeigt das Eingeweidefett der Ratten in Oxydationsverss. mit der WARBURG-App. keine Induktionsperiode. Nach Zusatz von synthet. α -Tocopherol (I) in steigenden Mengen bis zu 80 γ /g wird die Induktionsperiode unter den Versuchsbedingungen auf fast 12 Std. verlängert. Im Fett E-avitaminot. Ratten erreicht die Induktionsperiode erst 7 Tage nach Verabfolgung einer einzigen I-Dosis ihr Maximum u. fällt dann langsam ab. Chem. Unters. machen es wahrscheinlich, daß das I in unveränderter Form im Fettgewebe deponiert wird. (J. biol. Chemistry 153. 265—74. April 1944. Minneapolis, Univ. of Minn., Div. of Physiol. Chemistry.) LOCH. 4587

Wm. M. Govier, Naomi Yanz und Mary E. Grellis, Der Einfluß von α -Tocopherol-phosphat bezüglich der Wirkung von Digitoxin und ähnlichen Verbindungen auf den Stoffwechsel des Herzmuskels in vitro. Gewisse Formen der Herzmuskelschwäche beruhen auf einer mangelhaften Sauerstoffdiffusion in die hypertrophierten Muskelfasern, die eine Zerstörung von Codehydrase I u. damit verbunden eine Störung des Milchsäureabbaues nach sich zieht. Da α -Tocopherol (I) den Muskelstoffwechsel beeinflußt, sollten die Verss. darüber Auskunft geben, ob I irgendwie in den Wirkungsmechanismus der glykosid. Herzmittel wie Digitoxine (II) usw. verwickelt ist. Verss. in vitro zeigten, daß II das Milchsäuredehydrogenasesyst. aktiviert, wenn unter anaeroben Bedingungen gleichzeitig ein Mangel an I besteht, wobei II die Wrkg. der Coenzym-I-Nucleotidase hemmt u. damit die Codehydrase I schützt. Ähnliche, wenn auch schwächere Wrkgs. hatten Ouabain, Digitonin, Cholesterin, Östron u. Testosteron. (J. Pharmacol. exp. Therapeut. 88. 373—81. Dez. 1946. Dep. of Pharmacologic, Medic Res. Div. Sharp and Dohme, Inc. Glenolden, Penn.) LOCH. 4587

Leonard R. Hines und H. A. Mattill, *Die chemische Bestimmung von Tocopherolen in Leber und Muskel; Tocopherol im Harn und den Fäces.* Bei der Best. von Tocopherol (I) in Lebern stört Cholesterin, das aber nur dann von Florisil durchgelassen wird, wenn Vitamin A anwesend ist. Wenn man die PAc.-Extrakte mit 85%ig. H₂SO₄ behandelt, wird Vitamin A zerstört u. Cholesterin kann nicht mehr in die zur Colorimetrie bestimmte Fraktion gelangen. Wenn I im Gewebe an H₃PO₄ gebunden ist, muß das Untersuchungsmaterial noch einer Hydrolyse mit HCl unterzogen werden. — Ratten haben einen hohen I-Geh. in der Leber, der auch bei Unterangebot nicht so schnell absinkt wie in den Muskeln. I wird nicht mit dem Harn, sondern mit den Faeces ausgeschieden. (J. biol. Chemistry 149. 549—54. Aug. 1943. Iowa City, State Univ. of Iowa, Bioch. Labor.) LOCH. 4587

Frank Maltaner und Elizabeth Maltaner, *Die Rolle von Cephalin und „Thromboplastin“ bei der Plasmakoagulation von Hühnchen, die an Vitamin-K-Mangel leiden.* Vff. setzten 4—6 Wochen alte Hühnchen auf Vitamin K (I)-Diät. Bei n. Wachstum zeigten diese Versuchstiere charakterist. hämorrhag. Erscheinungen u. bildeten kein gelbes Pigment im Blut u. Gewebe. Zufuhr von Carotin u. 2-Methyl-1.4-Naphthochinon bewirkte keine Pigmentbldg., wohl aber Herst. der n. Koagulation von Blut u. Plasma. — Zellfreies Plasma von I-freien Hühnchen koagulierte nicht, während bei den Kontrollen die Gerinnung nach 1—2 Std. eintrat. Blutplasma der kranken Hühnchen koagulierte auch nach Zusatz von Cephalin u. CaCl₂ nicht, wohl aber sofort, wenn frisches oder durch Erhitzen inaktiviertes Säugetierserum zugefügt wurde. Frisches Hühnerserum hatte im Verein mit Cephalin u. CaCl₂ keine bzw. kaum eine Wrkg. auf die Gerinnung von n. oder krankem Plasma. Brustmuskelsextrakte aus n. oder kranken Hühnchen besaßen gleiche koagulierende Wrkg., u. zwar brachten sie nach Zusatz von CaCl₂ n. Plasma sofort, krankes Plasma nach 5—15 Min. zur Gerinnung. — Vff. untersuchten ferner die Prothrombin-Wrkg. von frischem u. erhitztem Säugetier- u. Hühnerserum zusammen mit Cephalin u. CaCl₂ auf Pferdeplasma als Substrat; dabei war nur das frische Säugetierserum wirksam. Die Befunde erlauben noch keine befriedigende Erklärung, jedoch scheint festzustellen, daß die Verzögerung der Blutgerinnung bei I-armen Hühnchen nicht nur auf einen entsprechenden Mangel an Prothrombin zurückzuführen ist. (Arch. Biochemistry 2. 37 bis 47. 1943. Albany, New York, State Dep. of Health.) ERXLBEN. 4587

Alfredo de Gennaro und Salvatore Scaletta, *Der Einfluß des Vitamin K auf das Blutproteingleichgewicht bei Leberkranken.* Um den Einfl. des Vitamins K (I) auf das Proteingleichgewicht des Blutes zu untersuchen, wurden 12 Patienten, die verschiedenartige Leberschäden aufwiesen, intravenös mit I behandelt; bei Dauerbehandlung bis zu 12 Tagen wurde es intramuskulär gegeben. In den Fällen, in denen die Serumproteinwerte gegenüber der Norm stark abgenommen waren, hatte I weder auf das Gesamteiweiß noch auf das Verhältnis Albumin: Globulin einen Einfluß. In den anderen Fällen, ausgenommen einer mit Carcinom, wurde das Verhältnis, wenn mitunter auch erst nach längerer Behandlung, gebessert. (Minerva med. [Torino] 34. I. 169—72. 24/2. 1943. Catania, Clin. Medica generale dell'Univ.) LOCH. 4587

John B. Field und Karl Paul Link, *Über die durch Vitamin K hervorgerufene Hyperprothrombinämie.* Entgegen anderen Beobachtern fanden Vff., daß große Dosen 2-Methyl-1.4-naphthochinon (Vitamin K), die Ratten, Hunden u. Kaninchen verabfolgt wurden, sehr wohl übernormale Prothrombinzeiten verursachen können. Die Hyperprothrombinämie hielt je nach der Dosis mehrere Tage an. Tox. Wrkkg. wurden auch nach Gaben von 50 mg/kg Körpergewicht nicht beobachtet. Die Bisulfitverb., die wasserlös. ist, zeigte den gleichen Effekt. (J. biol. Chemistry 156. 739—41. Dez. 1944. Madison, Univ. of Wisconsin, Agric. Exp. Station, Dep. of Biochem.) LOCH. 4587

Norman Rosenthal und Shepard Shapiro, *Nebenwirkungen antihämorrhagischer Chinone.* 2. Mitt. *Blutdruckwirkung bei chronischer Hypertonie.* Eigenartigerweise vermag das Vitamin K ähnelnde Tetra-Na-Salz des 2-Methyl-1.4-naphthohydrochinon-diphosphorsäureesters (I) (Synkavit) neben seiner prim. antihämorrhag. Wrkg. auch in Fällen chron. Überdrucks eine kräftige blutdrucksenkende Wrkg. auszuüben. Die zur Auslösung solcher Wrkg. nötigen Dosen sind höchst verschieden u. betragen im Mittel 25 mg für die orale u. 38 mg für die intravenöse, zumeist wirksamere Applikation. Gesunde Personen bleiben unbeeinflusst. Bemerkenswerterweise besteht kein Zusammenhang zwischen Prothrombin-(II) u. Blutdruckwirkung. Das läßt vermuten, daß I im Hinblick auf die Blutdrucksenkung vielleicht nicht als Ganzes, sondern nur als Spaltprod. zur Wrkg. kommt, oder daß es, losgelöst von der II-Wrkg., irgendwelche für die Blutdrucksenkung verantwortliche Stoffe oder Stoffsysteme mobilisiert. Hierfür spricht zugleich die relativ lange Anlaufzeit des I, die es für die Behandlung akuter Fälle unbrauchbar macht. Thrombosegefahr ist bei anhaltender I-Medikation nicht zu befürchten, da für das Zustandekommen einer Thrombose noch andere Faktoren als nur die II-Ausschüttung notwendig sind. Eine

mit Dicumarol gelöste Thrombose kam nach nachfolgender *Menandionbisulfit*-Therapie trotz 3 Tage währender Hyperprothrombinämie nicht wieder zum Vorschein. Irgendwelche subjektiven oder objektiven Nebenerscheinungen konnten nicht festgestellt werden. (*J. Pharmacol. exp. Therapeut.* 85, 294—98. Dez. 1945. New York, Univ.)

C. O. LAUBSCHAT. 4587

F. Sargent, P. Robinson und R. E. Johnson, *Wasserlösliche Vitamine im Schweiß*. Schweiß wurde von Mäusen gewonnen, die in Klimäräumen unter den Bedingungen des feuchten Tropenklimas u. des trockenheißen Wüstenklimas einer Belastung unterworfen waren. In Vorvers. wurde festgestellt, daß Ascorbinsäure im Schweiß zerstört wird, aber durch 6%ig. Metaphosphorsäure stabilisiert werden kann. In frischem Schweiß wurden bei der Hälfte der Verss. Dehydroascorbinsäure ca. 0,2 mg/100 ml gefunden, die Nicotinsäuremengen betragen 0,1 mg/100 ml. Thiamin, Diphosphothiamin, Riboflavin u. F₁- u. F₂-Pigmente (NAJJAR u. WOOD, *Proc. Soc. Exp. Biol. Med.* 44. [1940.] 386) konnten nicht festgestellt werden. (*J. biol. Chemistry* 153, 285—94. April 1944. Boston, Harvard Univ., Morgan Hall, Fatigue Labor.)

LOCH. 4587

Roger J. Williams, Margaret A. Eppright und Elizabeth Cunningham, *B-Vitamine in Gewebe von Ratten, die bei hohen und niedrigen Temperaturen gehalten wurden*. Ratten wurden mit verschieden zusammengesetztem Futter bei 20° u. 32° gehalten. Nach 3 Wochen wurden sie getötet u. Hirn, Herz, Leber, Niere u. Muskel auf ihren Geh. an Riboflavin, Nicotinsäure, Pantothensäure, Folsäure, Pyridoxin, Biotin, Inosit u. p-Aminobenzoensäure untersucht. Dabei zeigten sich keine wesentlichen Unterschiede, die durch die Temp. bedingt sein konnten. Bei der Thiaminbest. mit Hefe schienen die Organextrakte der bei hoher Temp. gehaltenen Tiere einen unbekanntes Wachstumsfaktor für *S. salivarius* zu enthalten. Unterschiede in den Inositwerten, die einmal nach Säurehydrolyse, ein zweites Mal nach enzymat. Spaltung erhalten wurden, deuten darauf hin, daß Inosit in den einzelnen Organen in verschied. Bindung vorliegt. (*Arch. Biochemistry* 5, 299—306. Sept./Dez. 1944. Austin, Texas, Univ., Biochem. Inst.)

LOCH. 4587

E. E. Rice, M. E. Daly, J. F. Beuk und H. E. Robinson, *Verteilung und Vergleich einiger zum B-Komplex gehöriger Vitamine im Muskelgewebe des Schweins*. 24 Muskelproben von 4 Schweinen wurden auf ihren Thiamin-, Riboflavin-, Nicotinsäure- u. Pantothensäure-Geh. untersucht. Die Unterschiede innerhalb der Muskeln eines einzelnen Tieres zeigten Schwankungen bis 300%. Im allg. geht hoher Thiamingeh. mit hohem Nicotinsäure-, aber niedrigem Riboflavin- u. Pantothensäuregeh. parallel. (*Arch. Biochemistry* 7, 239—46. Juni/Aug. 1945. Chicago, Ill., Swift & Co.)

LOCH. 4587

WM. de B. MacNider, *Die Unwirksamkeit des Vitamin-B-Komplexes, als Leberextrakt die Nieren vor der toxischen Wirkung des Urannitratates zu schützen*. Subcutane Injektionen von Uransalzen (I) verursachen bei Versuchstieren tox. Nierenschäden, die bei jüngeren Tieren weniger schwer sind. In gleichem Sinne bestanden auch Unterschiede in der Glucosurie, im Acetessigsäuregeh. des Harns u. im Säure-Basen-Gleichgewicht. Der Vers., die durch I hervorgerufene Schädigungen der Niere mit den Begleiterscheinungen durch Injektionen mit Leberextrakten als Quelle des Vitamin B-Komplexes zu unterdrücken oder zu mildern, hatten keinen Erfolg. (*J. Pharmacol. exp. Therapeut.* 88, 323—26. Dez. 1946. Univ. of North Carolina, Labor. of Pharmacol.)

LOCH. 4587

M. R. A. Peters, *Die Rolle des Aneurins in biochemischen Prozessen*. Zusammenfassender Vortrag über die biochem. Vorgänge, bei denen Aneurin eine Rolle spielt. (*Bull. Soc. Chim. biol.* 28, 700—15. Okt./Dez. 1946.)

LOCH. 4587

A. Schott, *Durch Vitamin-B₁-Mangel hervorgerufene cardiovasculäre Störungen*. Es wird das klin. Bild von Herzkrankheiten beschrieben, die durch Mangel an Vitamin B₁ hervorgerufen werden. Digitalis u. Diuretica sind dabei ohne therapeut. Wirkung. Die Behandlung besteht in Ruhe u. Vitaminverabfolgung. (*Practitioner* 154, 919. 46—49. Jan. 1945. Guy's Hosp.)

LOCH. 4587

R. W. Luecke, L. S. Palmer und Cornelia Kennedy, *Einfluß von Thiamin- und Riboflavinmangel auf Ratten, die verschiedenes Futterausnutzungsvermögen besitzen*. Von zwei seit 15 Jahren gezüchteten Rattenstämmen zeigte der eine wesentlich günstigere Futterverwertung, bei dem die Gewichtszunahmen um 38% höher lagen, der Futterverbrauch jedoch nur 5% größer war. Der kräftigere Stamm entwickelte nach Fütterung mit Thiamin (I)-freier Kost erst nach 90 Tagen milde Polyneuritiserscheinungen, während der schwächere in 58 Tagen schon akute Erscheinungen zeigte. Bei Riboflavin (II)-freier Kost reagierten die Tiere des kräftigen Stammes mit stärkeren Ausfallerscheinungen. Günstige Futterverwertung geht also mit niedrigem I-Bedarf u. hohem II-Bedarf Hand in Hand. Weiter wurde gefunden, I-Mangel steigert die II-Konz. und II-Mangel steigert die I-Konz. in Rattenlebern u. Rattennieren. (*Arch. Biochemistry* 5, 395—400. Sept./Dez. 1944. St. Paul, Univ. of Minnesota, Div. of Agric. Biochem., Sect. of Animal Nutr.)

LOCH. 4587

J. C. Zillhardt, Keith MacLean und William P. Murphy, *Der Einfluß von Thiamin auf die bei behandelter perniziöser Anämie zurückbleibenden Nervenstörungen.* Nach der Behandlung von perniziöser Anämie mit Leberpräp. verbleiben oft von den Nerven ausgehende Erscheinungen. 19 Patienten wurden zusätzlich mit Vitamin B₁ behandelt. Im Verlauf der Behandlung wurden sie dreimal einer genauen neurolog. Prüfung unterzogen. Es wurden 3000 I.E. Thiamin 3mal je Woche intramuskulär oder 990 I.E. oral 2mal täglich verabfolgt. Es wurden bemerkenswerte Besserungen erzielt, die bei intramuskulärer Verabfolgung eindrucksvoller waren als bei peroraler. Die Fortsetzung der Behandlung über 2 Monate hinaus ergab keine weitere Besserung. (Ann. intern. Med. 15. [O. S. 20.] 33—43. Juli 1941. Boston, Mass., Peter Bent Brigham Hosp.) LOCH. 4587

J. C. Zillhardt, Isabel Howard und William P. Murphy, *Der Einfluß des Vitamin-B-Komplexes auf die bei behandelter perniziöser Anämie zurückbleibenden Nervenstörungen.* Ähnliche Verss. bei gleicher Indikation wie die mit Vitamin B₁ (I) ausgeführten (vgl. vorst. Ref.) wurden an 7 weiteren Patienten vorgenommen. Sie erhielten drei Monate lang wöchentlich dreimal 2 mg (600 I.E.) I, 0,3 mg Vitamin B₂, 10 mg Nicotinsäure, 30 Ratteneinheiten Vitamin B₆ u. 30 Kükeneinheiten Filtratfaktor (Pantothensäure). Im Vgl. zu 6 Kontrollverss., bei denen nur Kochsalzlg. injiziert wurde, waren kaum Unterschiede zu bemerken. (Ann. intern. Med. 15. [O. S. 20.] 44. Juli 1941.) LOCH. 4587

M. Rodrigues Cardoso, J. Moniz Pereira und Kirio Gomes, *Beitrag zur Kenntnis des Vitamins B₁.* 1. Mitt. *Wirkung des Vitamins B₁ auf den isolierten Uterus des Meerschweinchens.* Meerschweinchen wurden die Ovarien entfernt, u. sie erhielten 5 Monate später 1000 I.E. Progynon B. Dann wurde das linke Uterushorn herausgenommen u. in 38° warme Tyrodelsg. gelegt. Es zeigte unter der Nachwirkung des Östrons rhythm. Bewegungen. Durch Zufügen von 30 mg Vitamin B₁ wurde die Spannung vermindert, die Frequenz der Kontraktionen erhöht, aber deren Amplitude verringert. Auch ein zeitweiliges oder endgültiges Verschwinden der Kontraktionen konnte beobachtet werden. (Arch. portugaises Sci. biol. 6. 55—59. 1941. Lissabon, Inst. Rocha Cabral.) LOCH. 4587

J. Moniz de Bettencourt und F. S. Albergaria Ambar, *Beitrag zur Kenntnis des Vitamins B₁.* 2. Mitt. *Wirkung des Aneurins auf das isolierte Herz der Schildkröte.* (1. vgl. vorst. Ref.) Durch das überlebende Herz der Schildkröte ließ man neutralisierte u. nicht neutralisierte Lsgg. von Vitamin B₁ in Konz. von 1 : 150 bis 1 : 10⁷ strömen. Dabei trat eine für das Vitamin charakterist. Änderung im rhythm. Ablauf der Herztätigkeit ein. Diese war bei den sauren Lsgg. in geringer Konz. verdeckt, weil hier eine nicht für das Vitamin spezif., sondern durch den hohen Säuregrad hervorgerufene hinzutrat. (Arch. portugaises Sci. biol. 6. 60—65. 1941. Lissabon, Méd. Faculté de Inst. de Physiol.) LOCH. 4587

J. Moniz de Bettencourt, *Beitrag zur Kenntnis des Vitamins B₁.* 3. Mitt. *Einfluß des Aneurins auf die Herzwirkung des Acetylcholins bei der Schildkröte.* (2. vgl. vorst. Ref.) Der Einfl. des Acetylcholins (II) auf das überlebende Schildkrötenherz, das von RINGERLsg. durchflutet wird, kann durch Vitamin B₁ (I) in verschied. Weise verändert werden. Bes. im Gebiet niedriger Konz. (Acetylcholin: 1 : 10¹¹, Vitamin B₁: 1 : 10⁷) wurde manchmal eine Verstärkung der Acetylcholinwrkg. hervorgerufen. Manchmal entwickelte sie sich aber unter dem Einfl. des I langsamer, wobei neuerliche Zusätze von II noch weniger oder überhaupt nicht mehr wirkten. Wird außerdem noch *Schildkrötenserum* zugesetzt, so wird die Wrkg. des II durch I fast oder ganz aufgehoben. In einer Hypothese wird der Erscheinungskomplex so gedeutet, daß *Cholinesterase* durch I gehemmt wird. (Arch. portugaises Sci. biol. 6. 66—71. 1941.) LOCH. 4587

J. Moniz de Bettencourt und Mirabeau Cruz, *Beitrag zur Kenntnis des Vitamins B₁.* 4. Mitt. *Untersuchungen über die Reizung des Herzens der Schildkröte, auf das Aneurin einwirkt, durch den Vagusnerv.* (3. vgl. vorst. Ref.) Die durch Reizung des Vagusnervs hervorgerufenen Störungen der Herztätigkeit können durch Injektionen von Vitamin B₁ (I) in die Lungenvene der Schildkröte verringert oder aufgehoben werden. Manchmal tritt auch die entgegengesetzte Erscheinung ein, indem I die Vagusreize leicht verstärkt. (Arch. portugaises Sci. biol. 6. 117—21. 1941.) LOCH. 4587

Mario Lodi, *Die Aneurinämie.* 1. Mitt. *Die Bestimmung des Aneurin gehaltens menschlichen Blutes mit einer mikrochemischen Methode.* Oxalatblut wird mit der 10fachen Menge H₂O bidestill. hämolysiert, u. das Hämoglobin mit Methanol präcipitiert. Das gebundene Aneurin (I) wird durch Zufügen von Cystein, Papain u. Diastase nach Überschichten mit Toluol bei 37—39° in Freiheit gesetzt. Die Enteiweißung wird nach Ansäuern (HCl) u. Zufügen von Na₂SO₄ bei 90° vorgenommen. Nach dem Ausschütteln von Substanzen mit störenden Nebenfluoreszenzen mit Isobutanol wird I mit K₃[Fe(CN)₆] in alkal. Lsg. zu *Thiochrom* oxydiert u. in üblicher Weise unter Anwendung von UV bestimmt. Mit dieser Meth. wurde der mittlere I-Spiegel gesunder Versuchspersonen zu 11,6 γ% ermittelt. Nach

Mahlzeiten steigt er an, wird aber darauf durch einen Regulationsmechanismus wieder auf den Mittelwert zurückgeführt. Das Verf. gestattet, B₁-Avitaminose noch vor der Manifestierung klin. Symptome zu erkennen. (Z. Vitaminforsch. 17. 36—52. 1946. Leipzig, Anst. f. Vitaminforsch.) LOCH. 4587

Mario Lodi, *Die Aneurinämie*. 2. Mitt. *Der Aneurin- und Brenztraubensäurespiegel in B₁-hypovitaminotischen Zuständen bei kohlenhydratreicher Ernährung und körperlicher Anstrengung (Hungerödem)*. Bei Hungerödem ist der n. Aneurin-Geh. des Blutes von 9—13,5 auf 6,6 γ % erniedrigt, u. der n. Brenztraubensäuregeh. von 0,4—1,0 auf 2,5 mg% erhöht. Durch Verabfolgen von Vitamin B₁, Verbesserung der Arbeitsbedingungen u. der Ernährung können die Werte normalisiert werden, wonach auch andere Symptome des Hungerödems zum Verschwinden gebracht werden. (Z. Vitaminforsch. 18. 2—24. 1946. Lipsia, Ist. per le ricerche sulle Vitamine.) LOCH. 4587

E. C. Grob, *Beitrag zur Aneurinbestimmung. Vergleich zwischen dem Thiochrom- und dem Phycomyces-Test*. Thiochromtest, Formaldehydazotest u. Azotest nach MCCOLLUM u. PREBLUDA zur Best. von Aneurin (I) wurden einer krit. Unters. unterzogen. In vergleichenden Unters. mit dem Thiochromtest u. dem Phycomycesdirekttest wurde in den meisten Fällen befriedigende Übereinstimmung gefunden. Der Thiochromtest zeigt auch biol. unwirksame Derivv. des I an. (Z. Vitaminforsch. 17. 98—130. 1946. Bern, Univ., Inst. f. allg. u. spez. org. Chemie.) LOCH. 4587

Klaus Unna und Joseph G. Greslin, *Untersuchungen über die Toxizität und die Pharmakologie des Riboflavins*. Riboflavin (I) zeigte bei oraler Verabfolgung in Dosen bis zu 10 g/kg Körpergewicht weder bei der Ratte noch beim Hund tox. Wirkung. Da I nur zu 0,011% sein Na-Salz zu 2% in W. lösl. ist, mußten Suspensionen gegeben werden. Nach der Verabfolgung von I wurde in den ersten 24 Std. nur 0,1% im Harn wiedergefunden, hingegen enthielten die Faeces große Mengen, die sich schon durch ihre Farbe verrieten. Wenn I täglich in Dosen von 10 mg/kg Körpergewicht an Ratten u. von 25 mg/kg Körpergewicht an Hunde gegeben wurde (z. T. über 3 Generationen durchgeführt) zeigten sich ebenfalls keine tox. Erscheinungen. Auch subcutane Injektionen blieben 10 Tage örtlich deponiert, weswegen auch hier kein tox. Effekt sichtbar wurde. Dagegen starben die Tiere nach intraperitonealen Injektionen von 0,56 g/kg Körpergewicht durch Konkrementbildung. Nach Nahrungsverweigerung u. Anurie trat der Tod innerhalb 2—5 Tage ein. (J. Pharmacol. exp. Therapeut. 76. 75—80. Sept. 1942. Rahway, N. J., Merck Inst. for Therapeutic Res.) LOCH. 4587

Giambattista Bietti, *Über die Möglichkeit, daß in den Blutkreislauf eingeführtes Lactoflavin in das Augeninnere gelangt*. (Vgl. C. 1935. II. 3124.) Mit 80%ig. Aceton läßt sich aus der Kristalline des Auges bei mehrmaliger Extraktion ein gut fluoreszierender Extrakt erhalten, der Lactoflavin (I) enthält. Da festgestellt wurde, daß bei Katarakt I in der Linse fehlt, untersucht Vf., ob intravenös injiziertes I in die Linse gelangt. In Vers. mit Kaninchen ist 1 Std. nach Injektion von I (ca. 4 cm³/kg) in der Linse I festzustellen, wenn Stoffe zugesetzt werden, die die Durchlässigkeit der Blut-Auge-Schranke erhöhen. Auch direkte Einführung in die vordere Augenkammer wird vertragen. Die Möglichkeit einer therapeut. Anwendung bei Katarakt u. bei Hemeralopie wird erörtert. (Boll. Soc. ital. Biol. sperim. 13. 154—56. März 1938. Roma, Univ., Clin. ocul.)

R. K. MÜLLER. 4587

Leon J. DeMerre und William S. Brown, *Der Einfluß verschiedener Belichtungsbedingungen auf Riboflavinslösungen*. Die Lichtempfindlichkeit von Riboflavin (I)-Lsgg. kann bei der fluorometr. Best. Fehler verursachen. I-Lsgg. in W. mit etwas Essigsäure (pH 3,7) werden durch Bestrahlen im COLEMAN-Universal-Spektrophotometer nicht verändert. Bei pH 9 wird I auch ohne Licht zerstört. Durch diffuses Tageslicht (4—6 WESTON-Einheiten) wird I bei pH 3,7 auch nach 2 Std. nicht zerstört, wohl aber durch Tageslicht im Schatten (400—500 W.E.), noch schneller im Sonnenlicht. Durch einen 150-Watt-Reflektor wird es in 100 cm Entfernung nicht angegriffen, bei 30 cm Abstand ist die Einbuße in 2 Std. 50%. Ein Rotfilter schützt unter diesen Bedingungen schon bei 30 cm Entfernung, nicht aber Grün- u. Violettfilter mit max. Durchlässigkeiten bei 500 bzw. 420—440 μ u. Durchlässigkeiten von 46,8 bzw. 75%. Bei pH 6,3 ist auch das Rotfilter nicht wirksam genug. Im UV wird es auch bei pH 3,7 u. einer Entfernung von 100 cm rasch zerstört. Wenn I in Mischungen von 17 ml Butanol + 2 ml Pyridin + 1 ml Eisessig gelöst ist, tritt bei künstlicher Beleuchtung nur während der ersten 60 Min. eine ca. 60%ig. Zerstörung ein u. hält sich weiterhin auf dieser Höhe. Für Laborarbeiten mit I wird 150-W-Reflektor + Rotfilter mit 85% Durchlässigkeit bei 600 μ empfohlen. (Arch. Biochemistry 5. 181—90. Sept./Dez. 1944. Elgin State Hospital.) LOCH. 4587

V. Kocher, *Streptococcus faecalis, ein neuer Testorganismus zur mikrobiologischen Bestimmung von Lactoflavin und Pantothersäure*. Im Streptococcus faecalis wurde ein neuer

Testorganismus für *Lactoflavin* (I) u. *Pantothensäure* (II) gefunden. Die Nährlsgg., die Pepton, Hefeextrakt, Cystin, Asparagin u. Glucose sowie Salze enthalten, sind leicht herstellbar. Pepton enthält einen noch unbekannt, in neutralem Milieu hitzebeständigen Faktor, der für das Wachstum von *Streptoc. faec.* notwendig ist. Der I-Test wird bei pH 8—9 vorgenommen u. erstreckt sich auf den Bereich von 0,005—0,05 γ I/12 ml Nährlösung. Zur Best. von II müssen die Nährlsgg. ein pH von 6,8—7,0 besitzen. Testbereich zwischen 0,05 u. 0,5 γ II/12 ml Nährlösung. Die damit bei verschied. Prodd. erhaltenen Ergebnisse werden in Tabeller aufgeführt. (Z. Vitaminforsch. 16. 113—26. 1945. Basel, Aligena A. G.) LOCH. 4587

A. E. Schaefer, J. M. McKibbin und C. A. Elvehjem, *Untersuchungen über Nicotinsäuremangel bei Hunden*. Durch ein Grundfutter aus 66% Zucker, 19% gereinigtem Casein, 8% Baumwollsamensöl, 3% Lebertran, 4% Salzgemisch, Cholin u. B-Vitaminen außer Nicotinsäure kann bei jungen Hunden innerhalb 14—18 Tagen eine Avitaminose hervorgerufen werden. Der Bedarf beträgt 250—365 γ Nicotinsäure (I)/kg Körpergewicht, bei erwachsenen Tieren nur 200—225 γ . Der Vers. kann bei einzelnen Hunden bis 18mal wiederholt werden, wobei berechnet werden konnte, daß 1 mg I 34 g Gewichtszunahme entsprach. Dadurch, daß man dem Mangeltier statt I-Zulagen andere Stoffe gibt, kann deren Vitamingeh. bestimmt werden. Sulfapyridin (II) unterbindet die heilende Wrkg. von I, doch kann diese Hemmung durch Frischleber aufgehoben werden. Es scheint, daß II nicht in den Cozymasemechanismus eingreift, sondern nur die Bldg. des Cofermentes oder dessen Verwertbarkeit hindert, u. daß Frischleber ein labiles Eiweiß enthält, welches das II abfängt. (J. biol. Chemistry 144. 679—85. Aug. 1942. Madison, Wis., Dep. of Biochem.) LOCH. 4587

Alfio Rubino und Mario Simonelli, *Das Vitamin PP in der Therapie des Frühjahrskatarrhs der Augen*. Bei Frühjahrskatarrh der Augen wurde in 50 Fällen mit gutem Erfolg Vitamin PP angewandt. Es wurden 0,1 g intramuskulär u. im Verlaufe des Tages noch 3 mal 0,2 g Nicotinsäureamid per os gegeben, die freie Säure wurde weniger gut vertragen. Die Wrkg. des Vitamins wird mit der bei dem Frühjahrskatarrh auftretenden Dysfunktion der Nebennierenrinde in Zusammenhang gebracht. (Ann. Ottolmol. clin. Oculist. 70. 443—48. Juli 1942. Florenz, Univ., Clinica Oculistica.) LOCH. 4587

Marianne R. Bovarnick, *Chemische und biologische Bestimmung der Nicotinsäureamid-ähnlichen Substanz, die beim Erhitzen von Lösungen mit Asparagin und Glutaminsäure entsteht*. Wenn eine neutrale Lsg. (200 ml), die Asparagin (10 g), Glutaminsäure (I) (10 g), FeSO₄ · 7 H₂O (20 mg) u. MnSO₄ · 4 H₂O (30 mg) unter Durchleiten von O₂ 8 Tage auf 100° erhitzt wird, läßt sich daraus ein Ätherextrakt herstellen, der mit *Lactobac. arabinosus* biol. u. chem. mit CNBr u. Anilin wie Nicotinsäureamid reagiert. Statt I kann auch Methionin verwendet werden. Die quantitativen chem. u. mikrobiol. Bestimmungen stimmen sehr gut überein. (J. biol. Chemistry 149. 301—02. Juli 1943. Albany, N. Y., Dep. of Health, Div. of Labors. and Res.) LOCH. 4587

Leopold R. Cerecedo und John R. Foy, *Eiweißverbrauch und Pyridoxinmangel bei Ratten*. (Vgl. C. 1949. I. 1385.) Die ersten Symptome eines Pyridoxinmangels erschienen bei Ratten, die Vitamin B₆-frei ernährt wurden um so früher, je mehr Casein das Futter enthielt. Die Akrodyne wurde nach 60; 39; 34 bzw. 31 Tagen beobachtet, wenn der Caseianteil des Futters 15; 30; 45 bzw. 60% betrug. Auch die Schwere der Krankheit nahm mit wachsendem Eiweißgeh. zu. (Arch. Biochemistry 5. 207—10. Sept. /Dez. 1944. New York, Fordham Univ., Dep. of Chemistry.) LOCH. 4587

W. Neuweiler, *Über den Einfluß von Adermin und Becocym auf den Eisen- und Kupferserumspiegel*. Ähnlich wie intravenöse Lactoflavin-Injektionen den Serumeisenspiegel herabsetzen, ist dies auch bei Adermin der Fall. Der Cu-Serumspiegel bleibt unverändert. Die Möglichkeiten des Zustandekommens dieses Effektes werden erörtert. (Z. Vitaminforsch. 18. 70—74. 1946. Bern, Univ., Frauenklinik.) LOCH. 4587

Roger J. Williams, *Chemie und Biochemie der Pantothensäure*. Für Pantothensäure (deren Name auf die ungeheure Verbreitung dieser zunächst nur als Wuchsstoff [C. 1933. II. 2683] angesehenen Verb. beruht) wird die abgekürzte Bezeichnung *Pantothin* empfohlen. — Vf. berichtet über physiol. Bedeutung, chem. Struktur u. Synth. sowie die quantitative Bestimmung. (Advances in Enzymol. 3. 253—87. 1943. Austin, Texas, Univ. of Texas, Dep. of Chemistry.) HESSE. 4587

B. Lustig, A. R. Goldfarb und B. Gerstl, *Stoffwechseluntersuchungen mit Pantothensäure und p-Aminobenzoesäure*. Die Darst. von ¹⁵N-markierter Pantothensäure (I) u. p-Aminobenzoesäure wird beschrieben. Mit diesen Vitaminen wurden vorher vitaminfrei ernährte Mäuse gespritzt u. später nach dem Entbluten der Tiere die Organe untersucht. Bei keinem der beiden Vitamine konnte in irgendeinem Organ eine Speicherung fest-

gestellt werden. Der N der I wird vom Organismus nicht verwertet. Beide Vitamine werden selbst von den Mangeltieren schnell wieder ausgeschieden. (Arch. Biochemistry 5. 59—62. Sept./Dez. 1944. Dep. of Pathology, School of Medicine, Yale Univers.)

LOCH. 4587

Gladys A. Emerson und Herbert M. Evans, *Wachstum und Ergrauen von Ratten mit dem vollständigen „Filtratfaktor“ und mit Pantothensäure*. Ratten, die 4 Wochen bei einem Futter gehalten wurden, das hauptsächlich aus gereinigtem Casein u. Zucker bestand, wozu täglich 15 γ Thiamin kamen, zeigen vermindertes Wachstum u. bekommen graue Haare. Eine andere Gruppe erhielt außerdem 100 γ Ca-Pantothenat (I), die Tiere nahmen an Gewicht zu u. bekamen nur kleine Flecken grauer Harae (Pfeffer- u. Salzeffekt). Bei Verabfolgung von *Leberfiltrat*, dem *Thiamin*, *Riboflavin* u. *Pyridoxin* entzogen war, war das Wachstum um 50% besser, Ergrauen wurde verhindert. Der Ätherextrakt von *Melasse* hatte ähnliche Wrkg., während der Chloroformextrakt vom Ätherextrakt ohne Wrkg. war. Auch *Inosit* konnte das Ergrauen nicht verhindern, selbst dann nicht, wenn es mit I zusammen gegeben wurde. (Proc. Soc. exp. Biol. Med. 46. 655—58. April 1941. Berkeley, Calif., Univ., Inst. of Exp. Biol.)

LOCH. 4587

D. W. Woolley, *Die Beziehung von Pantothensäure und Inosit zur Alopecia der Maus*. *Pantothensäure* (I)-frei gefütterte Mäuse zeigen verzögertes Wachstum, werden reizbar u. weisen eine Paralyse in den Hinterbeinen auf. Sie verloren ihr Haarkleid zuerst an der Bauchseite, dann an den Seiten u. zuletzt über dem Rücken. Der Kopf wurde davon nicht betroffen. Nach I-Behandlung (5 mg I auf 100 g Futter) verschwanden die kahlen Stellen nach einigen Wochen, die anderen Erscheinungen schon nach 1—2 Tagen. Auch auf *Inosit*mangel entwickelt sich eine Alopecia, die aber zwischen den Schenkeln u. dem Rückgrat beginnt u. den umgekehrten Weg der oben beschriebenen Alopecia nimmt. 10 Tage nach Beginn der *Inosit*therapie begann das Haar wieder zu wachsen. (Proc. Soc. exp. Biol. Med. 46. 565—69. April 1941. New York, Rockefeller Inst. for Med. Res.)

LOCH. 4587

Robert H. Silber, *Absorption und Ausscheidung von Calciumpantothenat durch normale und im Mangelzustand befindliche Hunde*. Nach subcutaner Verabfolgung von Ca-Pantothenat (I) wird mehr I mit dem Harn ausgeschieden als nach Gaben per os. Die unterschiedene Menge ist in hohem Maße davon abhängig, ob u. wieviel Nahrung gleichzeitig mit dem I verabfolgt werden. Bei Nahrungsaufnahme verläßt ein großer Teil den Darmtrakt unabsorbiert u. erscheint in den Faeces. Parenterale Dosen von I erhöhten die fäkale Ausscheidung des I nicht. (Arch. Biochemistry 7. 329—36. Juni/Aug. 1945. Rahway, N. J., Merck Inst. for Therapeut. Res.)

LOCH. 4587

Florence Fox Tomlinson und W. H. Peterson, *Faktoren, die die Biotinbestimmung mittels Lactobacillus casei beeinflussen*. Der *Biotinmethyl ester* gibt im Vgl. zu *Biotin* niedrigere Säurewerte, die aber durch einen höheren p_H-Wert der Nährlg. ausgeglichen werden können. Es zeigen sich auch größere Schwankungen innerhalb der Esterwerte. *Hefextrakt* kann in der Nährlg. nicht mit gleichem Erfolg durch *Vitamin B_c* ersetzt werden. Wahrscheinlich ist in der Hefe außerdem noch ein bis jetzt unbekannter Reizstoff enthalten, der auch in den Untersuchungsproben vorkommen kann u. dessen Einfl. durch Hefezusatz zur Grundlg. ausgeschaltet werden kann. Cu⁻-Salze hemmen die Säureproduktion schon in geringen Konzentrationen. (Arch. Biochemistry 5. 221—31. Sept./Dez. 1944. Madison, Univ. of Wisconsin, Dep. of Biochem., College of Agric.)

LOCH. 4587

W. A. Krehl, Nancy Torbet, J. de la Huerga und C. A. Elvehjem, *Die Beziehung synthetischer Folsäure zum Nicotinsäuremangel bei Hunden*. Nicotinsäure (I)-Mangel ist bei Hunden nicht von einer so schweren Blutarmut begleitet, wenn die Tiere Folsäure erhalten. Er läßt sich unter diesen Umständen am selben Hund wiederholt hervorrufen. Doch läßt sich das Blutbild durch I nicht vollständig normalisieren. Das deutet auf das Fehlen eines weiteren Faktors hin. Sulfapyridin u. Sulfathiazol verhindern die Wrkg. der I in avitaminot. Tieren, auch wenn gleichzeitig Thyroxin verabfolgt wird. Dagegen waren gleichzeitige Gaben von frischer Milch oder frischer Leber (nicht aber von getrockneter Leber + Vitamin C) imstande, die Wirksamkeit der I hervorzurufen. Milch u. Leber scheinen also noch unbekannte Faktoren zu enthalten. (Arch. Biochemistry 11. 363—69. Okt. 1946. Madison, Univ. of Wisconsin, Dep. of Biochem., Coll. of Agric.)

LOCH. 4587

C. J. Campbell, Raymond A. Brown und A. D. Emmett, *Der Einfluß von kristallisiertem Vitamin B_c auf die Blutbildung des Kückens*. Mit einer näher angegebenen Grundnahrung, die auch Aminosäuren, Spurenelemente u. Vitamine außer *Vitamin B_c* (I) enthielt, konnten 4 Wochen alte Kücken nicht ausreichend ernährt werden. Außer einer Wachstumsverzögerung wurde ein Absinken des Hämatokritwertes u. des Hämoglobingeh. sowie eine Verminderung der Leukozyten u. Thrombocyten festgestellt. Die Zulage von 100 γ I für 100 g Futter behob die Ausfallerscheinungen, doch waren 400 γ notwendig,

um auch das Optimum für die Leukocytenbdg. zu erreichen. (J. biol. Chemistry 152. 483—84. Febr. 1944. Detroit, Parke, Davis & Co.) LOCH. 4587

A. D. Welch, Robert W. Heinle, Evelyn M. Nelson und H. Victor Nelson, *Unwirksamkeit gebundener Pteroylglutamin-(Fol)-säure bei perniziöser Anämie*. Aus gebundener Folsäure kann n. Magensaft sowohl bei pH 7,0 wie bei 4,5 das Vitamin nicht frei machen. Es werden einige Fälle von perniziöser Anämie beschrieben, in denen die gebundene Folsäure ohne Wrkg. war, während freie Folsäure sofort Reticuloeytose hervorrief. Weitere Verss. deuten darauf hin, daß die Leber Stoffe enthält, die ein Conjugatesyst. benötigt, um Folsäure aus ihrer Verb. frei zu machen, u. die im Zusammenhang mit dem Anämiefaktor stehen. (J. biol. Chemistry 164. 787—88. Aug. 1946. Cleveland, Western Reserve Univ., School of Med., Dep. of Pharmacol. and Med.) LOCH. 4587

Leopold R. Cerecedo und Leonard J. Vinson, *Der Einfluß des Lactobacillus casei-Faktors und eines hochwirksamen Folsäurekonzentrates auf die Lactation von Ratten, die bei einem synthetischen Futter gehalten wurden*. Durch geringe Zulagen von Lactobacillus casei-Faktor oder Folsäurekonzentrat zu hochgereinigtem Futter, das durch krist. Vitamine ergänzt war, ließ sich der Gewichtsverlust von Ratten während der Lactationszeit verhindern. Hierdurch wurde auch die Milchproduktion u. die Zahl der aufgezogenen Jungen vermehrt. (Arch. Biochemistry 5. 469—70. Sept./Dez. 1944. New York, Fordham Univ., Chemistry Dep.) LOCH. 4587

Arnold D. Welch und Lemuel D. Wright, *Die Möglichkeit des Vorkommens einer mikrobiologisch inaktiven folsäureähnlichen Substanz, die bei der Ratte Vitaminwirkung zeigt*. Mit einem entsprechend vorbehandelten Futter, dem Sulfonamid zugesetzt werden, kann bei der Ratte Pantothensäuremangel hervorgerufen werden. Durch Biotin oder Folsäure (I) können diese Erscheinungen verhindert werden. Aus Vollmilchpulver, dem CuSO_4 , FeSO_4 , Vitamin A, Vitamin D, Vitamin E u. die Vitamine der B-Gruppe zugesetzt sind, läßt sich ein I-armes Futter herstellen. Wie die Prüfung mit Lactobacillus casei zeigte, enthält es 0,7—1,8 γ I/100 g. Dieses, mit 10% Succinylsulfothiazol 14 Wochen lang an Ratten verfüttert, verursachte bei ihnen keine Mangelerscheinungen, u. das Blutbild blieb normal. Wurden jedoch in den Lebern mikrobiol. I-Bestimmungen durchgeführt, so wurde wesentlich weniger Vitamin gefunden als bei den Kontrolltieren, die kein Sulfonamid erhielten. In der Milch muß also eine I-ähnliche Substanz enthalten sein, die mikrobiologisch unwirksam, von der Ratte jedoch wie I verwertet werden kann. (Science [New York] 100. 153—54. 18/8. 1944. Glenolden, Pa., Sharp & Dohme, Inc.) LOCH. 4587

E. S. Bloom, J. M. Vandenberg, S. B. Binkley, B. L. O'Dell und J. J. Pfiffner, *Die Ultravioletabsorption von Vitamin B₆ und Xanthopterin*. Die Absorptionsspektren im UV-Bereich von Vitamin B₆ (I), Lactobacillus casei- ϵ -Faktor u. Xanthopterin (II) zeigen Ähnlichkeit. Aus dem Absorptionsspekt. u. dem N-Geh. wurde geschlossen, daß I ein Pyrimidopyrazinringsyst. enthält wie die Flavine, Alloxazin u. Pterin, deren UV-Spekt. ebenfalls denen des I u. II ähnelt. Überdies zeigt auch Pterin hämatopoet. Wirkung. Die Veränderungen des UV-Spekt. des I nach UV-Bestrahlung werden gezeigt (Abb.) u. lassen auf eine mäßige Empfindlichkeit schließen. (Science [New York] 100. 295—97. 29. 9/1944. Detroit, Mich., Parke, Davis & Co.) LOCH. 4587

O. D. Bird, Betty Bressler, Raymond A. Brown, C. J. Campbell und A. D. Emmett, *Die mikrobiologische Bestimmung von Vitamin B₆-Konjugat*. Bei der mikrobiol. Best. von Vitamin B₆ (I) mittels Lactobacillus casei werden oft bedeutend niedrigere Werte erhalten als beim Kückentest, weil nur freies, aber kein gebundenes Vitamin von den Mikroorganismen verwertet werden kann. Viele Enzympräpp. tier. u. pflanzlicher Gewebe können diesen Komplex spalten, worauf hiermit behandelte Untersuchungsmaterialien auch bei der mikrobiol. I-Best. richtige Werte ergeben. Brauchbare Enzympräpp. konnten aus Dorschniere u. Mandeln hergestellt werden. Manchmal blieben aber dennoch Unstimmigkeiten bestehen, die einige Leberextrakte u. Spargelsaft betrafen. Der Grund hierfür konnte noch nicht gefunden werden. (J. biol. Chemistry 159. 631—36. Aug. 1945. Detroit, Parke, Davis & Comp.) LOCH. 4587

N. Bezssonoff und H. Leroux, *Über die enzymatische Wirkung des Vitamins C. Mit verschied. Substraten (Phenol, o-, m- u. p-Kresol, L-Tyrosin, Benzidin, Pyrogallol u. L-Di-oxyphenylalanin), Ascorbinsäure (I), H₂O₂, Cu⁺⁺ u. (oder) Fe⁺⁺⁺ wurde ein peroxydativ wirksames Syst. gebildet, dessen Veränderungen durch Vgl. mit Kontrollen (ohne I) beobachtet wurden. Hierzu wurde die Summe von I u. Phenoloxydationsprodd. (Hydrochinon u. Brenzcatechin), die mit Molybdänphosphorwolframsäure Violettfärbung ergeben, colorimetr. ermittelt, u. I allein durch Jodtitration bestimmt, die nach H₂S-Behandlung wiederholt wurde. Diese Werte wurden durch den Jodverbrauch der Kontroll-Lsg. korrigiert. Maximale Peroxydase-Wrkg. wurde bei den Monophenolen in Ggw.*

von Cu^{++} u. Fe^{+++} erreicht, bei den Diphenolen genügt Cu^{++} allein. Sie ist von den Konz. der Komponenten u. ihrem Verhältnis abhängig. Trotz Abwesenheit von Protein ist das Syst. thermolabil. Unter bestimmten Bedingungen wurde auch eine inverse Wrkg. beobachtet. Damit wird die Existenz einer *Monophenolperoxydase*, die I, Cu^{++} u. Fe^{+++} als Komponenten enthält, u. einer *Polyphenolperoxydase* mit I u. Cu^{++} wahrscheinlich gemacht. (Z. Vitaminforsch. 17. 1—26. 1946. Strasbourg, Univ., Clin. infant.) LOCH. 4587

G. Baldassi und C. Connerth, *Ascorbinsäure und Muskeltätigkeit*. 1. Mitt. *Die freiwillige Verringerung der Ascorbinsäure im isolierten Muskel*. Der Ascorbinsäure (I)-Geh. im isolierten Froschmuskel sinkt als logarithm. Funktion der Zeit um ca. 26%. Nach Einsetzen der postmortalen Veränderungen bleibt der I-Geh. längere Zeit konstant. Licht u. Baden in RINGER-Lsg. haben keinen Einfluß. Ggw. von O_2 ist für die Zers. erforderlich. Zerstörung der Gewebsstruktur beschleunigt den Vorgang. (Arch. Fisiol. 43. 83—87. 31/5. 1943. Padova, Univ., Ist. di Chim. Biol.) LOCH. 4587

G. Baldassi und C. Connerth, *Ascorbinsäure und Muskeltätigkeit*. 2. Mitt. *Weitere Untersuchungen über die Abnahme der Ascorbinsäure im isolierten, gestreiften Muskel*. (1. vgl. vorst. Ref.) Die Oxydation der Ascorbinsäure im isolierten Muskel geht nur bis zur Stufe der *Dehydroascorbinsäure*. Obwohl sie eine bimolekulare Rk. ist, zeigen kinet. Unters., daß sie wie eine monomolekulare abläuft, was nur der Fall sein kann, wenn O_2 stets im Überschuß vorhanden ist. Daraus ist auf eine große Durchlässigkeit des Muskelgewebes für O_2 zu schließen. (Arch. Fisiol. 43. 88—94. 31/5. 1943. Padova, Univ., Ist. di Chim. Biol.) LOCH. 4587

Ferreira de Mira und Joaquim Fontes, *Einfluß der Ascorbinsäure auf die Entwicklung junger Katzen, denen eine Nebennierenkapsel entfernt wurde*. Wenn man jungen Katzen eine Nebennierenkapsel entfernt, bleiben sie in der Entw. zurück. Da dieses Organ zu den Vitamin C (I)-reichsten zählt, sollte festgestellt werden, ob durch Verabreichung von I eine Wachstumssteigerung erreicht werden könnte. Zwei Versuchstiere, denen täglich 150—200 mg I verabfolgt wurden, mit welcher Menge eine Sättigung aufrecht erhalten werden konnte, zeigten nach 20 Wochen ein Körpergewicht von 2100 bzw. 2950 g gegen 1650 bzw. 1850 g bei den Kontrolltieren ohne I-Zulage. (Arch. portugaises Sci. biol. 6. 7—12. 1941. Lissabon, Fac. de Méd., Inst. d'Anatomie Pathologique.) LOCH. 4587

F. T. G. Prunty und C. C. N. Vass, *Die Vitamin-C-Versorgung. Die Beziehung zwischen der Ascorbinsäurekonzentration des Plasmas und dem Harnsättigungstest*. Um einen Vitamin C (I)-Mangel festzustellen, bedient man sich des Harnsättigungstestes nach I-Belastung. Statt dessen wird die Best. der I-Konz. des Plasmas vorgeschlagen, die weniger umständlich ist u. ein befriedigendes Bild des Ernährungszustandes in bezug auf I liefert. Beim „Sättigungszustand“ enthält das Plasma mehr als 0,8 mg I/100 ml. Für klin. Zwecke sollte ein Geh. von 0,4 mg/100 ml oder mehr als Normalwert betrachtet werden. (Biochemic. J. 37. XVIII—XIX. Okt. 1943.) LOCH. 4587

Johannes Hagtvet, *Der Ascorbinsäuregehalt des Blutes bei Gesunden und Kranken*. Nach krit. Betrachtung der Bestimmungsmethoden für Vitamin C (I), bes. der Mikrobestimmungen, werden zunächst die Ergebnisse der Unters. an gesunden Versuchspersonen mitgeteilt. Der mittlere I-Geh. des Blutes, aus 722 Proben berechnet, zeigt mit 0,93 mg% von August—September ein Maximum u. ein Minimum im Juni mit 0,16 mg%. Bei Schwangeren, Wöchnerinnen u. alten Personen ist der Geh. niedriger u. läßt hohe Maximalwerte vermissen. Beim Gesunden liegt die Nierenschwelle zwischen 1 u. 1,5 mg%. Die Charakteristik der Serumkurve beim Toleranztest wird erläutert. Geringer Unterschied in der Wrkg. peroral u. intravenöser Verabfolgung beim Gesunden. Der I-Geh. des Serums u. seine Beeinflussung durch I-Verabfolgung bei Skorbut, Ulcus ventriculi u. duodeni, Stoffwechselkrankheiten, Darmkrankheiten, Sprue, ADDISONscher Krankheit, Infektions- u. Blutkrankheiten wurden genauer untersucht. Der Begriff C-Hypovitaminose wird einer krit. Betrachtung unterzogen, sowie die Indikationen für eine I-Therapie angegeben. — 82 Literaturangaben. (Skr. norske Vidensk.-Akad. Oslo, I. Mat.-naturvidensk. Kl. 1945. Nr. 2. 1—121. Oslo, Rikshosp.) LOCH. 4587

J. E. Wolf, *Untersuchungen über den Vitamin C-Gehalt des Blutes bei Lungentuberkulösen*. An 50 tuberkulösen u. 10 n. Versuchspersonen wurden Ascorbinsäure (I)-Bestimmungen (I + Dehydroascorbinsäure) im Gesamtblut vorgenommen. Bei Schwankungen zwischen 0,5 u. 3,0 mg% I waren die Unterschiede in beiden Gruppen unbedeutend. Die Höhe des Ausscheidungsdefizites ging oft mit der Schwere der Erkrankung parallel. (Schweiz. med. Wschr. 75. 506—10. 9/6. 1945. Davos., Waldsanat.) LOCH. 4587

Giuseppe Michetti, Bruno Bartolini und Elio Roncallo, *Der Vitamin C-Gehalt im menschlichen Urin in Abhängigkeit von der Zufuhr autonomotroper Substanzen*. 1. Mitt. *Wirkung von Adrenalin*. Patienten mit verschied. Krankheiten wird in nüchternem

Zustand 1 mg Adrenalin (I) intramuskulär injiziert u. im Urin vorher u. 1 u. 2 Std. nachher das Verhältnis Dehydroascorbinsäure : Ascorbinsäure (D : A) festgestellt. Es zeigt sich, daß durchweg, mit leichten, durch die Natur der Krankheit bedingten Schwankungen unter dem Einfl. von I das Verhältnis D : A zunimmt u. den 2—3fachen Ausgangswert erreicht. (Boll. Soc. ital. Biol. sperim. 13. 179—81. März 1938. Genova, Univ., Ist. di Clin. med. generale.) R. K. MÜLLER. 4587

Giuseppe Michetti, Bruno Bartolini und Elio Roncallo, *Der Vitamin C-Gehalt im menschlichen Urin in Abhängigkeit von der Zuführung autonomotroper Substanzen*. 2. Mitt. *Wirkung von Pilocarpin und Atropin*. (1. vgl. vorst. Ref.) Nach intramuskulärer Injektion von 10 mg Pilocarpin nimmt bei Patienten mit verschied. Krankheiten die Ausscheidung der Ascorbinsäure (A) ab (außer in einem Fall mit Hysterie), das Verhältnis D : A (D = Dehydroascorbinsäure) nimmt in 11 Fällen ab, bleibt in 3 nahezu unverändert u. nimmt in 3 zu. Nach Injektion von 1 mg Atropin sind die Befunde umgekehrt. Es zeigt sich, daß Vagusreizung allg. zu einer Abnahme, Vaguslähmung zu einer Zunahme von D : A führt, wenn nicht die Natur der Krankheit (wie in dem Hysteriefall) eine Umkehrung bewirkt. (Boll. Soc. ital. Biol. sperim. 13. 181—84. März 1938.) R. K. MÜLLER. 4587

Olavi Kinnunen und Lauri Rauramo, *Über den Vitamin C-gehalt der Placenta*. Vff. kamen zu dem Ergebnis, daß die *Vitamin C* (I)-Bestimmungsmeth. nach TILLMAN bessere Resultate gibt als die *Methylenblau*methode. Der Vitamingeh. des *Metaphosphorsäure*-extraktes hielt sich 18 Std. fast unverändert. In den Placenten wurde ein Minimum an I im April-Mai (9,1 mg%) u. ein Maximum im Oktober-November (14,4—21 mg%) gefunden. Durchschnittlich sind 11,3 mg vorhanden. (Acta Obstetricia Gynecol. scand. 24. 578—88. 1944. Helsinki, Univ., Med.-Chem. Inst.) LOCH. 4587

G. Mouriquand, *Über die Vitamin-D- und -C-Resistenz des Knochen- und Gelenksystems im krankhaften Zustande*. Vf. unterscheidet die eutroph. Rachitis, bei der nur an den Metaphysen Schädigungen sichtbar sind u. auch Rosenkranz u. verspäteter Fontanellschluß beobachtet werden, die hypotroph. Rachitis mit Erscheinungen der Unterernährung, bei der auch die Diaphysen in Mitleidenschaft gezogen sind, u. die dystroph. Rachitis, die sich außerdem an den platten Knochen, dem Schädel u. den Rippen bemerkbar macht u. mit einer Osteoporose einhergeht. Die letzte Form spricht weder auf UV- noch auf Vitamin D (I)-Dosen, wie sie sonst üblich sind, an. Einmalige massive Dosen I von 600000 I.E. zeigten Erfolge. An den platten Knochen können noch nach vielen Jahren Deformationen bestehen bleiben. Bei der experimentell erzeugten Tierrachitis konnten ähnliche Wahrnehmungen gemacht werden. Obwohl radiograph. eine Heilung konstatiert werden kann, braucht die chem. Unters. des Knochens nicht zum gleichen Ergebnis zu kommen. Die Decalcifikationen, die im Verlaufe bestimmter Infektionskrankheiten auftreten, erweisen sich so lange vitaminresistent, als die Knochenentzündung andauert. Über die Arthritis werden ähnliche Betrachtungen angestellt. Vitamin C u. I sind die Vitamine des Mesoderms, von denen das erste eine Rolle bei der Ernährung des Skeletteiweißes spielt u. das zweite in den Metabolismus der Knochensalze eingreift. Die Therapie der Knochenerkrankungen muß folgende Bedingungen erfüllen: Beseitigung der Grundursache (Infektionen), Bereitstellung von Vitamin C u. D, sowie ausreichender Mengen von Ca u. P im Verhältnis 0,8 : 1, u. Herst. des n. Wechselspiels der innersekretor. Drüsen, bes. der Nebenschilddrüse. (Revue du Rhumatisme 11. 13—20. Febr. 1944.) LOCH. 4587

G. Giangrasso, *Vitamin C und Heilung von Frakturen*. Sowohl bei Kindern als auch bei Erwachsenen wird bei regelmäßiger Injektion von *Vitamin C* (alle 3 Tage 0,05 bzw. 0,1 g) Beschleunigung des Heilungsprozesses von Frakturen, bes. auch Diaphyse- u. Epiphyse-Gelenk-Frakturen, beobachtet. Die zur Bldg. des provisor. Knochenkallus benötigte Zeit wird in einigen Fällen auf die Hälfte verkürzt. (Boll. Soc. ital. Biol. sperim. 13. 153. März 1938. Roma, Univ., Ist. di Patol. chirurg.) R. K. MÜLLER. 4587

A. Richard Baldwin, Herbert E. Longenecker und C. G. King, *Die Lipide der Gewebe von Meerschweinchen mit Ascorbinsäuremangel*. Die Lipide der Leber, der Nebennieren u. des übrigen Körpers von *Vitamin C* (I)-frei ernährten Meerschweinchen wurden mit denen von Kontrolltieren verglichen, die *Ascorbinsäure* zuzugaben erhielten. Trotz großer Gewichtsunterschiede in den beiden Gruppen am Ende der Verss. war der prozentuale Lipidanteil nicht geändert. Erst bei eingetretenerm Skorbut können je nach der Dauer der Erkrankung u. der damit verbundenen Entkräftung absinkende Werte des Lipidgeh. der Leber eintreten. Bemerkenswert ist aber die höhere JZ. der freien Fettsäuren in der Leber der I frei ernährten Meerschweinchen. (Arch. Biochemistry 5. 137—46. Sept./Dez. 1944. Univ. of Pittsburgh, Pa., Dep. of Chemistry.) LOCH. 4587

S. M. Horvath und D. Tebbe, *Phosphorverbindungen im Gastrocnemius skorbutischer Meerschweinchen*. Best. von Gesamt-P, säurelös. P, anorg. P, Phosphokreatin, Adenosin-

triphosphat, Hexosephosphat, unlösl. Ba-Phosphatverb., Trockenrückstand, N, Kreatin, Glykogen, Muskellactat, Blutlactat in n. u. skorbut. Meerschweinchen nach 1—32-tägiger Vitamin C (I)-freier Diät sowie nach Zufuhr von I. Der Geh. an Phosphat war im Skorbut am stärksten verändert, u. zwar nach ca. 16 Tagen, wo die ersten klin. Symptome beobachtet werden. Das Gesamtphosphat nimmt weniger ab als das säurelös. Phosphat, wobei die einzelnen Verb. im gleichen Maße verringert vorkommen. Der niedrige Geh. an Phosphokreatin u. Adenosintriphosphat erklärt die allgemeine Schwäche u. die leichte Ermüdbarkeit. Zufuhr von I erhöht den Geh. an Phosphatverb., schnell auf die n. Werte. (J. biol. Chemistry 165. 657—63. Okt. 1946. Boston, Harvard Univ., Fatigue Labor., u. Boston City Hosp.)
LOHMANN. 4587

A. Goldfeder und Ed. Frommel, *C-Hypervitaminose nach Codein- und Aminopyrinintoxikation*. Nach Injektionen von *Aminopyrin* u. etwas weniger nach *Codein* steigt der Geh. an *Ascorbinsäure* im Gesamtblut bei Meerschweinchen an, um nach 24 Std. wieder n. zu werden. Da diese Tiere zur Vitaminsynth. nicht fähig sind, muß angenommen werden, daß es sich um eine Entleerung des Reservevitamins aus den Geweben handelt. (Z. Vitaminforsch. 17. 84—88. 1946. Genève, Univ., Inst. Thérap.)
LOCH. 4587

Ugo Lombroso, Leandro Bellini und Sergio Filipponi, *Über die Resorption stark ungesättigter Fette (Leinöl) durch die Vellasche Darmfistel*. 6. Mitt. Leinöl wird in der Darmfistel zu 22% resorbiert, also erheblich weniger als Olivenöl (ca. 50%). Dieser Befund steht im Widerspruch zu der Annahme, daß die Resorption höherer Fettsäuren einfach von der Zahl der darin enthaltenen Doppelbindungen abhängt. (Boll. Soc. ital. Biol. sperim. 13. 177—78. März 1938. Genova, Univ., Ist. di Fisiol.)
R. K. MÜLLER. 4594

Sergio Filipponi und Leandro Bellini, *Der Einfluß von Phlorrhizin auf die Resorption von Neutralfett*. 7. Mitt. (6. vgl. vorst. Ref.) Bei Hunden mit Darmfistel nach VELLA wird, 12 Std. nach Injektion von 1 g Phlorrhizin (I) beginnend, die Resorption von Neutralfett untersucht u. bis zum Verschwinden der Glykosurie verfolgt. Die I-Vergiftung bewirkt eine Verminderung der Resorption um ca. 40% (von 50 auf unter 30%), zeigt also auch hier in ihrer Wrkg. Analogie mit der Pankreatektomie. (Boll. Soc. ital. Biol. sperim. 13. 178—79. März 1938.)
R. K. MÜLLER. 4594

E. Freudenberg, *Die Rolle des Kathepsins bei der Eiweißverdauung*. Neben dem Pepsin des Magens wurde ein in schwach saurem Gebiet wirksames *Kathepsin* gefunden, welches z. B. Magermilch bei pH 4,7 optimal spaltet, u. zwar beträgt die Kathepsinspaltung bei Säuglingen 59% der des Pepsins, bei älteren Kindern 79%. Magenkathepsin u. -pepsin spalten nur genuine Proteine, nicht aber Peptone u. einige untersuchte Di-peptide. Magenkathepsin hat bei dem meist schwach sauren Milieu des Mageninhaltes von Säuglingen u. Kleinkindern große physiol. Bedeutung, die auch im Dünn darmchymus, der zu einem großen Teil sauer reagiert, erweitert wird. (Schweiz. med. Wschr. 75. 735—37. 25/8. 1945. Basel, Kinderhospital.)
HOTHUM. 4594

Mary O. Amdur, L. C. Norris und G. F. Heuser, *Die lipotrope Wirkung des Mangans*. Vff. fanden, daß der Mn-Geh. des Futters den Fettgeh. der Leber von Ratten beeinflusst, u. zwar ist der Effekt weiter abhängig von dem Cholingeh. des Futters. Bei niedrigem Mn-Angebot (0,3 γ /g Futter) ist der Fettgeh. der Leber höher als bei viel Mn (649 γ /g). Bei cholinarmer Nahrung (0,1 mg/g) ist der Fettgeh. bei beiden Mn-Gruppen höher als bei cholinreicher (0,8 mg/g), wobei der Unterschied bei den manganarm ernährten Tieren ausgeprägter ist. (J. biol. Chemistry 164. 783—84. Aug. 1946. Agricultural Experiment Station and School of Nutrition, Cornell Univ., Ithaca.)
MASSMANN. 4596

C. L. Comar, George K. Davis und Ruth F. Taylor, *Kobaltstoffwechselstudien. Untersuchungen mit radioaktivem Kobalt bei Ratten und Rindern*. (Vgl. C. 1948. I. 724.) Vff. untersuchten das Schicksal des zugeführten radioaktiven Co im Körper von Ratten u. Rindern. Ein Teil der Ratten wurde bis zum Alter von 6—9 Monaten mit einem Futter aufgezogen, das weniger als 0,06 mg% Co enthält u. folgende Zus. hatte: 70 g Weizen, 15 g Casein, 3 g Wessonöl, 0,24 mg Thiamin, 0,1 mg Ca-Pantothenat u. 0,15 mg Riboflavin. Ein anderer Teil bekam eine Diät, die 0,35 mg% Co enthielt. Daß die Tiere mit der Co-armen Diät im Wachstum zurückblieben, führen Vff. auf das Fehlen anderer Faktoren in der Nahrung zurück. Im Anschluß an 18std. Hungern bekamen die Tiere eine Lsg. von 2—30 γ radioakt. Co als $CoCl_2$ per os appliziert. Die Tiere wurden dann in verschied. Zeitabständen getötet. Bei überlebenden Tieren wurde Co bis zu 6 Tagen in Harn u. Kot bestimmt. 80% des zugeführten Co fanden sich im Kot, 10% im Harn wieder. Von den Organen enthielt die Leber weitaus das meiste Co. Der Co-Geh. der übrigen Gewebe war nur äußerst gering (die zahlreichen Einzelwerte vgl. Original). Die Ergebnisse waren bei den zwei verschied. Rattengruppen die gleichen. Verss. an Rindern zeigten ebenfalls dieselbe Co-Ablagerung in der Leber, wenn das Co per os gegeben wurde.

Wurde die Lsg. jedoch intravenös verabfolgt, dann war der Co-Geh. der Leber bedeutend niedriger im Gegensatz zu den anderen Geweben. Es ist eine genaue Analysenmeth. für radioakt. Co angegeben. (Arch. Biochemistry 9. 149—58. Jan./März 1946. Gainesville, Florida, Agric. Exp. Station.)
MASSMANN. 4596

Gabriele Ehrlich und Heinrich Waelsch, *Die Bedeutung der höheren Fettaldehyde im Fettstoffwechsel der Rattenmuskulatur*. Verss. mit erwachsenen Ratten, die bei fettarmer Diät entweder D₂O oder D-haltige Fette erhielten. Die Meth. von ANCHEL u. WAELSCH (J. biol. Chemistry 145. [1942.] 605) zur Best. der *Fettaldehyde* (I) als p-Carboxyphenylhydrazone wurde durch vorhergehende kurze alkal. Hydrolyse vereinfacht, wobei aber die Aldehyde aus dem Hirn nicht isoliert werden können. Die höheren I enthielten stets D, aber weniger als die Fettsäure (II)-Fraktionen. Hieraus folgt, daß die I nicht Zwischenprod. bei der Synth. oder beim Transport der II sein können, sondern eine andere Aufgabe im II-Stoffwechsel haben. Die unverseifbaren Lipide der Rattenmuskulatur enthielten nach D-Zufuhr weniger D als die übrigen unverseifbaren Körperlipoide. Der hohe Stoffumsatz dieser Lipide scheidet sich im wesentlichen auf die Haut zu beschränken. Die II-Fraktion der Muskel- u. Leberphosphatide hatte einen höheren Geh. an D als die II der Neutralfette in diesen Organen. (J. biol. Chemistry 163. 195—202. April 1946. New York, Columbia Univ., Dep. of Biochem., New York, State Psychiatric Inst. and Hosp. and Coll. of Physicians and Surgeons.)
LOHMANN. 4596

F. H. Kratzer, *Aufnahme und Verwertung von Aminosäuren durch das Huhn*. Es wurde die Aufnahme von Aminosäuren aus dem Verdauungstrakt von Hühnern untersucht u. Veränderungen im Blutamino-N während der Aufnahme der Aminosäuren verfolgt. Zur Anwendung gelangten die Aminosäuren *dl-Alanin*, *l(+)-Arginin*, *l(+)-Asparaginsäure*, *l(-)-Cystein*, *l(+)-Glutaminsäure*, *Glykokoll*, *l(+)-Histidin*, *l(±)-Leucin*, *dl-Lysin*, *dl-Methionin*, *dl-Phenylalanin*, *l(-)-Prolin*, *dl-Threonin*, *dl-Tryptophan*, *l(-)-Tyrosin* u. *Caseinhydrolysat*. Es zeigte sich, daß das Ausmaß der Aufnahme der Aminosäuren aus dem Verdauungstrakt der Hühner im umgekehrten Verhältnis zu dem scheinbaren Molarvol. der Aminosäuren steht. Der Amino-N (I) des Hühnerblutes erhöht sich im allg. nach der Resorption der Aminosäuren im Verhältnis zum resorbierten I. Durch Methionin u. Leucin wurde der I im Blut unverhältnismäßig hoch erhöht, während mit Asparaginsäure, Glutaminsäure, Tyrosin u. Phenylalanin das Gegenteil der Fall war. Der relative Anstieg der I-Werte nach oraler Zufuhr der verschied. Aminosäuren ähnelt den bei Säugetieren beobachteten Verhältnissen. Der Anstieg der Werte ist bei Darreichung des hydrolysierten Proteins größer als bei Zufuhr des nicht abgebauten Proteins. (J. biol. Chemistry 153. 237—47. April 1944. Berkeley, Univ. of Calif., Dep. of Poultry.)
HEYNS. 4596

H. J. Almquist, F. H. Kratzer und E. Mecchi, *Weitere Untersuchungen über die Kreatinbildung beim Huhn*. (Vgl. C. 1943. I. 859.) Intravenös gegebenes Kreatin (I) erhöht das Wachstum u. den Muskel-I-Geh. von Hühnern, u. zwar in dem gleichen Maße, als wenn es einer Nahrung zugesetzt wird, die ein Defizit an I-Vorstufen hat. Cholin- u./oder Methioninmangel in der Nahrung haben nur einen geringen Einfl. auf den I-Muskelgehalt. Hydrantinsäure wird durch den Hühnerorganismus nicht in bemerkenswertem Maße in Guanidinoessigsäure (Glykocyamin) umgewandelt. (J. biol. Chemistry 143. 17—20. April 1943. Berkeley, Calif., Univ. Coll. of Agric.)
FUHRMANN. 4596

Anthony A. Albanese und Dorothy M. Wangerin, *Die Kreatin- und Kreatininausscheidung des normalen, erwachsenen Mannes*. Kreatin- u. Kreatininbestimmungen im Tagesharn erwachsener Männer zeigten, daß die ausgedehnten Mengen etwa die gleichen wie bei Frauen sind. Die Variationsbreite der Werte ist vergleichsweise hoch. Kreatinurie des Mannes kann also nicht als Krankheitssymptom gewertet werden, wenn nicht bes. hohe Werte beobachtet werden. Die Bestimmungen wurden nach der Meth. von FOLIN durchgeführt, wobei dem Umstand, daß bei der Umwandlung von Kreatin zu Kreatinin Verluste auftraten, Rechnung getragen wurde. (Science [New York] 100. 58—60. 21/7. 1944. Baltimore, Md., Johns Hopkins Univ.)
LOCH. 4596

K. A. J. Wretling, *Über die Synthese des Proteins mit dialysierten Caseinabbauprodukten bei Ratten*. Es werden Fütterungsverss. an erwachsenen Ratten mit enzymat. hydrolysiertem Casein als einziger N-Quelle durchgeführt. Durch Dialyse dieser Hydrolysate mit Cellophanmembranen werden diese von nicht hydrolysierten Proteinen u. hochmolekularen Peptiden befreit. Hierdurch wird ein Prod. mit 80—85% freien Aminosäuren u. 15—20% niedermol. Peptiden erhalten (Handelsprod.: *Aminosol* der Fa. VITRUM, Stockholm). Urin u. Faeces der Tiere werden gesammelt u. darin der N-Geh. nach der von PETERS u. VAN SLYKE abgeänderten KJELDAHL-Meth. bestimmt. Mit dialysiertem enzymat. hydrolysiertem Casein kann nicht nur ein N-Gleichgewicht, sondern auch eine beträchtliche N-Retention bei Ratten erreicht werden. (Acta physiol. scand. 11. 279—83. 27/4. 1946. Stockholm, Karolinska Inst., Pharmacol. Dep.)
PATZSCH. 4596

Leon L. Miller, *Der dl-Methionin- und l-Cystinstoffwechsel bei eiweißarm ernährten Hunden*. Während einer Eiweißmangelernährung wird bei Hunden unter dem Einfl. von täglichen l-Cystin (I)- u. dl-Methioninzulagen (II) ein eiweißsparender Effekt beobachtet, der von der Größe der vorhandenen Eiweißspeicher abhängt. Hat sich in der Folge des Eiweißmangels eine Hypoproteinämie ausgebildet, so ist der Effekt geringer. Kleine Mengen von I oder II können zum größten Teil den S-Bedarf bei Hunden unter dieser Kost decken, wobei II wirksamer ist als I. In allen Verss. mit II, in einigen mit I, wird eine Zunahme der organ. S-Fraktion im Urin beobachtet, die 15—40% des zugeführten Aminosäure-S ausmacht. Die Bindungsform des S konnte bisher nicht aufgeklärt werden. Cholinzulagen haben nur eine geringe eiweißsparende Wirkung. Es wird angenommen, daß der Organismus während des Eiweißmangels bei Zulagen von I u. II Reserve-N benutzt, um daraus I + II-haltige Verb., z. B. Protein, aufzubauen oder auch den S von I u. II zu Entgiftungsfunktionen mit heranzuziehen. (J. biol. Chemistry 152, 603 bis 611. März 1944. Rochester, N. Y., Univ., School of Med. and Dentistry, Dep. of Path.)

HANSON. 4596

Robert H. Silber, A. O. Seeler und E. E. Howe, unter techn. Mitarbeit von G. Richards, *Ausscheidung von α -Amino-N im Harn nach intravenöser Verabreichung von Aminosäuregemischen*. Beim Hund fanden sich nach i.v. Applikation eines nur 10% dl-Formen enthaltenden Aminosäuregemisches (AS) (220 mgN/pro kg Körpergewicht) mit einer Geschwindigkeit von 12 mg N/Min. 13% im Urin wieder. Das Gemisch bestand aus den 10 essentiellen AS u. 10% Glykokoll. Wurde die Injektionsgeschwindigkeit auf $\frac{1}{6}$ herabgesetzt oder das AS-Gemisch per os zugeführt, so fand man nur 4% im Urin. 23% wurden im Harn wiedergefunden, wenn das AS-Gemisch zu 50% aus racem. AS zusammengesetzt war u. die schnelle i.v. Injektionsgeschwindigkeit gewählt wurde. Bei langsamer Injektion wurden nur 11% aufgefunden. Mikrobiol. Bestimmungen ergaben einen größeren Anteil der d-Formen im Harn, woraus im Vgl. mit den Plasmawerten für α -Amino-N auf eine Herabsetzung der Nierenschwelle für d-AS geschlossen wurde. Die Exkretionsmenge der AS im Urin steigt bei Erhöhung der Injektionsgeschwindigkeit nicht linear mit der letzteren an. Bei einer eiweißfreien Kost fällt die Ausscheidung der l-AS um 50%. Erst bei Zulagen von 60 g Casein u. 50 g Fleisch konnte eine Zunahme der Exkretion beobachtet werden. Die Anteile der einzelnen AS im Urin verhielten sich anders wie die mit der Standardmischung zugeführten. Es besteht die Annahme, daß die Ausscheidung der AS nach i.v. Zufuhr eines standardisierten AS-Gemisches etwas über den Status der Eiweißreserven im Organismus auszusagen vermag. (J. biol. Chemistry 164, 639—49. Aug. 1946. Rahway, N. J., Merck Inst. f. Therapeut. Res. u. Merck & Co., Inc.)

HANSON. 4596

Emil Aberdalden und Alexander Parschin, *Weitere Untersuchungen über das Verhalten von Diketopiperazinen im tierischen Organismus*. Der Harn von Ratten oder Kaninchen, denen Anhydride von Glycyl-DL-leucylglycin, Glycyl-L-tyrosin, L-Prolin (I), L-Oxyprolin (II) oder L-Histidin per os oder subcutan verabfolgt waren, wurde auf den Geh. an diesen Verb. geprüft. Die Prüfung wurde polarimetr. u. colorimetr., nach VAN SLYKE oder nach WILSTÄTER vorgenommen. Die Verb. traten unverändert wieder im Harn auf. I wird durch 0,1nLauge in 5 Std. zu 92,5%, II nach 24 Std. zu 50% hydrolysiert, während 0,1nSäure ohne Wrkg. blieb. (Fermentforschung 17. [N. F. 10.] 577—82. 1945. Halle, Univ., Physiol. Inst.)

LOCH. 4596

C. Reid, *Die Harnstoffbildung von normalen und nephrektomierten Tieren*. Nephrektomierte Ratten bilden etwa $\frac{1}{3}$ — $\frac{1}{4}$ weniger Harnstoff (mg/100 g Ratte) als intakte Tiere. Es wird also die Hauptmenge des Harnstoffs in der Leber gebildet u. nur $\frac{1}{3}$ — $\frac{1}{4}$ der gesamten Harnstoffmenge entsteht in den Nieren infolge desaminierender Prozesse. (J. Physiology 103. 17 P. 15/12. 1944. London, Hospital Med. Coll.)

W. BRANDT. 4596

S. A. Singal, A. P. Briggs, V. P. Sydenstricker und Julia M. Littlejohn, *Der Einfluß des Tryptophans auf die Ausscheidung von Nicotinsäure im Harn von Ratten*. Ratten scheiden bei Verfüterung von Tryptophan eine relativ große Menge an Nicotinsäure, einem Methylderiv. der Nicotinsäure, u. einer noch nicht definierten Substanz aus, die durch saure, nicht aber durch alkal. Hydrolyse in Nicotinsäure umgewandelt wird. (J. biol. Chemistry 166, 573—79. Dez. 1946. Augusta, Univ. of Georgia, School of Med., Dep. of Biochem. and Med.)

HELLMANN. 4596

Andrés O. M. Stoppani, *Vorstufen des Indoxyls*. Auf die bereits vorliegenden Unters. über die Bldg. des Indoxyls aus Indol u. Indolderivv. sowie aus o-Nitro- u. o-Aminobenzylverb. wird hingewiesen. In Verss. an Hunden fand Vf. eine indoxylogene Wrkg. bei Indol u. Indolaldehyd. Eine extrahepat. Oxydation von Indol erfolgt zu ca. 30% der Indoloxydation intakter Tiere. Unter den untersuchten o-Aminobenzolderivv. lieferte nur o-Aminophenyläthanol Indoxyl. Weiterhin wurde gefunden, daß o-Nitrophenylpropionalsäure u. o-Nitrophenylacetylen bei Hunden mit entfernten Baueingeweiden Indoxyl

bilden. *o*-Nitrophenylacetylen ist Zwischenstufe bei der Indoxylbildung aus Nitrophenylpropionalsäure. Für die indoxylogene Wrkg. von *o*-Nitrobenzoylessigsäure u. *o*-Aminophenyläthanol ist die Wirksamkeit der Leber erforderlich, während der Verdauungstrakt für *o*-Nitrophenyläthanol, *o*-Nitroacetophenon u. *o*-Nitrophenylacetaldehyd in Funktion sein muß. Die Ergebnisse werden abgeleitet aus Bestimmungen des Plasmaindoxyls pro Std. (mg/Liter Blut) während der Versuchsdauer (wenigstens 5 Std.) nach der jeweiligen Exstirpierung der Nieren, von Nieren + Verdauungstrakt u. von Nieren + Verdauungstrakt + Leber. (J. biol. Chemistry 157. 1—6. Jan. 1945. Buenos Aires, Fakultät d. Med. Wissenschaften, Physiol. Inst.) HEYNS 4596

Torolf Holst-Larsen, *Untersuchungen über die spezifisch-dynamische Wirkung von Glucose bei Hunden*. Durch Best. des Gasstoffwechsels, des Blutzuckergeh. u. des N-Geh. im Harn wurde das Zustandekommen der spezif.-dynam. Wrkg. von Glucose (I) am Hund untersucht. Da I in wss. Lsgg. gegeben wurde, mußte zunächst der Einfl. von Wasser- verabreichungen geprüft werden. 100 ml W. riefen anfangs eine Erniedrigung des Respirationsquotienten u. eine Erhöhung der N-Ausscheidung mit dem Harn hervor. Die spezif.-dynam. Wrkg. steigt mit höheren I-Gaben an, jedoch nicht verhältnismäßig, was mit der Annahme, daß die Verdauungsarbeit für den erhöhten Stoffwechsel verantwortlich ist, nicht verträglich ist. Auch die Annahme, daß Fettbildg. aus I die spezif.-dynam. Wrkg. von I hervorruft, konnte mit Wahrscheinlichkeit widerlegt werden. Wenn auch der Grund für die spezif.-dynam. Wrkg. der I nicht aufgedeckt wurde, so kann doch abschließend gesagt werden, daß sie eng mit den Vorgängen verknüpft ist, die den Respirationsquotienten erhöhen, womit im großen u. ganzen die Theorie von VOIT (Luxusverbrennung) bestätigt wird. — 220 Literaturangaben. (Skr. norske Vidensk.-Akad. Oslo, I. Mat.-naturvidensk. Kl. 1945. Nr. 4. 1—214. Oslo, Univ., Fysiol. Inst.) LOCH 4596

Edwin V. Hill, *Über die Bedeutung der Dextrose und der nichtdextroseartigen reduzierenden Stoffe im Totenblut*. Vf. geht es um die Beantwortung folgender Fragen: 1. Welche diagnost. Möglichkeiten eröffnet eine postmortale Blut-Dextrose-(I)-Untersuchung? 2. Wo u. wann soll eine Blutprobe entnommen werden? 3. Durch welche Faktoren wird der I-Geh. des Totenblutes verändert? Die Antworten sind folgende: Der differenzierte I-Nachw. (73 Beispiele) erlaubt oft Asphyxia, Schock, akuten Coronarverschluß, rasch voranschreitende Anoxämie, zunehmenden Intracranialdruck u. F-Vergiftung als Todesursache zu schließen. Die Blutentnahme soll tunlichst bis zu 2 Std. nach dem Tode aus der linken Herzhälfte erfolgen, da die rechte Herzhälfte nach dem Tode durch Glykogenolyse aus der Leber I-Nachschub erhält. Später entnommene Blutproben können durch I-Lysis eine bedeutende I-Verminderung erfahren haben. (Arch. Pathology 32. 452 bis 473. Sept. 1941. Boston.) C. O. LAUBSCHAT. 4599

Eg. Pharmakologie. Therapie. Toxikologie. Hygiene.

J. G. Bieri, C. M. McCay, J. S. Restarski und R. A. Gortner jr., *Untersuchungen von Decalcifikation an Zähnen durch Säurelösungen am Lebenden*. Vff. untersuchten den Einfl. von Säure-Zuckerlsg. auf Zähne bei Ratten, jungen Hunden u. Affen. Als Test diene die durchschnittliche Anzahl der Incisionen pro Zahn. Ratten bekamen 10 ccm einer Lsg. von Essigsäure (pH 2,6), Orangensaft (pH 3,7), Citronensäure (pH 2,6), H₃PO₄ (pH 4,5) u. Milchsäure (pH 4,5) mit Zusatz von 10% Saccharose täglich als Trinkflüssigkeit. Die Tiere wurden nach 1 bzw. 2 Wochen getötet. Nach 1 Woche waren die Schäden, die Essigsäure u. Orangensaft hervorrufen, trotz des verschied. pH gleich. Nach 2 Wochen hatten die Zähne durchschnittlich bei Orangensaft 4,3, Citronensäure 3,4, Essigsäure 2,7 Inzisionen/Zahn. Phosphor- u. Milchsäure zeigten bei ihrem pH keine Schäden. Hunde bekamen täglich 500 ccm Phosphor- bzw. Citronensäurelsg. zu trinken. Die Schäden waren ähnlich wie die bei Ratten. Bei einem Teil der Hunde wurde zur Säurelsg. NaF gegeben. Bei diesen Hunden war die Decalcifikation weniger stark ausgeprägt. Außerdem wurden hier Leber, Muskeln u. Knochen auf F analysiert, wobei Leber u. Muskeln keinen, die Knochen einen höheren F-Geh. hatten als die der Vergleichstiere. Affen, denen 165 ccm/Tag Phosphor- u. Citronensäurelsg. verabfolgt wurde, hatten ähnliche Zahnschäden wie Ratten u. Hunde. (Arch. Biochemistry 11. 33—40. Sep. 1946. Bethesda, Naval Med. Res. Inst., Nat. Naval Med. Center.) MASSMANN. 4607

O. Garth Fitzhugh, Lila F. Knudsen und Arthur A. Nelson, *Die Toxizität von Sulfiten bei chronischer Verabreichung*. Für Ratten waren Sulfite (I)-Mengen von 0,1% (615 mg/% als SO₂) im Futter toxisch. Kleinere I-Mengen beschleunigen erst das Wachstum, nach Beendigung der Verss. (1 Jahr) waren jedoch die Unterschiede ausgeglichen. Die pathol.-anatom. Veränderungen waren: Polyneuritis, gebleichte Zähne, Braunfärbung der Uteri, Atrophie innerer Organe u. aller Knochenanteile, Verkalkung der Nierentubuli, Myokardnekrosen u. Fibrosen, Hyperplasie der Magenschleimhaut. I-Zusatz von über

0,25% verringerte die Lebensdauer der Tiere. (J. Pharmacol. exp. Therapeut. 86. 37—48. Jan. 1946. Washington, D. C., F. & D. Administration, Div. of Pharmacol.)

HOHENSEE. 4607

Tameji Hirooka, Masataka Matsuo, Masamiti Kawaharada und Kooiti Dei, *Über den Einfluß der Gifteinjektion auf die Proteolyse der Verdauungsdrüsen.* Untersucht wurde der Einfl. der parenchymatösen Gifte Phosphor (I), Chloroform (II), Cantharidin (III), Uranyl-nitrat (IV) u. der Metallsalze von Mn, Cu, Co, Ni, Cd auf die Proteasenwrkg. der Verdauungsdrüsen. Die Pankreasproteolyse wird durch Injektion von I, II, Zn- u. Ni-Sulfat prakt. nicht beeinflusst. Co- u. Cd-Sulfat scheinen die Proteolyse günstig zu beeinflussen, Mn-Sulfat zeigt keine sicher feststellbare fördernde Wirkung. Die Darmmucosaseptolyse wird durch I, Cu- oder Co-Sulfat wenig beeinflusst, Cd-Sulfat scheint etwas günstiger zu wirken, Mn-Sulfat in schwacher Konz. ebenfalls. IV zeigt starke Hemmung der Darm-peptonasen, III hat keinen Einfluß. Die Magenschleimhaut-Proteolyse wird durch I, III, IV u. Mn-Sulfat prakt. nicht beeinflusst. (Tohoku J. exp. Med. 42. 296—308. 25/4. 1942. Sendai, Tohoku Univ., Med.-Chem. Inst. der Med. Fakultät [Orig.: dtsh.]

K. BÖHM. 4607

Shogo Iwata und Saburo Inui, *Experimentelle Lebercirrhose bei Kaninchen durch wiederholte Chloroformvergiftung.* Kaninchen erhielten wöchentlich subcutan Chlf. (gemischt mit der gleichen Menge Paraffinöl) in Mengen von 0,08—0,12 cm³/kg über längstens 13 Monate. Nach Fixierung der Lebern dieser Tiere mit HCHO wurden Mikrotomschnitte hergestellt u. nach den Regeln der Histologie untersucht. Daneben wurde die TAKATA-Rk. in der Modifikation von JEZLER u. die Best. des Bilirubins (I) mit dem PULFRICH-Photometer durchgeführt. Histol. Beschreibung (Abbildungen). Der Geh. an I scheint fast immer erhöht zu sein. Bei der TAKATA-Rk. wurde Flockung nur in einigen Röhrcn beobachtet. (Transactiones Soc. pathol. japon. 30. 202—06. 1940. Pathol. Inst. of Chiba Med. Coll.)

PATZSCH. 4607

Harold W. Werner, James L. Mitchell, John W. Miller und F. von Oettingen, *Die akute Toxizität der Dämpfe einiger Monoalkyläther des Äthylenglykols.* Geprüft wurden der Methyl- (I), Äthyl- (II), n-Propyl- (III), Isopropyl- (IV) u. n-Butyläther (V) des Äthylenglykols. Die gerade tödlichen Konz. der in einer bes. beschriebenen u. abgebildeten App. erzeugten Dämpfe betragen (Mäusevers.) 4,6 mg I, 6,7 mg II, 6,5 mg III, 8,2 mg IV u. 3,5 mg V pro Liter Inhalationsgemisch. Bildet man die Quotienten aus den jeweiligen Sättigungskonz. in mg/Liter u. den analogen, oben genannten letalen Konz., so kommt man zu den Gefahrenindices („hazard-index“) der 6,9 für I, 2,8 für II, 2,2 für III, 1,7 für IV u. 1,4 für V beträgt, d. h. mit dem Mol.-Gew. der Älylkomponenten abnimmt u. für I, abweichend von dem absol. Wert der letalen Konz. am größten ist. Die Inhalationserscheinungen waren nicht einheitlich. Narkose trat in keinem Falle ein; im Gegenteil waren alle Tiere hellwach u. zeigten durchweg starke Dyspnoe. Daneben traten beschriebene Lungen-, Leber-, Nieren- u. Milzschädigungen ein. Der Tod der Tiere erfolgte in der Regel 7—32 Std. nach Beginn der Inhalation, zumeist gegen deren Ende; in einzelnen Fällen nach Rückgang der akuten Erscheinungen 1—28 Tage nach beendeter Inhalation. (J. ind. Hyg. Toxicol. 25. 157—63. April 1943. U. S. Public Health Service.)

C. O. LAUBSCHAT. 4607

Luigi Di Prisco, *Die Acetonvergiftung und ihr Einfluß auf den Atmungsrythmus.* Bei Kaninchen bewirkt Einatmen von Aceton sofort Atmungsstillstand, dann mit zunehmender tox. Wrkg. allmählich Abnahme der Atmungsbreite. Tracheales Einatmen oder intravenöse oder subcutane Injektion stören den Atmungsrythmus in ähnlicher Weise (Polypnoe), wie bei Chlf. beobachtet wurde. (Boll. Soc. ital. Biol. sperim. 13. 122—24. Febr. 1938. Napoli, Univ., Ist. di Med. del Lavoro.)

R. K. MÜLLER. 4607

Francisco Guerra (Perez-Carral), *Die Wirkung von Benzol auf gewisse Zentralnerven-Regulationsmechanismen.* Vf. untersucht die Wrkg. von Bzl. (I) auf folgende Wirkungsfelder: Sympathicus, Temperaturregulation, Zittern u. Atmung. Das I wurde der Atemluft beigemischt (0,15—0,45 g/Liter). Als Versuchstiere dienten Kaninchen. Das Ergebnis der Verss. war: I übt eine spezif. zentrale Wrkg. auf eine Ergänzungszone für Atmung u. Zittern aus. Diese Zone wird vermutlich oft durch Impulse, vom Hypothalamus vermittelt, beeinflusst. Die Ergänzungszone befinden sich wahrscheinlich im inneren Teil der Pons u. dem mittleren Teil der Medulla oblongata. (J. Pharmacol. exp. Therapeut. 77. 336—41. April 1943. Mexico, Univ., Nac. Dep. of Farmacol. Exp.)

BRÄUKMANN. 4607

Wm. B. Deichmann, *Untersuchungen über Phenol.* 5. Mitt. *Verteilung, Entgiftung und Ausscheidung von Phenol im Säugelkörper.* Die Gewebe n. Kaninchen u. Ratten enthalten nur unbedeutende Spuren oder kein freies oder konjugiertes Phenol (I). I findet sich im Harn in großer Menge, hauptsächlich in gebundener Form. Bei Vergiftung mit I werden alle Gewebe schnell durchdrungen. Die Schwere der Vergiftung steht in direkter

Beziehung zur Konz. des freien I in Blut u. Geweben. I wird durch Ausscheidung, Oxydation u. Bindung entfernt. Die halbe tödliche Dosis wird in 24 Std. beim Kaninchen zu 55—88% im Harn ausgeschieden, davon ungefähr die Hälfte als freies I, ungefähr $\frac{1}{4}$ ist an *Glucuronsäure* u. $\frac{1}{4}$ an Schwefelsäure, ein geringer Teil auch an andere nicht identifizierte Säuren gebunden. 10—38% werden abgebaut. Spuren freies u. gebundenes I werden im Stuhl ausgeschieden, geringe Spuren auch mit der Atemluft abgegeben. 2—5% verbleiben am 1. Tage im Körper. Von einer subletalen Gabe von 0,2 g pro kg Ratte werden in 4 Std. 46—82% abgebaut, 18—53% verbleiben im Körper in gebundener Form. Spuren freies u. gebundenes I werden in Harn u. Stuhl ausgeschieden. Bei Gaben von 0,4 u. 0,6 g pro kg Ratte findet sich die Hauptmenge nach 4 Std. frei im Körper. I wurde oral gegeben. (Arch. Biochemistry 3. 345—55. Okt./Dez. 1943. Ohio, Cincinnati, Univ., Coll. of Med., Kettwing Labor. of Applied Physiol.) CARLS. 4607

Paul K. Smith, Helen L. Gleason, C. G. Stoll und S. Ogorzalek, *Über die Pharmakologie der Salicylate*. Die Verweil- u. Ausscheidungsformen von *Salicylsäure*-(I)-Präpp. im tier. Körper sind im wesentlichen freie I, I-Harnsäure (II) u. I-Glucuronsäure (III). I u. II geben mit Fe-Salzen ohne weiteres, III dagegen nur nach Verseifung die charakterist. I-Färbung. Extrahiert man Mischungen dieser I-Verbb. mit verschied. Lösungsm. u. mißt man nach Zugabe von Fe-Lsg. den colorimetr. Wert der verschied. Extrakte, so lassen sich bei Kenntnis der colorimetr. Werte der Extrakte der einzelnen Stoffe entsprechend der Zahl der zu bestimmenden I-Verbb. die gleiche Zahl von voneinander unabhängigen Bezugsgleichungen aufstellen, die es gestatten, den Einzelgeh. des Gemisches an I-Verbb. zu errechnen. Die in solcher Weise vorgenommenen Bestimmungen des I-, II- u. III-Geh. von Körperfl. u. -geweben nach I-Verabreichung ergab folgendes generelles Bild: Im menschlichen Plasma ist die größte Menge des I an dessen nichtflüchtige Bestandteile, vor allem an die Plasmaproteine, gebunden. Selbst bei hohen I-Konz. im Plasma ist nur ein verschwindend geringer Teil an die Erythrocyten gebunden. *Aspirin* nach oral oder intravenöser Applikation im Plasma nur in Form freier I nachweisbar. *Na-Salicylat*, für sich gegeben, gibt höhere Plasmaspiegel, als wenn es mit NaHCO_3 kombiniert wird. Dagegen fördert letzteres die rasche Ausscheidung der I. (J. Pharmacol. exp. Therapeut. 87. 237—55. Juli 1946. Texas, Randolph Field, Dep. of Pharmacol. and Biochem.) C. O. LAUBSCHAT. 4607

Harry J. Robinson und Otto E. Graessle, *Die Giftigkeit von Gerbsäure*. Vff. untersuchen, inwieweit *Gerbsäure* (I), die zur Behandlung von Verbrennungen eingesetzt wird, für den Körper, bes. für die Leber, schädlich ist. Die I kam als 10%ig. wss. Lsg. subcutan, intravenös u. oral zur Anwendung. Die einzelne Dosis betrug 5—100 mg/kg Körpergewicht intravenös u. 50—4000 mg/kg Körpergewicht subcutan. Bei oraler Verabreichung betrug die Einzeldosis 1—10 g. Das Ergebnis der Unterss. war: I ist bei intravenöser oder subcutaner Injektion für Mäuse u. Ratten ein Gift. Bei Injektion in tiefer liegendes Gewebe ist I nur für Mäuse ein Gift, nicht für Ratten u. Kaninchen. Nach subcutaner Injektion von I wurden bei Kaninchen Leberschäden beobachtet, die von der Menge I abhingen, die absorbiert war. Intraperitoneal injiziert, bewirkt I eine bemerkenswerte Erniedrigung der Wasserdiurese bei Ratten. (J. Pharmacol. exp. Therapeut. 77. 63—69. Jan. 1943. Rahway, Merck Inst. for Therapeutic Res.) BRAUKMANN. 4607

Paul A. Mattis, Karl H. Beyer, Samuel E. McKinney und Elizabeth A. Patch, *Toxische Manifestationen und pathologische Erscheinungen im Gefolge der p-Aminohippursäure-Applikation*. Die Summe der Einzelergebnisse über die Toxizität der als Adjuvans der Penicillintherapie (Nierensperre) bekannten *p-Aminohippursäure* (I) beweist, daß I, in therapeut. Dosis u. sachgemäß angewandt (eingehende Diskussion), weder für sich noch in Verb. mit *Penicillin* tox. Veränderungen oder bedrohliche Zustände auszulösen vermag. (J. Pharmacol. exp. Therapeut. 84. 147—56. Juni 1945.) C. O. LAUBSCHAT. 4607

J. M. Vandenbelt, Carl Pfeiffer, Margaret Kaiser und Margaret Sibert, *Methämoglobinämie nach Darreichung von p-Aminoacetophenon und p-Aminopropiophenon*. Vff. fanden im *p-Aminoacetophenon* (I) u. *p-Aminopropiophenon* (II), sowohl oral in Gelatinekapselform wie intravenös gegeben, ausgeprägte Methämoglobinbildner. *Dinitrobenzol* (III), *p-Aminophenol*, in 50%ig. Propylenglykol gelöst, u. *Anilin-HCl* wurden mit I u. II verglichen. Hunden wurden nach Gaben, die zwischen 2 u. 60 mg/kg lagen, 5 ccm Blut aus der Jugularvene entnommen, nach Zugabe eines Oxalat-Koagulans in einem BECKMAN-Quarz-Spektrophotometer die Extinktion der Absorptionsbande des *Methämoglobins* (IV) bei 630 m μ gemessen, IV in Cyanmethämoglobin übergeführt u. aus der Abnahme der Extinktion die Menge des ursprünglichen IV bestimmt. Von I u. II erwies sich II als stärker, das bei weniger schnell einsetzender, doch länger dauernder Wrkg. ebenso stark wie III war. II wird von Vff. als wertvolles Mittel zur experimentellen Erzeugung von Methämoglobinämie angesehen. (J. Pharmacol. exp. Therapeut. 80. 31—38. Jan. 1944. Detroit, Mich., Parke, Davis & Co.) FREESE. 4607

G. S. Dawes, *Die pharmakologische Wirkung von Benzamidinen und Benzamidoximen*. Vf. prüfte die pharmakol. Eig. nachfolgender rickettsien- u. Cl. welchii-wirksamer Verb.: *p*-Methylsulfonfyl-benzamidin-HCl (I), *p*-Sulfonamidobenzamidin-HCl (II) u. *p*-Sulfonamidobenzamidoxim-HCl (III). Die DL₅₀ betrug bei intraperitonealer Injektion für I, II u. III annähernd gleichmäßig 1,2 g/kg Maus. Lediglich III zeigte eine p_H-bedingte, bei Pufferung verschwindende direkte Herzwirkung. I u. II bewirkten in Dosen unter 5 mg/kg Blutdruckanstieg, in höheren Dosen kräftigen Abfall zufolge einer vorwiegend direkten Gefäßwirkung. Letztere war bei III wenig ausgeprägt. Sie wird im Falle von I u. II durch Ca nur wenig beeinflusst, während die Adrenalin-Gefäßwrkg. durch kräftige I- oder II-Dosen abgeschwächt wurde. Auch hier blieb III ohne Wirkung. Parallel hierzu lösten nur I u. II eine deutliche Milzvergrößerung aus. Die Gefäßpermeabilität blieb nach I-Gaben unverändert. Die Atmung wurde sowohl reflektor. (über den Blutdruckabfall) als auch direkt durch zentrale Stimulierung durch alle drei Verb. sowohl bzgl. der Tiefe als auch der Frequenz intensiviert. Höhere I- u. II-Gaben lösten durch Angriff an anderer Stelle der Medulla oblongata entgegengesetzte Wrkg. aus. Für einen gleich lokalisierten dritten Angriffspunkt spricht die Brechreizwrkg. bei Tauben, deren Brechzentrum dem Atemzentrum benachbart liegt. Barbitalswrkg. wurde bei gleichzeitiger Applikation von III lediglich bzgl. der Atem-, nicht jedoch bzgl. der Narkose- u. Letalwrkg. neutralisiert. Nieren, Salivation, Rückenmarkreflexe u. Blutzucker blieben in jedem Falle unbeeinflusst. Alle Mittel wirkten, längere Zeit gegeben, wachstumshemmend, ohne jedoch einen nachweisbaren Einfl. auf die Schilddrüse auszuüben. Aus der pharmakol. Indifferenz von III kann generell gefolgert werden, daß bei der Entw. chemotherapeut. wirksamer Amidine die Erforschung der *Amidoxime* besonderes Interesse verdient. (J. Pharmacol. exp. Therapeut. 84. 160—76. Juni 1945. Oxford, Univ., Dep. of Pharmacol.) C. O. LAUBSCHAT. 4607

A. Rabbeno, G. Rastelli und S. Sacchi, *Pharmakologische Untersuchungen über einige Pyrrol-derivate*. 8. Mitt. *α*-Pyrrolisobutylketon. (7. vgl. C. 1939. I. 3408.) Nach subcutaner Injektion von *α*-Pyrrolisobutylketon (I) in Mandelöl wird bei der Maus eine merkliche, sich allmählich steigernde Depression des zentralen Nervensyst. u. im Gegensatz zu den Äthyl- u. Propylderiv. Verschwinden der Reflexe schon vor dem langsam eintretenden Atmungsstillstand beobachtet. Beim Frosch setzen nach Injektion von I in wss. Lsg. die spontanen Bewegungen, dann die Haut- u. endlich die Corneareflexe aus, dann langsame Erholung. Bei letaler Dosis (Minimum für I 1,32 mMol/pro 100 g) langsame Herzstillstand, Urin violett. Deutliche lokalnästhesierende Wirkung. Vom *α*-Pyrrolmethylketon bis zu I nimmt die letale Dosis für die Maus um ca. 30% je Methylgruppe zu, beim Frosch nimmt sie dagegen ab. An der Luft verliert die wss. Lsg. von I langsam ihren Geh. an I, nach 24—48 Std. fast vollständig, wahrscheinlich durch Oxidation. — Versuche: (I) aus Isovalerylchlorid u. Mg-Pyrrol, C₁₃H₁₅ON, etwas viscoso, fast farblose Fl., an der Luft sich bräunend, Kp.₁₃ 133—134°, D₄²⁰ 0,9783, in organ. Lösungsm. lösl., wenig (0,18%) in W.; Phenylhydrazon, C₁₂H₁₃O₂N₂, kleine Nadeln, F. 151° (verd. Alkohol). (Boll. Soc. ital. Biol. sperim. 13. 167—69. März 1938. Genova, Univ., Ist. di Farmacol.) R. K. MÜLLER. 4607

M. R. Warren, T. J. Becker, D. G. Marsh und R. S. Shelton. *Pharmakologische und toxische Untersuchungen über Cetylpyridiniumchlorid, ein neues keimtötendes Mittel*. Die DL₅₀ von Cetylpyridiniumchlorid (I), (C₂₁H₃₉NCl, F. 80°, gut lösl. in W. u. Alkoholen, wenig in fetten Ölen, unlösl. in Ae.) betrug bei Kaninchen intravenös 35 mg/kg, bei intraperitonealer I-Gabe starben die Tiere schon bei niedrigerer Dosierung. 300 mg/kg (subcutan injiziert) überlebten 3 von 6 Kaninchen. Nach 500 mg/kg (oral) starben 5 von 6 Kaninchen. In Dauerverss. erhaltenen Kaninchen 10 bzw. 100 mg/kg I oral 4 Wochen lang; außer Leber- u. Nierenverfärbung wurden bei der anschließenden histolog. Unters. keine pathol. Veränderungen gesehen. Lokale Veränderungen an Haut, Augen u. Blaseschleimhaut zeigten sich erst in hohen Konz., bei experimentellen Verletzungen scheint I keine Verzögerung der Wundheilung hervorzurufen. Ab 1 mg/kg I intravenös wurde zentrale Bradykardie (atropinisierbar) beobachtet, nach einem initialen Blutdruckabfall wurde nach Erholung eine 2. Senkung gesehen. I setzt eine periphere (Curare) Lähmung u. erzeugt eine zentrale Erregung. (J. Pharmacol. exp. Therapeut. 74. 401—08. April 1942. Cincinnati, Ohio, Wm. S. Merrell Co.) HOHENSEE. 4607

Emilio Beccari. *Pharmakologische Beobachtungen über Eisen(II)-tri-*α*-*α*'-dipyridyl*. 1. Mitt. *Allgemeine Toxizität*. Eisen(II)-tri-*α*-*α*'-dipyridylsulfat (I) geht leicht in die Gewebe über, im Blut bleiben 63,5% im Plasma, 36,5% gehen in die Erythrocyten über. Die letale Dosis beträgt beim Frosch über 0,1 mMol/kg, beim Kaninchen (intravenös) 0,0126 mMol = 7,80 mg/kg. Die Symptome sind Atmungsstillstand, Exophthalmus, starke Miosis, wenige klon. Krämpfe, Paralyse der Sphinkter, Kontraktionen der Hautmuskeln, Hypermotilität des Darms. Da die Herztätigkeit nicht angegriffen wird, ist bei genügend lange durchgeführter künstlicher Atmung selbst die 10fache Dosis noch nicht

letal. Die Ausscheidung des I erfolgt rasch. Subcutan ist die letale Dosis beim Kaninchen ca. 35 mg/kg, oral werden 50 mg/kg noch vertragen; starkes Auftreten von anorgan. Fe³⁺ im Urin deutet darauf hin, daß oral gegebenes I resorbiert u. zers. wird. (Boll. Soc. ital. Biol. sperim. 13. 6—8. Jan. 1938. Bologna, Univ., Ist. di Farmacol.) R. K. MÜLLER. 4607

Emilio Beccari, *Pharmakologische Beobachtungen über Eisen(II)-tri- α . α' -dipyridyl*. 2. Mitt. *Verteilung im Organismus*. (1. vgl. vorst. Ref.) Die Best. von Eisen (II)-tri- α . α' -dipyridyl (I) in biol. Material kann durch Alkalisieren u. Dest. des Pyridins mit colorimetr. Best. nach Auffangen in FeSO₄-Lsg. oder durch Entfernung des Eiweiß mit Trichloroessigsäure aus dem Gewebebrei, Filtration u. colorimetr. Best. im Filtrat erfolgen; in letzterem Falle geht ein Teil verloren, der durch Vergleichsbest. mit I-Zusatz in bekannter Menge ermittelt wird. Das Maximum der I-Konz. im Blut wird nach ca. $\frac{3}{4}$ Min. erreicht. Obwohl I ein starkes Gift für das zentrale Nervensyst. ist, reichert es sich weniger an diesem als in den reticuloendothelreichen Organen an, u. zwar so rasch, daß es nach 2 bis 3 Min. fast völlig aus dem Blut verschwunden ist. (Boll. Soc. ital. Biol. sperim. 13. 8—11 Jan. 1938.) R. K. MÜLLER. 4607

Placido Dell'Erba, *Über einige Eigenschaften der Chinolinsäure*. (Die Wirkungen auf Magensekretion, arteriellen Blutdruck und den Blutzuckergehalt.) Im Verlauf von Unters. über Pellagra u. Sprue wurden auch die Wrkng. von *Chinolinsäure* (I) geprüft. Intramuskuläre Injektionen von insgesamt 1 g I. Abgesehen von einer leichten Bradykardie nach der Injektion konnten bis zur Beobachtungszeit von 120 Min. keine Änderungen der Pulsfrequenz oder des arteriellen Blutdruckes festgestellt werden. Auch die Blutzuckerwerte erfuhren durch I keine Änderung. Der Einfl. von 1 g I auf die Magensekretion wurde mit dem nach 1 mg *Histamin* (II) u. 30 mg *Nicotinsäure* (III) verglichen. Nach I blieb die maximale HCl-Konz. mit 1,29 hinter der nach II (2,18) u. III (1,37) zurück, doch lag die Menge des sekretierten Magensaftes nach I (62,5) höher als nach III (40,4). Auch war die Reaktionszeit nach I fast ebenso kurz wie nach II, um fast die Hälfte kürzer als nach III. (Minerva med. [Torino] 84. I. 63—67. Jan. 1943. Bari, Univ., Ist. di Patol. Med. e Metod. Clin.) LOCH. 4607

Frederick A. Fuhrman und **John Field**, *Die Wirkung von Diphenyloxazolidindion auf die Gehirnatmung bei verschiedenen Temperaturen*. Vff. untersuchen, ob *Di-n-propyl-oxazolidindion* (Propazon) (I) u. *5,5-Diphenyl-2,4-oxazolidindion* (II) trotz ihrer strukturellen Verschiedenheit den O₂-Verbrauch der Hirnrinde unterschiedlich beeinflussen. Als Versuchstiere dienten männliche weiße Ratten. Die Versuchsmethodik wird ausführlich beschrieben. Das Ergebnis der Verss. war: Mit steigenden Konz. von II tritt zuerst eine mäßige Anregung, dann eine starke Hemmung der Hirnatmung ein. Die Anregungsphase stellt sich mit I nicht ein. Bei II entwickelt sich die Atmungshemmung schneller u. stärker als bei I. Wie I u. wie einige andere Narkotica vermindert auch II bei Ggw. von Glucose den O₂-Verbrauch der Hirnrinde stärker als bei Ggw. von Succinat. Die Hirnatmungshemmung durch II war nicht reversibel im Gegensatz zu I. Die Atmungshemmung durch II wird durch Temperaturverminderung verhältnismäßig wenig beeinflusst: Bei 37,5° betrug die Atmung unter der Wrkng. von II noch 10%, bei 15° noch 36%. (J. Pharmacol. exp. Therapeut. 77. 229—37. März 1943. Stanford Univ., Dep. of Physiol.) BRAUKMANN. 4607

E. G. Gross und **R. M. Featherstone**, *Untersuchungen an Tetrazolderivaten*. 1. Mitt. *Pharmakologische Eigenschaften aliphatisch substituierter Pentamethylenderivate*. Geprüft wurden: *Pentamethylentetrazol* (I), *6-Methyl-I*, *7-Methyl-I*, *8-Methyl-I*, *8-Isopropyl-I*, *8-sek.-Butyl-I*, *8-tert.-Butyl-I*, *8-tert.-Amyl-I*, *8-Cyclohexyl-I*, *7,9-Dimethyl-I*, *Methylester des 7,9-Dimethyl-7'-carboxy-I*, nebst freier Säure, *7-Methyl-9-äthyl-I*, *7-Methyl-9-äthyl-7'-carboxy-I* nebst Methylester, *7-Methyl-9-n-propyl-I*, *7-Methyl-9-isopropyl-I*, *7-Methyl-9-isopropyl-7'-carboxy-I* nebst Methylester, *7-Methyl-10-isopropyl-I*, *7,9,9'-Trimethyl-I*, *7,9,9'-Trimethyl-7'-carboxy-I*, *7,9,9'-Trimethyl-7'-[diäthylamino]-carboxy-I*, sowie die quaternären Verbb. aus I u. CH₃J, bzw. *Methylbenzolsulfonsäure* u. eine quaternäre Verb. aus der letztgenannten Säure u. *8-tert.-Butyl-I*. — Ergebnisse: Einführung einer Methylgruppe in 6-, 7- oder 8-Stellung läßt die Wrkng. in gleichem Sinne ansteigen u. die Wasserlöslichkeit abnehmen. Letztere verschwindet bei Einführung mehrerer Substituenten. Vergrößerung des 8-Substituenten ist nur wirksam, wenn, wie im Falle der Isopropyl- u. der tert.-Butylgruppe, die Glieder des Substituenten „dicht gepackt“ liegen. So führt z. B. Einführung der sek.-Butyl- oder tert.-Amylgruppe zur Wirkungsabnahme; 8-Cyclohexyl-I zeigt sogar entgegengesetzte, depressive Wirkung. Substitution an anderer Stelle als C₈, sowie zwei- u. dreifache Substitution führt zu starker Wirkungsmindeung, desgl. die Einführung der einfachen u. veresterten Carboxylgruppe. Unter den zweifach substituierten Verbb. vermag lediglich die Isopropylgruppe einen günstigen Einfl. auszuüben. Verglichen mit dem unveränderten I, konnte keine der geprüften Verbb. konkurrieren,

da mit bei einigen von ihnen beobachteter Steigerung des analept. Effekts zugleich die Spanne zwischen diesem u. dem Krampfeffekt zu klein, die Toxizität zu groß u. die Wasserlöslichkeit zu gering oder gleich null wurde. (J. Pharmacol. exp. Therapeut. 87. 291—98. Juli 1946. Iowa, Univ., Dep. of Pharmacol.) C. O. LAUBSCHAT. 4607

E. G. Gross und R. M. Featherstone, Untersuchungen an Tetrazolderivaten. 2. Mitt. *Pharmakologische Eigenschaften von 1,5-disubstituierten Tetrazolen.* (1. vgl. vorst. Ref.) Geprüft wurden: *Tetrazol* (I), *1,5-Dimethyl-I*, *1-Isobutyl-5-methyl-I*, *1,5-Di-isobutyl-I*, die *5-Methyl-*, *5-Äthyl-*, *5-Isobutyl-*, *5-Cyclohexyl-* u. *5-Phenyl-Derivv.* des *1-Phenyl-I*, die *1-Methyl-*, *1-Äthyl-*, *1-Isobutyl-* u. *1-Cyclohexyl-Derivv.* des *5-Phenyl-I*, die *5-Methyl-*, *5-Oxymethyl-* (nebst Essigsäureester), *5-Äthyl-*, *5-n-Propyl-*, *5-Isopropyl-*, *5-n-Butyl-*, *5-Isobutyl-* u. *5-Cyclohexyl-Derivv.* des *1-Cyclohexyl-I*, die *1-Methyl-*, *1-Äthyl-* u. *1-Isobutyl-Derivv.* des *5-Cyclohexyl-I* u. das *1-Cyclopentyl-5-methyl-I*. — Ergebnisse: I ist ohne jede Wrkg.; zweifach methyliertes I wirkt sedativ, *1-Phenyl-5-methyl-I* leicht stimulierend u. die umgekehrt besetzten Isomere leicht sedativ. *1-Cyclohexyl-5-methyl-I* ist die von allen am stärksten stimulierende Verb. u. wesentlich wirksamer als seine Isomere. Allg. ist auch den weiteren Beobachtungen zu entnehmen, daß die optimal stimulierende Wrkg. dann eintritt, wenn die Gesamt-C-Zahl beider Substituenten 6—7 nicht übersteigt u. wenn im einzelnen die 1-Stellung mit einem gesätt. cycl. oder acyl. Substituenten, vornehmlich mit Cyclohexyl-, Cyclopentyl- oder Isobutylresten, die 2-Stellung dagegen mit einer Methyl-, mit geringerem Erfolg mit einer Äthylgruppe besetzt ist. Ersatz der Methylgruppe in dem am besten stimulierenden *1-Cyclohexyl-5-Methyl-I* durch die Oxymethylgruppe löscht die stimulierende Wrkg., die auch durch Veresterung der methylalkoh. Gruppe nicht wiederhergestellt werden kann. (J. Pharmacol. exp. Therapeut. 87. 299—305. Juli 1946.) C. O. LAUBSCHAT. 4607

E. G. Gross und R. M. Featherstone, Untersuchungen an Tetrazolderivaten. 3. Mitt. *Einige pharmakologische Eigenschaften von Aminotetrazolen.* (2. vgl. vorst. Ref.) Vff. prüften die stimulator., Krampf-, analept. u. in einigen Fällen die Antimorphin-Respirationswrkg. nachfolgender *5-Aminotetrazol-(I)-Derivv.*: *1-Methyl-N-äthyl-I*, *1-Methyl-N-benzyl-I*, *1-Äthyl-I*, *1-Äthyl-N-methyl-I*, *1-N-Diäthyl-I*, *1-N-Diäthyl-N-methyl-I*, *1-Äthyl-N-benzyl-I*, *1-Äthyl-N-β-phenyläthyl-I*, *1-n-Propyl-N-äthyl-I*, *1-Isopropyl-N-äthyl-I*, *1-n-Butyl-N-äthyl-I*, *1-Isobutyl-N-methyl-I*, *1-Isobutyl-N-äthyl-I*, *1-n-Amyl-N-äthyl-I* (II), *1-Isoamyl-N-äthyl-I* (III), *1-Diäthylmethyl-N-äthyl-I*, *1-n-Heptyl-N-methyl-I* *1-n-Heptyl-N-äthyl-I*, *1-Cyclohexyl-N-methyl-I*, *1-Cyclohexyl-N-äthyl-I*, *1-Cyclohexyl-N.N-diäthyl-I*, *1-Phenyl-N-methyl-I*, *1-Phenyl-N-äthyl-I*, *1-Phenyl-N-dimethyl-I*, *1-Benzyl-N-äthyl-I* (IV) u. *1-β-Phenyläthyl-N-äthyl-I*. — Ergebnisse: Im Gegensatz zu den Therapeutica der *Pentamethylentetrazol-* u. der *disubstituierten Tetrazolreihe* hat keiner dieser Stoffe eine analept. Wrkg., die vermutlich durch Einführung der NH₂-Gruppe in 5-Stellung verlorengegangen ist. Dagegen sind einige dieser Verbb. kräftige Stimulantia u. Krampfstoffe, deren Wrkg. mit einer offenbar proportionalen Hemmung des Atemzentrums verbunden ist. Im einzelnen steigt die Krampfwrg. durch Vergrößerung des 1-Substituenten bis auf 5 C-Atome. Bei verzweigtem Substituenten soll die Verzweigung nicht zu nahe dem Verknüpfungspunkt liegen. Der Einfl. einer Phenylgruppe kommt dem der Äthylgruppe gleich; er wird übertroffen durch Einführung einer Cyclohexyl- u. noch mehr durch Einführung einer Benzylgruppe, die bei gleicher N-Substitution etwa dieselbe Wrkg. entfaltet wie der optimal wirksame n-Amylrest in II. Während die freie NH₂-Gruppe die Verb. unwirksam macht, steigt die Wrkg. bei H-Substitution bei den monoalkylierten Verbb. von der Methyl- über die Äthyl- u. Benzyl- bis zur β-Phenyläthylgruppe an. Dialkylierung bringt eine der C-Atomzahl proportionale Wirkungssteigerung; so ist sogar die N-Dimethyl-Verb. wirksamer als die in 1-Stellung analog substituierte N-Äthyl-Verbindung. Zu den wirksamsten Krampfstoffen gehörten die Verbb. II, III u. IV. Eine Antimorphin-Respirationswrkg. hatte keiner der geprüften Verbb., desgleichen keine Wrkg. im Pentobarbitaltest. (J. Pharmacol. exp. Therapeut. 88. 353—58. Dez. 1946.) C. O. LAUBSCHAT. 4607

Edwin P. Hiatt und Gertrude P. Quinn, Die Verteilung von Chinidin, Chinidin, Cinchonin und Cinchonidin in den Körperflüssigkeiten und Geweben von Hunden. Die Verbb. wurden (als Sulfate) intravenös solange infundiert, daß ein regelmäßiger Plasmaspiegel von 30 Min. Dauer aufrechterhalten werden konnte. Die Plasmakonz. waren bei allen 4 Verbb. ungefähr gleich hoch. Drüsige Organe (Lunge, Leber usw.) speicherten die größten, Cerebrospinalfl., rote Blutzellen die kleinsten u. Galle, Gehirn u. Muskulatur mittlere Mengen. Die Pentobarbitalnarkose war ohne Einfl. auf die Speicherung. (J. Pharmacol. exp. Therapeut. 83. 101—05. Febr. 1945. New York, Univ. Coll. of Dentistry, Dep. of Physiol.) HOHENSEE. 4607

E. Bülbring und G. S. Dawes, Eine Methode zur Prüfung des Einflusses von Atropinderivaten auf die Salivation. Zur Provozierung eines möglichst starken u. gleichmäßigen

Speichelflusses wurden die sialogenen Substanzen anästhesierter Katzen (*Pentobarbiton*, *Chloralose*) intravenös durch Tropfinfusion mit Hilfe einer maschinell gleichmäßig entleerbaren Injektionsspritze zugeführt. Als Sialagoga dienten 5 mg%ig. *Pilocarpin*- oder 4 mg%ig. *Carbaminoylcholin*-RINGER-Lsg. mit einem Zusatz von 2 mg%ig. *Adrenalin-HCl*-Lsg. zur Kompensation der durch erstere provozierten Blutdrucksenkung. Der Speichelfluß wurde mit Hilfe einer Kanüle in einen Wasserbehälter geleitet, der nach dem Überlaufsyst. konstruiert, eine entsprechende Anzahl von Wassertropfen freigab. Jeder an der Ausflußöffnung hängende Tropfen bewirkte einen Stromschluß, der ein zweckentsprechendes Schreibgerät in Tätigkeit setzte. Sobald der Tropfen abfiel, wurde der Stromkreis u. damit die Aufzeichnung unterbrochen. Geprüft wurden: *Atropin-H₂SO₄* (I) u. $-CH_3 \cdot O \cdot NO_2$ (II), *l-Hyoscyamin-H₂SO₄*, $-HBr$, $-CH_3J$, *d-Hyoscyamin-HBr*, *l-Hyoscin-HBr*, $-CH_3 \cdot O \cdot NO_2$, $-CH_3J$, $-CH_3Br$, sowie *Eucatropin-HCl* u. $-CH_3J$. Die erzielten Ergebnisse stimmen mit denen von CUSHNY u. von NYMAN nur im Falle von I u. II überein. Die in den anderen Fällen beobachteten Abweichungen sind offenbar auf die von den genannten Autoren geübte andere Injektionstechnik u. -art, sowie auf die andersartige techn. Lsg. des Problems zurückzuführen. Die quaternären Verbb. übten auf die Salivationshemmung (u. den Blutdruck) eine ungleich kräftigere Wrkg. aus als die tertiären. (J. Pharmacol. exp. Therapeut. 84. 177—83. Juni 1945. Oxford, Dep. of Pharmacol.) C. O. LAUBSCHAT. 4607

Sandro Bürgi, *Über den Antagonismus zwischen Atropin und Adrenalin*. Verss. mit *Atropin* (I), *Adrenalin* (II) u. *Acetylcholin* (III) an überlebenden Arterien des Rindes, Froschherzen (Streifenpräp.), Ureteren u. Intestinalorganen des Meerschweinchens hatten folgende Ergebnisse: Auf die Tätigkeit überlebender Organe, welche durch II aktiviert, durch III jedoch nicht beeinflusst werden, übt I eine hemmende Wrkg. aus. Da letztere auch gegenüber der spontanen oder durch andere Substanzen hervorgerufenen Aktivität in Erscheinung tritt, wird von einem unspezif. Antagonismus zum II gesprochen. Der Antagonismus zwischen I u. III wird dagegen als spezif. gekennzeichnet, weil das Alkaloid die Erregbarkeit u. die Eigentätigkeit cholinerg. aktivierter Organe an sich nicht beeinflusst. (Helv. physiol. pharmacol. Acta 3. 1—10. April 1945. Zürich, Univ., Physiol. Inst.) HELLMANN. 4607

W. Ferguson Anderson und Noah Morris, *Die Wirkung von Atropin, Prostigmin, Adrenalin und Calcium auf die Bewegungen des leeren menschlichen Magens*. Vff. untersuchen die Wrkg. von Atropinsulfat (I), Prostigmin (II), Adrenalin (III) u. Ca-Glucolat (IV) auf die Bewegungen des leeren menschlichen Magens. Die Stoffe wurden in Salzlsg. subcutan, intravenös oder intramuskulär während verschied. Phasen der Magen-tätigkeit verabfolgt. Das Ergebnis der Unters. war: I hatte in Dosen von 0,05—0,3 mg intravenös u. 0,6 mg subcutan eine parasymphaticuserregende Wrkg. u. verursachte eine Erhöhung der Frequenz u. der Amplitude der Hungerkontraktionen sowie eine Erniedrigung des Pulses. Diese Dosen haben außerdem einen Sensibilisierungseffekt. 0,4—1,0 mg intravenös u. 1,2—2,0 mg subcutan bewirken ein Aufhören der Magenbewegung u. beschleunigen die Herzkontraktionen. II regt die Magenbewegungen an. II mit I gemeinsam verabfolgt, ändert die Wrkg. von II nicht. In großen Dosen (1,2 mg) hebt I jedoch die anregende Wrkg. von II auf. Die Wrkg. von I wird durch vorherige Injektion von II nicht geändert. III scheint in sehr geringen Dosen (0,0025—0,025 mg) intravenös die Magenbewegungen gelegentlich anzuregen. Große Dosen (0,6—1,0 mg subcutan) haben eine anhaltende beruhigende Wrkg., 10 ccm einer 10%ig. Lsg. von IV, intravenös verabfolgt, haben eine beruhigende Wrkg. auf die Hungerkontraktionen des Magens u. erniedrigen den Puls. (J. Pharmacol. exp. Therapeut. 77. 258—65. März 1943. Glasgow, Univ. u. Stobhill Hospital, Dep. of Materia Medica and Therap.) BRAUKMANN 4607

Carlo Ballatore, *Der Einfluß von Morphin auf die bei normalen Personen hervorgerufene Alkoholämie*. Nach Injektion von 0,01 g *Morphinhydrochlorid* erzeugte Alkoholämie zeigt um 25—50% niedrigere Spitzenwerte als bei Kontrollen ohne Morphin. (Boll. Soc. ital. Biol. sperim. 13. 152—53. März 1938. Roma, Ospedali riuniti, Rep. di Patol. digest. e dietet.) R. K. MÜLLER. 4607

S. Loewe, *Untersuchungen über die Pharmakologie und die akute Toxizität von Verbindungen mit Marihuanawirkung*. Die DL₅₀ für Cannabidiol für Mäuse (oral) war > 12,7 g/kg. Für Cannabinol (I) betrug dieser Wert 13,5 g/kg, an Kaninchen u. Hunden wurde die DL₅₀ für I bei i. v. Injektion mit 0,126 g/kg u. 0,254 g/kg bestimmt. Die Unters. von Tetrahydrocannabinol (II) ergab bei Mäusen (oral) eine DL₅₀ von > 21,6 g/kg, bei subcutaner Injektion > 11,0 g/kg, intravenös 0,175 g/kg. An Kaninchen u. Hunden lagen die Werte für II (intravenös) bei 0,155 g/kg u. 0,1 g/kg. Die synthet. Verb. Parahexyl (III) (1-Oxy-3-n-hexyl-6.6.9-trimethyl-7.8.9.10-tetrahydro-6-dibenzopyran) ergab bei oraler Gabe an Mäusen eine DL₅₀ von 13,5 g/kg, bei subcutaner Applikation

> 34,0 g/kg, intravenös 0,2 g/kg. An Kaninchen, Hunden u. Meerschweinchen wurden bei i.v. Gabe von III Werte von ähnlicher Größenordnung gefunden. Übereinstimmend an allen Versuchstieren war die Katalepsie; die zur Erzeugung der Ataxie benötigten Mengen wechselten stark, die Aufhebung des Cornealreflexes wurde nur an Kaninchen gefunden, hypnot. Wrkgg. waren nicht vorhanden. Die tödlichen Dosen waren sehr hoch im Vgl. zu den Mengen, welche die oben genannten pharmakol. Wrkgg. auslöst. (J. Pharmacol. exp. Therapeut. 88. 154—61. Okt. 1946. Cornell Univ., Med. Coll., Dep. of Pharmacol.)

HOHENSEE. 4607

C. C. Scott und K. K. Chen, Die pharmakologische Wirkung des N-Methylcytisin. N-Methylcytisin (I), das Methylderiv. des von DALE u. LAIDLAW (1912) näher untersuchten Cytisins (II) ist ein aus *Caulophyllum thalictroides*, *Thermopsis rhombifolia* u. einigen Papilionaceenarten isoliertes, Nicotin (III)-ähnlich wirkendes Alkaloid. Das früher (1893) von LLOYD aus *Caulophyllum* extrahierte „*Caulophyllin*“ wurde chem. nicht identifiziert. Reines I: farblose, prismat., in W., A., Chlf. u. Bzl. lösl. Kristalle, F. 138°. Im Froschvers. bewirkt es eine von Paralyse gefolgte Stimulierung des Herzvagus. Ähnlich wie III wirkt es auch sympathicomimet. unter Auslösung eines Blutdruckanstiegs beim Hund mit nachfolgender Paralyse des Ganglions des Herzvagus. Die Atmung wird durch die Chemoreceptoren des Sinus caroticus reflektor. angeregt. Bei der Ratte bewirkt intravenös gegebenes I Hyperglykämie sowie anfängliche Verstärkung der Darmmotilität. I hat eine schwächere pharmakol. Wrkg. als II u. eine ca. 10—40mal schwächere Wrkg. als III. Das Gleiche gilt für seine Toxizität. (J. Pharmacol. exp. Therapeut. 79. 334—39. Dez. 1943. Indianapolis, Lilly Res. Labor.)

C. O. LAUBSCHAT. 4608

B. N. Ghosh und D. K. Chaudhuri, Die Bewertung einiger Aminosäuren im Kobra- (*Naja Naja*)-Neurotoxin. Aus einem Kobragift, dessen Neurotoxinkomponente die Konst. von Protaminen hat (C. 1939. II. 3594), wurde durch Aussalzen u. Methylalkoholfällung eine Substanz isoliert, die in der Menge von 0,0064 mg bei Tauben eine tödliche Atemlähmung, aber keine Wrkg. auf die Herzstätigkeit hervorrief. Der Geh. an Diaminosäuren wurde am hydrolysierten Rohgift u. gereinigten Prod. bestimmt. Das Mengenverhältnis zwischen Arginin, Histidin u. Lysin entsprach der Zus. der aus Thymus gewonnenen Protamine. Rohgift enthält bes. viel Lysin, die gereinigte Substanz vorwiegend Arginin. (J. Indian chem. Soc. 20. 22—24. Jan. 1943. Calcutta, Univ., Dep. of Applied Chemistry.)

FISCHODER. 4609

Povl Møller und Arne Pedersen, Die baktericide und wachstumshemmende Wirkung von Polythiosol und Euthiosol auf *Staphylococcus aureus*. Es wurde unter Verwendung eines *Staph. aureus*-Stammes untersucht, welche Komponenten der zur Behandlung von *Acne vulgaris* u. Seborrhoe verwendeten Präpp. „*Euthiosol*“ (I) u. „*Polythiosol*“ (II) für den günstigen therapeut. Effekt verantwortlich sind. I u. II enthalten: H₂S 109 u. 0 mg pro Liter, SO₃-- 0 u. 38, S₂O₃-- 202 u. 34, S₃O₆-- 1980 u. 96, S₄O₆-- 538 u. 7210, S₅O₆-- 0 u. 8990, koll. S 7 u. 0,03%; p_H 2,1 u. 0,7. Die wichtigste Wrkg. von II ist ein von den übrigen Bestandteilen unterstützter Säureeffekt. Der wesentliche Effekt von I beruht auf dem S-Sol, unterstützt von einer schwachen Säurewrkg. u. der Wrkg. der Polythionsäuren sowie von H₂S. Die Säuren zeigen, unabhängig vom Anion, die gleiche Wirkung. Die Wachstumshemmung, wie die Baktericide, hängt stark vom p_H-Wert ab u. erfolgt zwischen 4,9—5,6. Unter p_H 3 werden die Bakterien rasch abgetötet, unter I sofort. (Acta pathol. microbiol. scand. 21. 596—608. 1944. Kopenhagen, Finsen-Inst., Dermatol. Dep.; Central Labor. of the Cooperative Wholesale Soc.)

K. MAIER. 4610

J. Ungar und F. A. Robinson, Untersuchungen über die baktericide und toxische Wirkung einiger Acridin-Derivate. 2.7-Diaminoacridin-HCl (I) u. 5-Aminoacridin (II) wirken bereits in hohen Verdünnungen gegen die grampositiven Strepto-, Staphylo- u. Pneumokokken sowie auf sporenbildende Anaerobier; nur in höheren Konz. dagegen auf grampositive u. -negative Bacillen. Blut, Serum u. Eiter wirken leicht inaktivierend, Toxine werden entgegen früheren Ansichten nicht neutralisiert. Verglichen mit 3.6-Diamino-10-acridiniumchlorid (*Trypaflavin*, *Acriflavin*) (III), wirkt gegenüber Staphylokokken III > II > I, gegenüber *B. coli* u. *proteus* I > III > II. Im Serummilieu verschiebt sich der Wirkungsgrad gegen Staphylokokken zugunsten von I, während II u. III annähernd gleich u. schwächer wirken; unter gleichen Bedingungen ist die Wrkg. aller drei Substanzen gegenüber *B. coli* annähernd gleich. Generell ist die Wrkg. aller drei Salze stärker als die der entsprechenden Basen. Die Heilung an sich steriler Wunden wird durch I < II < III u. das wegen seiner geringen Löslichkeit weniger gebräuchliche 2.8-Diaminoacridin (IV) (*Proflavin*) gestört oder ungünstig beeinflusst. Hier wirkt die I-Base weniger schädlich als das -Salz. II-Salz u. -Base scheinen dagegen durch Infiltration einen ungünstigen Einfl. auf die Heilung unbehandelter, gleichzeitig gesetzter Kontrollwunden zu nehmen. Gegenüber infizierten Wunden (Str. haem., Ps. pyoc., Staph. aur.) wirkte I

weit besser als II u. III. Bzgl. der generellen Toxizität war $II > IV > I$, bzgl. der Gewebs-toxizität I u. II weniger tox. als III u. IV; Basen u. Salze verhielten sich gleich. — Sofern I u. II durch Körperfl. u. -gewebe, Enzyme u. a. nicht wesentlich verändert oder inaktiviert werden, sofern sie reaktionslos vertragen u. nicht zu rasch ausgeschieden werden u. sofern es möglich ist, baktericide Spiegel zu schaffen u. zu halten, scheinen beide Verbb. geeignet, das III mit Vorteil zu ersetzen u. zu verdrängen. (J. Pharmacol. exp. Therapeut. 80, 217 bis 232. März 1944. Greenford, Middlesex, Glaxo Labor. Ltd.) C. O. LAUBSCHAT. 4610

O. Garth Fitzhugh, Arthur A. Nelson und Herbert O. Calvery, unter techn. Mitarbeit von Jerome M. Glassman, *Die chronische Toxizität von Quinacrine (Atebrin)*. In Dauerverss. (z. T. bis zu 12 Monaten Dauer) wurden Ratten mit einer Diät mit 6 bzw. 30% Casein u. verschied. Atebrin (I)-Konz. (dem Futter beigemischt) ernährt. Von 100 mg% an wurden tox. Wrkgg. gesehen, das Wachstum wurde bei niedrigem Proteingeh. schon von dieser Dosis an gehemmt, die Tiere mit 30% Casein wurden erst bei 200 mg% I beeinflusst. 800 mg% I führten zu raschem Tode, von 400 mg% an wurde die Todesrate signifikant vergrößert, die beobachtete Leukocytose, der Hb-Anstieg u. die Vermehrung der Erythrocyten werden von der gleichen Dosis an deutlich. An pathol.-anatom. Veränderungen wurden u. a. gelbe Verfärbung, Lebernekrose, Nekrose u. Fibrose des Myokards, basophile Tüpfelung in parenchymatösen Organen gefunden. Die Veränderungen waren unabhängig vom Alter, aber variierten bei verschied. Würfen. Die geringste I-Dosis, welche noch tox. Erscheinungen hervorruft, ist 4 mg/kg/täglich 2 Jahre lang. (J. Pharmacol. exp. Therapeut. 85, 207—221. Nov. 1945. Washington, D. C., F. & D. Adm., Fed. Sec. Agency, Div. of Pharmacol.) HOHENSEE. 4610

H. Ruge und H. Kremer, *Morphologische Änderung der Malariaparasiten bei Atebrinprophylaxe*. Beobachtungen über morphol. Veränderungen von Malariaparasiten, bes. nach unzureichender Atebrin(I)-Prophylaxe, erwecken den Eindruck, als ob es sich mitunter um Ausgleicherscheinungen handelt. Weiterhin kann angenommen werden, daß I direkt auf den Parasiten wirkt, wobei der gesamte Stoffwechsel beeinflusst wird. (Z. Hyg. Infektionskrankh. 124, 441—51. 1942.) LOCH. 4610

A. P. Richardson, R. I. Hewitt, L. D. Seager, M. M. Brooke, F. Martin und H. Maddux, *Die Chemotherapie der Plasmodium-Knowlesi-Infektionen bei Macaca Mulatta-Affen*. Mit Plasmodium Knowlesi infizierte Macaca mulatta-Affen wurden mit Sulfadiazin (I) u. Chinin (II) behandelt, dabei erwies sich I etwa 175mal wirksamer als II. Der chemotherapeut. Effekt von I konnte in vivo durch p-Aminobenzoensäure gehemmt werden. (J. Pharmacol. exp. Therapeut. 87, 203—13. Juli 1946. Memphis, Tenn., Univ., Dep. of Pharmacol.) IRRGANG. 4610

C. Levaditi und H. Nourry, *Die Heilwirkung des 4-Oxy-3-aminophenyldichlorarsinhydrochlorids bei der klinisch okkulten Syphilis der Maus*. Die spirochätocide Wrkg. des 4-Oxy-3-aminophenyldichlorarsinhydrochlorids (I) zeigt sich bei der klin. okkulten Syphilis der Maus. Unter dem Einfl. der I-Behandlung (0,05 mg/20 g Tier, intravenös) nahmen die Spirochäten nach 24 Std. ab u. verschwanden am 3. Tag vollständig. Am 11. Tag waren die Tiere mit einer Ausnahme frei von Erregern. (C. R. Séances Soc. Biol. Filiales 138, 317—18. Mai 1944. Inst. Alfred Fournier.) K. MAIER. 4610

Walter F. Riker und George Rosenfeld, *Die Wirkung von BAL auf die Arsenkonzentration in Gesamtblut und Blutserum von Katzen nach Mapharsen*. Vff. bestimmen die Arsen (I)-Konz. im Gesamtblut u. Serum von Katzen nach Mapharsen (II). Eingabe mit der Meth. von CHANCY u. MAGNUSON (C. 1941. II, 2119). Im Serum fällt der I-Spiegel innerhalb von 5—6 Std. auf 0, während sich im Gesamtblut I noch bis zu 22 Std. später nachweisen läßt. Wird 4 oder 18 Std. nach II BAL (III) gegeben, so steigt der I-Spiegel im Blut u. Serum an u. erreicht nach 2 Std. ein Maximum, um dann sowohl im Serum als auch im Gesamtblut rasch auf 0 zu fallen. Durch III wird demnach das im Gewebe manifestierte I mobilisiert u. zur Ausscheidung gebracht. (J. Pharmacol. exp. Therapeut. 87, 72—75. Aug. 1946. New York, Cornell Univ., Inst. of Pharmacol.) ARNOLD. 4610

I. H. Einsel, *Durch Tryparsamid-Syphilistherapie ausgelöste, superfizielle, ulceröse Gastritis*. Kurzbericht über eine nach einfachem Absetzen der Tryparsamid-Behandlung von selbst ausgeheilte As-Gastritis. (Amer. J. Digest. Diseases 9, 191—92. Juni 1942. Cleveland, Ohio.) C. O. LAUBSCHAT. 4610

Lawrence Peters, *Vergleich des Wirkungsmechanismus der Sulfonamide und organischer Arsenverbindungen*. Gleichheit oder Verschiedenheit im Wirkungsmechanismus der nachgenannten Verbb. wird in der vorliegenden Arbeit nicht allein aus der gleichen oder ungleichen bakteriostat. oder trypanociden Wrkg., sondern auch aus deren Aufhebung oder Unbeeinflussbarkeit durch verschied. Verbb. gefolgert. Der gemeinsame Wirkungsmecha-

nismus von *Atoxyl* (I) (*p*-aminophenylarsinsäures Na) u. *Sulfanilamid* (II) wird aus deren Hemmwrgk. auf *E. coli* ersichtlich, die durch *p*-Aminobenzoessäure (III), *Procain* u. *Methionin* (IV) aufgehoben wird, jedoch durch *Orthoform* (V) (*m*-Amino-*p*-oxybenzoat), *o*-Aminobenzoessäure u. *Benzoessäure* nicht beeinflusst wird. Das die Aufhebung der Wrgk. provozierende Verhältnis III : I ist bedeutend kleiner als das III : II. Die Wirkungs-analogie zwischen I u. verwandten Verb. u. II kommt weiterhin darin zum Ausdruck, daß allein *Aminophenylarsinsäuren* mit freier Aminogruppe bakterio-stat. wirken. *Mapharsen* (VI) (*m*-Amino-*p*-oxyphenylarsenoxid), das stärker bakterio-stat. ist als I u. dessen entsprechendes Arsenat inakt. ist, wird durch III, IV u. V nicht gehemmt. Ihm muß deshalb ein anderer Wirkungsmechanismus als I u. II zugrunde gelegt werden. Auch in seiner trypanociden Wrgk. wird VI durch III u. V nicht beeinflusst. Ganz generell hat die trypanocide Wrgk. organ. As-Verb. kein strukturelles Analogon bei den Sulfonamiden. So führt die für As-Verb. überaus bedeutsame *m*-Amino-*p*-oxyphenyl-Konfiguration bei den Sulfonamiden zu Verb., die weder trypanocid noch ausreichend bakterio-stat. wirken. Die schwach bakterio-stat. Wrgk. des *m*-Amino-*p*-oxysulfonamids u. der entsprechenden *m*-Nitroverb. wird bezeichnenderweise durch III u. V nicht beeinflusst. (J. Pharmacol. exp. Therapeut. 79. 32—36. Sept. 1943. Glenolden, Pa., Sharp & Dohme, Inc.)

C. O. LAUBSCHAT, 4610

F. L. Rose und A. Spinks, *Die Resorption von Sulfonamiden bei der Maus*. Bei Mäusen wurde die Blutspiegelkurve nach oraler Gabe verschied. *Sulfonamide* (I) (5 mg/20 g) aufgenommen. Die höchsten Blutspiegelwerte wurden nach $\frac{1}{2}$ —3 Std. je nach Art des angewandten I beobachtet (18 mg/100 com). Nach 24 Std. waren in den meisten Fällen die Blutspiegelwerte unter 1 mg I/100 com gefallen. Die I-Bestimmung erfolgte nach einer Mikrometh. von ROSE u. BEVAN (Biochem. J. 38. [1944.] 116). (J. Pharmacol. exp. Therapeut. 86. 264—72. März 1946. Manchester, Imperial Chemical Industries, Ltd.)

IRRGANG, 4610

Jerome S. Harris und Henry I. Kohn, *Über die Beeinflussung der chronischen Toxizität der Sulfonamide für die wachsende Ratte durch den Diättyp, die Hinzufügung von Fäces zur Diät und durch den Appetit*. In Verallgemeinerung ihrer Versuchsergebnisse kommen Vff. zu dem Schluß, daß sich die Toxizität, d. h. hier die das Wachstum der Ratte hemmende Wrgk. der verschied. *Sulfonamide* (I) mit der jeweiligen Diät derart ändert, daß mal das eine, mal das andere I tox. wirken kann. Die Wachstumshemmung darf offenbar ganz einfach auf eine Minderung der Freßlust zurückgeführt werden u. kann nach Maßgabe der Versuchsergebnisse nicht als Folge geminderter Nahrungsmittelnutzung gedeutet werden. Mit I gemischte, vor allem caseinhaltige, künstliche Diät ließ im Gegensatz zu der uniformen Wrgk. gewöhnlicher Kost drei tox. Stadien erkennen: Ein Induktionsstadium, in dem die durch I ausgelöste Wachstumshemmung langsam zunimmt, ein „fixation“-Stadium, in dem das Gewicht konstant bleibt oder sogar abnimmt u. ein Ausgangsstadium, in dem die Wachstumshemmung überunden wird. Zur I-haltigen u. -freien Nahrung zugefügte, getrocknete Fäces erhöhten Freßlust u. Wachstum der Ratten, ohne auf ihren I-Blutspiegel von negativem Einfl. zu sein. (J. Pharmacol. exp. Therapeut. 78. 56—64. Mai 1943. Durham, N. C., Duke Univ., School of Med.)

C. O. LAUBSCHAT, 4610

Otto Stiekl und K. Gärtner, *Die Wirkungsweise der Sulfonamide und ihre chemotherapeutische Anwendung bei Ruhr*. Mehrtägige Sulfonamid (I)-Behandlung in höheren Dosen führt im Darm zur Abtötung eines größeren Teils der n. Bakterienflora, bes. gramnegativer Keime. Die I-Empfindlichkeit n. u. pathogener Darmkeime nimmt wie folgt zu: *Enterokokken*, *Hefe*, *Sarcinen*, *Paratyphus-Enteritiserreger*, *Acetobactergruppe*, *Paracoli*, *Aerogenes*, *B. faecalis alcaligenes*, *Proteus*, *Typhus*, *Amylobakteriengruppe*, *Coli* (variabel), *E-Ruhr*, *Cholera*, *FLEXNER-Ruhrgruppe*, *SCHMITZ-Ruhr*, *SHIGA-KRUSE-Ruhr*. Rein dargestellte bakterienfreie *Ektoto*-u. *Endotoxin*lsgg. von hochvirulenten *SHIGA*-, *KRUSE*-, *FLEXNER*- u. *E-Ruhrbakterien* wurden im Tiervers. durch I unwirksam gemacht. Die doppelte Toxinmenge einer sicheren D. letalis überlebten 40—70% I-behandelte Mäuse. Ein bakterienfreies Diphtherietoxin wurde beschränkt neutralisiert. Eine Abschwächung oder Aufhebung der I-Wrgk. durch *p*-Aminobenzoessäure war bei toxininfizierten Tieren nicht feststellbar. Art u. Ort der Toxinabbindung sind noch unbekannt. Dreitägige orale I-Therapie ergab bei *Cibazol* (15 g-Stoß) in den Fäces am 3. Tag eine maximale Konz. von 1430 mg%, bei *Globucid* (15 g-Stoß) 1216 mg% u. bei *Pyrimal* (II) (14 g-Stoß) 1266 mg%. Bei einem Vers. mit oral 18 g II (3 Tage) betrug die im Urin während 6 Tagen ausgeschiedene I-Gesamtmenge 4,722 g (26%), die in Fäces 13,59 g (ca. 75%). Die I-Wrgk. auf die Bakterienzelle wurde im Übermikroskop untersucht. Die Wrgk. von I gleichen den bei alten oder im Hungerzustand befindlichen Bakterienzellen beobachteten Erscheinungen. Ferner waren teilweise eine gelockerte Protoplasmastruktur, häufig Plasmolyse, seltener Plasmoptoyse, manchmal Membrandefekte, verbunden mit Substanz-

austritt des Plasmas, zu beobachten. — 69 Literaturzitate. (Z. Hyg. Infektionskrankh. 125. 226—64. 1943. Tübingen, Univ., Hygiene-Inst.) K. MAIER. 4610

F. Kauffmann und K. Schmith, *Über die Wirkung von Sulfonamid-Präparaten auf Salmonella-, Dysenterie- und Coli-Bakterien*. Verbb. der Sulfonamidgruppe wie *Sulfapyridin* (I), *Sulfaguanidin* (II) u. *Sulfathiazol* (III) wirkten in vitro auf Vertreter der *Salmonella-, Dysenterie- oder Coli-Gruppe* wachstumshemmend oder abtötend, wobei III den stärksten, II den schwächsten Effekt zeigte. Da Pepton die Wrkg. der Sulfonamide (IV) mehr oder weniger hemmt, erfolgen die Verss. zweckmäßig in peptonfreier Bouillon. Am empfindlichsten war der *S. cholerae suis*-Typ (diphase u. monophas.), der durch III noch in Verdünnungen von 1:160000 bis 1:320000 im Wachstum gehemmt wurde. Die meisten der *Salmonella*-Typen erfuhren durch eine Verdünnung von 1:40000 Hemmung, ebenso verschied. aus Infektionen der Harnwege isolierte *Coli*-Stämme, während *Dysenterie*-Kulturen ähnlich empfindlich wie *S. cholerae suis*-Kulturen waren. Für in vivo-Verss. mit Mäusen fand vorwiegend I Anwendung. Die einzelnen *Salmonella*-Infektionen sprachen im chemotherapeut. Verss. sehr verschieden an. Eine Serie von Mäusen wurde mit *S. typhi murium* vacciniert u. nach per os-Infektion peroral mit I behandelt, wobei durch die Vaccinierung infolge der Antikörperbildung eine erhebliche Unterstützung u. Verstärkung der I-Wrkg. stattfand. Die besten chemotherapeut. Resultate ohne Vaccination ergaben sich bei der Infektion mit *S. cholerae suis* var. *Kunzendorf*, die schlechtesten bei der *S. enteritidis* var. *danzysz*-Infektion, obwohl beide Erreger hochempfindlich gegen IV u. für Mäuse gleich virulent sind. Anscheinend wird eine chemotherapeut. Wrkg. von IV erst dann beobachtet, wenn deren antibakterielle Aktivität durch die Antikörper-Bildg. des Organismus unterstützt wird. (Acta pathol. microbiol. scand. 20. 1—20. 1943. Kopenhagen, Staatl. Seruminst.) K. MAIER. 4610

Paul A. Mattis, Wilbur M. Benson und Ethol S. Koelle, unter techn. Mitarbeit von **Ethel Williams und S. E. McKinney**, *Toxikologische Studien über Phthalylsulfathiazol*. Die Toxizität von *Phthalylsulfathiazol* (I) ist gering. Mäuse überstanden orale Gaben von 10 g/kg ohne Vergiftungserscheinungen, intraperitoneal wurde eine DL_{50} von 0,8 g/kg ermittelt. Affen zeigten nach 10maliger täglicher intraperitonealer Injektion von 0,1 g/kg weder klin. Symptome noch patholog.-anatom. Veränderungen. Nach 0,33 g/kg waren Schädigungen zu beobachten u. 1 g/kg täglich überlebte ein weiteres Tier nur 6 Tage. Nach Beimengung zum Futter zeigten junge Ratten erst ab 10% I ein Zurückbleiben im Wachstum. Vierstündliche orale Verabfolgung über 30 Tage bis zu 5 g/kg u. Tag bewirkten bei 6 Affen keine Blut- oder histopatholog. Veränderungen, lediglich nach 5 g/kg u. Tag waren die Tiere ohne Appetit u. verloren an Gewicht. — Die geringe Toxizität u. der niedrige Blutspiegel nach oraler Applikation läßt den Schluß zu, daß I sehr schlecht resorbiert wird u. die geringen aufgenommenen Mengen sehr rasch durch die Niere ausgeschieden werden. (J. Pharmacol. exp. Therapeut. 81. 116—32. Juni 1944. Glenolden, Pa., Sharp & Dohme, Inc.) OELSSNER. 4610

F. L. Rose, A. R. Martin und H. G. L. Bevan, *Sulfamethazin (2-[4'-Aminobenzolsulfonylamino]-4,6-dimethylpyrimidin)*. Ein neues heterocyclisches Sulfanilamidderivat. Die obengenannte Verb. (I) resultiert beim Erhitzen äquimolarer Mengen von *Sulfanilylguanidin* u. *Acetylaceton* auf 130° in Form des in schwach gelblichen Kristallen in W. ausfallenden Hemihydrates; F. 197—198° (korrigiert). I hat sowohl bas. wie saure Eigg.; 12,5%ig. Na-Lsgg. (pH 9,5) werden, intravenös oder intramuskulär injiziert, reaktionslos vertragen. Im Vgl. mit *Sulfapyridin* (II) u. *Sulfanilamid* (III) ist im vitro-Verss. die baktericide Wrkg. von I gegenüber *Streptococcus pyog.*, *Strept. pneum.* u. *Bact. Friedl.* wie die von II u. weit besser als die von III. In vivo liegen die Verhältnisse ähnlich. Im Mäuseverss. steigt nach oraler Applikation einer einzigen Dosis I der Blutspiegel schneller u. höher als nach oralen Gaben von II oder III. Die Verweildauer von I im Blut ist im gleichen Falle für I > II > III. Ähnlich liegen die Verhältnisse nach intravenöser Injektion von I, II u. III. Obwohl die Intestinalresorption von I weit größer ist als die von II u. III, sind die Toxizitäten von I, II u. III annähernd gleich. Im Gegensatz zu III, dessen Acetylverb. tox. ist als die Stammverb., betragen die Toxizitäten der Acetylverb. von I u. II nur $\frac{2}{3}$ bzw. $\frac{1}{2}$ der Toxizitäten der Stammverbindungen. Wie schon die gute Löslichkeit von Acetyl-I vermuten läßt, vermögen selbst massive Dosen von I keine Nierenschäden auszulösen. Im ganzen gesehen, scheint I den besten der bisher bekannten Sulfonamide gleichwertig, wenn nicht überlegen zu sein. (J. Pharmacol. exp. Therapeut. 77. 127—42. Febr. 1943. Manchester, Blackley, Imperial Chem. [Pharmaceut.] Ltd.) C. O. LAUBSCHAT. 4610

Windsor C. Cutting, F. P. Ludueña, Marshall Fiese, Henry W. Elliott und John Field II, unter techn. Mitarbeit von **Doris W. Jenkins, Mary W. Cutting, H. B. Moy und J. H. Badenhop**, *Verteilung und Schicksal von Penicillin im Körper*. Die Verteilung von

Penicillin (I) in den einzelnen Organen u. Körperfl. von Ratten, Kaninchen u. Hunden nach intravenöser Injektion wurde untersucht u. die Stabilität von I in Blut u. Harn bei verschied. Temp. festgestellt. (J. Pharmacol. exp. Therapeut. 85. 36—41. Sept. 1945. San Francisco, Calif., Stanford Univ., School of Med.) IRRGANG. 4611

K. A. Jensen und Inger Kioer, *Untersuchungen über Methoden zur Verlängerung der Penicillinwirkung*. Die Unters. von ROMANSKY u. RITTMAN über die Verlängerung der *Penicillin* (I)-Wrkg. durch eine Bienenwachs-Erdnußöl-Mischung werden bestätigt. Bei eigenen Verss. gab die Verwendung von *Adrenalin* (II) eine regelmäßigere Absorptionsverlängerung. In Tiervers. bewirkten II-Konz. von 1 : 100000 bis 1 : 25000 (subcutan) eine zunehmende Depotwirkung. Beim Menschen erwies sich bei Injektion von 75000 E. 1/5 cm³ Fl. eine II-Konz. von 1 : 33000 (5 cm³ I-Lsg. + 0,15 cm³ 0,1%ig. II-Lsg.) als optimal, während bei kleineren I-Mengen (z. B. 25000 E.) die optimale Depotwrkg. durch geringere II-Konz. (z. B. 1 : 50000) erzielt werden konnte. Zur Aufrechterhaltung einer konst. Bakteriostase wrkg. gegenüber *St. aureus* im Serum sind innerhalb 24 Std. 3 Injektionen zu 75000 E. I bei Kombination mit II erforderlich, dagegen 6 ohne II. (Acta pathol. microbiol. scand. 22. 211—29. 1945. Kopenhagen, Univ., Inst. of General Pathol.) K. MAIER. 4611

Vernon Bryson, Eva Sansone und Sidney Laskin, *Aerosolisation von Penicillinlösungen*. Nach Verss. der Vff. zeigten Penicillinaerosole (I) genügend physikal. Stabilität sowie eine vorzügliche therapeut. Wrkg., dagegen ist die chem. Stabilität noch fraglich. Werden z. B. anästhesierte Kaninchen 2 Std. lang 100000 E. I ausgesetzt, so zeigen die Lungenlappen 20 Min. nach der Behandlung bakteriostat. Aktivität. Desgleichen konnte aus Harnbefunden geschlossen werden, daß I auch in den Blutstrom eindringt. — Techn. Einzelheiten werden besprochen. (Science [New York] 100. 33—35. 14/7. 1944. Cold Spring Harbor, Carnegie Inst. of Washington, Biol. Labor.) LIPPOLD. 4611

Harry J. Robinson, *Toxizität und Wirksamkeit von Penicillin*. Toxizitätsbest. von unreinem *Penicillin* (60 E./mg) an der Maus. — Chemotherapeut. Verss. an der Maus bei gesetzten Infektionen mit *Mycobact. tuberculosis* u. *Trypanosoma equiperdum* blieben erfolglos. (J. Pharmacol. exp. Therapeut. 77. 70—79. Jan. 1943. Rahway, N. J., Merck Inst. for Therapeutic Res.) IRRGANG. 4611

Karl H. Beyer, Paul A. Mattis, Elizabeth A. Patch und Horace F. Russo, *Die pharmakodynamische Wirkung der p-Aminohippursäure*. *p-Aminohippursäure* (I) ist ein bekanntes Adjuvans z. B. der *Penicillin* (II)-therapie, wobei es durch Blockierung der II-Ausscheidung durch die Nieren einen prothierenden Effekt auslöst. Die hierzu notwendige Schaffung u. Erhaltung ausreichender I-Spiegel wird am wirkungsvollsten durch intravenöse Infusion erreicht. Die Wirkungslosigkeit oraler Applikation u. das hierbei zu beobachtende völlige Verschwinden beträchtlicher I-Mengen aus dem Organismus ließ vermuten, daß das I durch enzymat. Vorgänge im Intestinaltrakt einen Abbau zu *p-Aminobenzoesäure* (III) erfährt, eine Vermutung, die jedoch nicht bestätigt werden konnte. Im Gegensatz zu III läßt I die bakteriostat. Wrkg. der Sulfonamide unbeeinflusst u. macht sie auch hier für den oben erwähnten Zweck zu einem brauchbaren therapeut. Hilfsmittel. Die unter bestimmten Umständen zu erzielende gleichmäßige I-Eliminierung durch die Nieren macht das I zu einem klin. brauchbaren Mittel zur Prüfung der Nieren-, bes. der Tubularfunktion. (J. Pharmacol. exp. Therapeut. 84. 136—46. Juni 1945. Glenolden, Pa., Med. Res. Div., Dep. of Pharmacol.) C. O. LAUBSCHAT. 4611

C. Borg Petersen und M. Rotwitt Schmidt, *Die Wirkung von Penicillin auf Leptospiren in vitro und bei der Leptospirose von Meerschweinchen*. 17 Leptospirenstämme (12 *L. icterohaemorrhagiae*, 1 *L. canicola*, 2 *L. sejroe*, 2 *L. saxkoebing*) erwiesen sich als *Penicillin* (I)-empfindlich. Bei kleiner Einsaat (ca. 3 Mill. Zellen/cm³) erfolgte vollständige Hemmung mit Konz. von 0,25 p. D. E./cm³ (provisor. dän. E. = ca. 1¹/₃ amerikan. E.) u. höher. Bei reifen Kulturen (100—200 Mill. Zellen/cm³) waren zur Erzielung des gleichen Effekts höhere I-Konz. notwendig. Die *Leptospirosis icterohaemorrhagica* von Meerschweinchen wurde durch subcutane Behandlung mit I-Dosen von 0,5 p. D. E./g Gewicht (3stdl. 3 Tage, manchmal nur 27 Std.) geheilt, wobei die Tiere gewöhnlich ab 4. Tag nach der Infektion, zuweilen auch später mit Erfolg I erhielten. Die I-Therapie verhinderte weder die Bldg. von Antikörpern noch verminderte sie die Resistenz gegenüber einer Reinfektion. Viele I-behandelte Tiere zeigten 1—3 Monate nach der Infizierung in den Nieren noch Leptospiren. Viele der I-Präpp. schienen auf Meerschweinchen eine starke tox. Wrkg. zu haben, die möglicherweise auf ungenügende Reinheit beruhen. (Acta pathol. microbiol. scand. 22. 462—74. 1945. Kopenhagen, State Serum Inst., u. Univ. Inst. for General Pathol.) K. MAIER. 4611

Hans Molitor, Otto E. Graessle, Samuel Kuna, Charles W. Mudgett und Robert H. Silber, *Einige toxikologische und pharmakologische Eigenschaften des Streptomycins*. Die pharmakol. u. tox. Eigg. von Streptomycin (I) sind stark von Spuren von Verunreini-

gungen abhängig. So konnten z. B. histaminartige Wrkgg. auf Spuren von Verunreinigungen zurückgeführt werden. Die Giftigkeit des intravenös injizierten I war stark von der Geschwindigkeit der Injektion abhängig. Bei Tieren, welche die letale I-Dosis erhalten hatten, konnten keine pathol. Veränderungen an Organen u. Gewebe festgestellt werden. Die Symptome bei Dauerapplikation von I variierten stark mit der Art der verwendeten Tierart. (J. Pharmacol. exp. Therapeut. 86, 151—73. Febr. 1946. Rahway, N. J., Merck Inst. for Therapeut. Res.) IRRGANG. 4611

Glady A. Emerson und Dorothy G. Smith, unter techn. Mitarbeit von **Elizabeth Wurz und Dorothy Clark**, *Das Auftreten von Ernährungs-mangelercheinungen bei oraler Streptomycinbehandlung*. Nach oraler Streptomycin (I)-Gabe an Ratten wurde ein vorübergehendes Sterilwerden des Magendarmtraktes festgestellt. Bei Applikation von 160000 bis 375000 E. I/kg konnten keine Anzeichen einer Mangelkrankheit festgestellt werden. Bei 580000—875000 E./kg traten Erscheinungen auf, wie sie bei experimenteller Biotin-Mangeldiät beobachtet wurden. Die Tiere sprachen auf Biotin-Therapie an. Mikrobiol. Unters. wiesen auf eine verminderte Biotinsynth. hin. Anzeichen für einen Folsäure- oder Vitamin K-Mangel wurden nicht beobachtet. (J. Pharmacol. exp. Therapeut. 85, 336—342. Dez. 1945. Rahway, N. J., Merck Inst. for Therapeut. Res.) IRRGANG. 4611

Harry J. Robinson, Otto E. Graessle, Mary Gundel und Robert H. Silber, *Pharmakologische Untersuchungen über Streptothricin*. Rohes Streptothricin (I) war für Mäuse, Ratten, Meerschweinchen, Kaninchen, Hunde u. Affen relativ toxisch. Die 5—10fache therapeut. Dosis war bereits letal. Für die pharmakodynam. Wrkg. scheinen 2 Faktoren maßgebend zu sein. Der eine beeinflusst das cardiovasculäre u. respirator. Syst. von Ratten, Katzen u. Hunden u. ähnelt in seinen Auswrkgg. dem Histamin, ist jedoch nicht mit diesem identisch. Der andere bewirkt patholog. Veränderungen an der Niere, welche zur Niereninsuffizienz führen. Wss. Lsgg. von I, welche 200 E./ccm enthielten, verursachten, in das Kaninchenauge eingebracht, Entzündung. Bei parenteraler Applikation wurde I bei Mäusen, Ratten, Kaninchen, Hunden u. Affen sehr rasch in die Blutbahn überführt u. ebenfalls rasch renal ausgeschieden. Nach 5—6 Std. nach intramuskulärer Applikation von ca. 15000 E. I/kg waren im Blut noch ca. 2 E./ccm nachzuweisen. Die Hauptmenge war in dieser Zeit mit dem Harn ausgeschieden worden. (J. Pharmacol. exp. Therapeut. 86, 22—36. Jan. 1946. Rahway, N. J., Merck Inst. for Therapeut. Res.) IRRGANG. 4611

Anthony M. Ambrose und Floyd DeEds, *Einige toxikologische und pharmakologische Eigenschaften des Citrinins*. Das Antibioticum Citrinin (aus Penicillium citrinum) hat eine DL₅₀ (subcutan u. intraperitoneal) von 67 mg/kg (Ratten), 37 mg/kg (Meerschweinchen, subcutan), 19 mg/kg (Kaninchen i.v.) u. 35 mg/kg für Mäuse. Die pharmakol. Wrkgg. entsprechen einer parasymph. Erregung: Miosis, Hyperämie, Salivation, Bronchialsekretion, Tränenfluß, Blutdrucksenkung an Hunden, Gefäßerweiterung von Haut, Nieren u. Extremitäten, vermehrte Peristaltik. Bei wiederholter Gabe trat Tachyphylaxie auf. (J. Pharmacol. exp. Therapeut. 88, 173—86. Okt. 1946. Albany, Calif., U. S. Dep. of Agric., Pharmacol. Div.) HOHENSEE. 4611

G. Harter, *Beitrag zur therapeutischen Verwendung von Abwehrfermenten*. Bei Schizophrenie wurde durch spezif. Abwehrproteinasen (von Schizophrenen im Stadium des akuten Anfalls gewonnen) eine Verschlechterung des Zustandes hervorgerufen, die durch Cardiazolchock zu einer über den Anfangspunkt hinausgehenden Besserung führte. (Fermentforschung 17, [N. F. 10.] 340—43. 1944.) LOCH. 4614

A. Th. Knoppers und J. Ten Cate, *Über den Angriffspunkt des Tetrahydro- β -naphthylamins*. Es wird gezeigt, daß Tetrahydro- β -naphthylamin bzgl. seiner Hyperthermiwrkg. sowohl einen zentralen als auch einen peripheren Angriffspunkt haben muß; die Hyperthermiwrkg. bleibt auch noch nach Markdurchschneidung bei C 7 erhalten. (Acta brevina neerl. Physiol., Pharmacol., Microbiol. E. A. 13, 16—17. 1943. Amsterdam, Univ., Labor. Pharmaco-thérapeutique.) W. BRANDT. 4616

Frederick F. Yonkman, Don Stilwell und Robert Jeremias, *Die adrenolytischen und sympatholytischen Wirkungen von Yohimbin und Äthilyohimbin*. Salzsaures Yohimbin (I) u. Äthilyohimbin (II) sind bei Speichelfluß bzgl. der Submaxillaris u. der vasomotor. Umkehr in Dosen von 2—7 mg/kg adrenolyt. wirksam, während für die Unterdrückung des Nickhautreflexes u. mydriat. Rkk. auf Epinephrin allg. größere Dosen notwendig sind. Salze von I sind bei Speichelflußbrkk. in höheren Dosen sympatholyt. wirksam, als diese bei Adrenolyse (A.) erforderlich sind, u. zwar von 4 mg/kg für I bis 6 mg/kg für II. Dosen für Sympatholyse (S.) der Nickhautretraktion liegen bei 15 mg/kg für II, bis 28 mg/kg für I, bei S. der Mydriasis liegt Dosierung für II über 15 mg/kg u. über 28 mg/kg für I. Bzgl. der Funktion der Endorgane, welche von den cervicalen sympath. Nervenfasern versorgt werden, geht die A. regelmäßig der S. voraus. A. u. S., wie sie durch

I- u. II-HCl erzeugt werden, können durch Mittel wie *Atropin*, *Pilocarpin* u. *Angiotonin* weder verhütet noch bes. hervorgerufen werden. Umgekehrt werden auch die üblichen Wrkgg. dieser letzten Stoffe durch die Tätigkeit der ersteren nicht bes. verändert. Als Versuchsobjekte dienten Katzen. Kurze Beschreibung der Methodik. (J. Pharmacol. exp. Therapeut. 81. 111—15. Juni 1944. Detroit, Mich., Wayne Univ., Coll. of Med., Dep. of Pharmacol. and Therapeutics.)
FREESE. 4620

M. R. A. Chance, „Anhäufung“ als ein Faktor mit Einfluß auf die Toxizität sympathicomimetischer Amine bei Mäusen. Die Toxizität von *Adrenalin*, *Methedrin*, *Ephedrin* u. *Benzedrin* verändert sich, wenn man die Tiere während der Verss. in Einzelkäfigen oder in Gruppen aufbewahrt. Vergrößerung der Bodenfläche des Käfigs vermindert die Toxizität bei einer Gruppe von Tieren. Bei gleichgroßer Bodenfläche je Tier wurde die Toxizität bei Anwesenheit anderer Tiere vergrößert. Niedrige Raumtemp. vergrößerte die DL₅₀. Versuchstiere: Inzuchtmäuse gleichen Geschlechts; statist. Auswertung. (J. Pharmacol. exp. Therapeut. 87. 214—19. Juli 1946. Greenford, Middlesex, Glaxo Labors.)
HOHENSEE. 4620

R. Ginouliac, Über die Anwendung adrenalinähnlicher Pharmaka bei Erschöpfungszuständen im Heer (Experimentelle Beobachtungen). Es werden die Wrkgg. von β -Phenylisopropylamin (I) (*Simpamina*), β -Phenylisopropylmethylamin (II) (*Pervitin*) u. der Kombination von I + II (*Stenamina*) auf Blutdruck, Puls u. Atmung nach Erschöpfung beschrieben. (Minerva med. [Torino] 34. I. 156—58. 17/2. 1943.)
LOCH. 4622

Helen Ramsay und **H. B. Haag**, Der Synergismus zwischen Barbituraten und Äthylalkohol. Bei gleichzeitiger oraler Applikation von A. u. intravenöser Injektion von Barbituraten (I) wird die zur Erreichung einer definierten Narkose notwendige I-Menge stark erniedrigt, die Dauer der Narkose verlängert, die DL₅₀ bedeutend herabgesetzt (Tierversuch). Wird der A. längere Zeit vor den I appliziert, so ist dies für die zur Erreichung der Narkose notwendige (wie oben erniedrigte) I-Menge ohne Einfl.; dagegen nimmt die Narkosedauer trotz annähernd gleichem A.-Blutspiegel um so mehr ab, je früher der A. vor den I gegeben wird. Werden A. u. I für sich allein u. alsdann gleichzeitig appliziert, so stimmen die jeweils beobachteten A.- bzw. I-Blutspiegel völlig miteinander überein als Anzeige dafür, daß keines der beiden Pharmaka das andere im Grad seiner Absorption u. Elimination zu beeinflussen vermag. Das als I-Antidotum bekannte *Pikrotoxin* vermag die verstärkte Wrkg. einer A.-I-Medikation nicht einmal auf den Wirkungsgrad herabzusetzen, den die I für sich allein haben würden. Dies ist der wichtigste Beweis dafür, daß es sich bei der verstärkten Wrkg. gleichzeitig verabreichter A.- u. I- Gaben nicht um eine additive, sondern um eine potenzierte Wrkg. handelt. (J. Pharmacol. exp. Therapeut. 88. 313—22. Nov. 1946. Richmond, Dep. of Pharmacol.) C. O. LAUBSCHAT. 4627

Stephen Krop und **Harry Gold**, unter techn. Mitarbeit von **C. Adelaide Paterno**, Vergleichende Untersuchungen an verschiedenen Barbituraten und Beobachtungen über irreversible neurologische Störungen. Vff. untersuchten die DL₅₀, die Zeit bis zum Eintritt der Wrkg., die Wirkungsdauer u. -tiefe, sowie Dauer u. Charakter der Nachwrkgg. extrem hoher, außerhalb der therapeut. Dosierungsbreite liegender Dosen nachfolgender Barbiturate: *Phenobarbital-Na* (I), *Pentobarbital-Na* (II), das Na-Salz der 5-[β -Bromallyl]-5-[pentyl-(2'')]-barbitursäure (zusammen mit *Antipyrin* Bestandteil des *Sigmodal* (III)), das Na-Salz der III entsprechenden, jedoch Br-freien Verb. *Seconal* (IV), sowie das Na-Salz der III entsprechenden, jedoch eine 5-*sek.-Butyl-* statt einer 5-[*Pentyl-(2'')*]-Gruppe tragenden Verb. (*Pernoston*) (V). Die DL₅₀ betrug im Katzenvers. für I 175 mg, für II 100 mg, für III 110 mg, für IV 50 mg u. für V 135 mg/kg Katze als Mittelwerte relativ großer DL-Streuung. Der Wirkungseintritt (innerhalb von 5 Min., der Zeitpunkt tiefster Narkose (innerhalb von 30 Min.), Wirkungsdauer bei gleicher Narkosetiefe (ca. 18 Std.) u. die Nachwirkungsdauer (2—3 Tage) war bei allen Verb. nach Applikation adäquater Dosen (nach Maßgabe der DL₅₀), ausgenommen bei I, annähernd gleich. I zeigte längere Anlaufzeit u. 3mal solange Nachwirkungsdauer. Irreversible Schädigungen wurden mit Sicherheit nur bei III u. in etwas schwächerem Ausmaß bei V beobachtet, eine Eig., die diese Verb. jedoch nur bei Katzen, nicht bei Hunden zeigten. Für die Barbitursäuretherapie sind die aufgedeckten Besonderheiten vor allem der bromierten Barbiturate, auch hinsichtlich der autopt. u. histolog. näher beschriebenen Befunde, wegen der hier angewandten extrem hohen Dosen ohne einschneidende Bedeutung. (J. Pharmacol. exp. Therapeut. 88. 260—67. Nov. 1946. New York, Cornell Univ., Dep. of Pharmacol.)
C. O. LAUBSCHAT. 4627

Leon A. Greenberg, Die Giftigkeit von *Acetoin*. Der Rauschzustand durch *Acetoin* (I) ähnelt dem durch Äthylalkohol (II), I ist ca. 25% wirksamer in der Erzeugung eines Rausches u. einer Atmungshemmung als II. Die berauschende u. tödliche Wrkg. von I u. II addieren sich, wenn zusammen injiziert, entsprechend der Wirksamkeit der Einzel-

komponenten. (J. Pharmacol. exp. Therapeut. 77, 194—97. Febr. 1943. Yale Univ., Labor. of Applied Physiol.) BRACKMANN. 4627

N. Ercoli und M. N. Lewis, *Untersuchungen an Analgetics*. 1. Mitt. *Wirkungszeitkurven von Morphin, Codein, Dilaudid und Demerol bei verschiedener Applikationsform*. 2. Mitt. *Analgetische Wirkung von Acetylsalicylsäure und Aminopyrin*. In leichter Abwandlung der von HARDY u. WOLFF begründeten Meth. wird die Wärmestrahlung einer regulierbaren Lichtquelle in reproduzierbarer Weise u. streng begrenzt auf eine freigelegte Partie eines Hinterschenkels von Ratten gelenkt. Letztere, vor allem junge Ratten, reagieren in ausreichend übereinstimmender Weise mit gleichzeitig oder dicht aufeinanderfolgenden Zuckungen u. Fluchtversuchen. Der Zeitraum bis zum Eintritt dieser beiden, offenbar voneinander unabhängig gesteuerten Rkk. nach oraler, intramuskulärer, intravenöser, subcutaner u. intraperitonealer Applikation der oben genannten Analgetica u. zu verschiedenen Zeitpunkten nach der Applikation wurde gemessen, die Ergebnisse graph. festgehalten. Ergebnisse: Wirkungsgrad u. -dauer sind eine Funktion der Applikationsform u. sind am gleichmäßigsten u. am meisten anhaltend nach subcutaner Injektion. Intravenöse Injektion gibt kräftigere Wrkg. bei geringerer Wirkungsdauer. Eigenartigerweise hat die Wirkungskurve des öfteren einen intermittierenden Verlauf als Ausdruck eines Verschwindens u. Wiedereintretens analget. Wirkung. Intraperitoneale Injektion bietet gegenüber allen anderen keinen Vorteil, orale Applikation führt zu sehr unregelmäßigen Ergebnissen. Überdosierung vermag den analget. Effekt weder nach Größe noch Dauer zu verbessern (analget. Sättigung). Die Zeitwirkungskurven, die sich bei Anwendung kleinster u. optimalster Wirkstoffdosen ergeben, stimmen nicht miteinander überein. Es besteht auch kein Zusammenhang zwischen dem Ablauf des analget. u. dem des sedativen u. katalept. Effekts. Entgegen den bisherigen Vorstellungen vermögen Codein u. Demerol völlige Anästhesie herbeizuführen. Im einzelnen ist für die Auslösung gleicher maximaler Effekte an Dilaudid das 1,32fache, an Demerol das 5,6fache u. an Codein das 4,7fache der für Morphin notwendigen Menge zuzuführen. Acetylsalicylsäure ist ohne therapeut. Wert für die periphere Analgesie, desgl. Aminopyrin, selbst in extrem hohen Dosen. Letzteres beeinflusst lediglich den Fluchreflex, nicht dagegen den Zuckungsreflex. (J. Pharmacol. exp. Therapeut. 84, 301—17. Aug. 1945. Nutley, N. J., Hoffmann-La Roche Labor.) C. O. LAUBSCHAT. 4627

J. Godeaux, *Muskelkontraktur durch Chloraceton*. Verss. am Froschgastrocnemius. Nach Einw. von Chloraceton (1:500) bei pH 7,2 in der Ruhe, wo nach 15 Min. nur eine leichte Kontraktur eintritt, bildet sich bei der Reizung mit Einzelschlägen eine Kontraktur nach LUNDSGAARD aus. (Bull. Soc. roy. Sci. Liège 12, 692—93. Sept./Dec. 1943. Liège, Univ., Labor. de Physiol. animale.) LOHMANN. 4628

Kenneth C. Swan und N. G. White, *Cholinester mit atropinähnlicher Wirkung*. Die Wirkungsumkehr von Arzneimitteln beim Übergang von kleinen auf große Dosen ist eine bekannte Erscheinung, die auch für Cholinester zutrifft u. hierbei atropinähnliche Effekte derselben erkennen läßt. Völlig unterschiedlich hiervon führte Erhöhung der Oberflächenspannung durch N-Alkylierung des Carbamoylcholinchlorids (Doryl) u. Überführung in die N,N'-Di-n-butyl-Verb. (I) zu einer, von der Dosierung unabhängig, atropinähnlich wirkenden Substanz, die vor allem für die Augenheilkunde brauchbar scheint. Der Angriffspunkt des I ist nicht bekannt, jedoch auf keinen Fall ident. mit dem der Atropinderivate. Während die z. B. von Homatropin (II) ausgelöste Mydriasis ohne Cycloplegie verläuft, ist die Gleichzeitigkeit oder Aufeinanderfolge beider Erscheinungen für die I-Applikation die Regel. Für die Verschiedenheit der Angriffspunkte spricht weiterhin die nicht additive, sondern synergist. Wrkg. von Mischungen aus I u. II, die erlaubt, die Einzeldosis jeder Komponente auf $\frac{1}{3}$ der sonst notwendigen Menge zu senken. Die Mydriasiswrkg. von I ist schwächer u. weniger anhaltend als von II. (J. Pharmacol. exp. Therapeut. 80, 285—88. März 1944. Iowa City, Iowa, Univ., Dep. of Ophthalmol.) C. O. LAUBSCHAT. 4628

R. M. Featherstone und N. G. White, *Über die allgemeinen pharmakologischen Eigenschaften von Dibutolin*. Das Cholinderiv. Dibutolin (I) ist ein Dimethyläthyl-3-oxyläthylammoniumsulfat-di-n-butylcarbamat. In erster Linie zeigt es günstige therapeut. Wrkg. u. Nebenwrkg. zur Erzeugung von Mydriasis u. Cycloplegie für Untersuchungszwecke. Das Gesamtergebnis der vorliegenden, sehr differenzierten Unters. erlaubt, das I nach Wirkungsbreite u. -modus der Atropingruppe zuzuordnen. I blockiert die Muscarinrk. gegenüber Acetylcholin u. parasymphaticomimet. Pharmaka. Ob neben der neurotopen eine direkte Muskelwrkg. durch I ausgelöst werden kann, steht nicht eindeutig fest. (J. Pharmacol. exp. Therapeut. 84, 105—14. Juni 1945. Iowa City, Univ., Dep. of Pharmacol.) C. O. LAUBSCHAT. 4628

G. Lehmann und P. K. Knoefel, *Die spasmolytische und lokalanästhetische Wirkung einiger Abkömmlinge der Fluorencarbonsäure und verwandter Verbindungen*. Es wurden die Ester des Diäthylaminoäthanols von folgenden Säuren untersucht: 1-Phenylvaleriansäure, Diphenyllessigsäure (Trasentin), 2,2-Diphenylacrylsäure, 3,3-Diphenylcrotonsäure, Diphenylmethylcarbaminsäure, Diphenylchloroessigsäure, Di-[4-methoxyphenyl]-glykolsäure, 2,2-Diphenyl-2-oxopropionsäure, 1,1-Diphenyl-2-oxopropionsäure, 1-Phenyl-2-oxopropionsäure, Tropasäure, *Fluoren-9-carbonsäure* (Substanz 23) (I), Fluorenyl-(9)-essigsäure, Fluorenyl-(9)-acrylsäure, Fluoren-9-oxy-9-carbonsäure, Fluoren-2-amino-9-carbonsäure, 1-Naphthoesäure, 1,2,3,4-Tetrahydro-1-naphthoesäure, Anthracen-10-carbonsäure, 9,10-Dihydroanthracen-10-carbonsäure, Acridin-9-carbonsäure, Di-[1-naphthyl]-essigsäure, Di-[1-naphthyl]-glykolsäure, Di-[2-naphthyl]-essigsäure, Di-[2-naphthyl]-glykolsäure. Verschied. Säureradikale wurden auch mit anderen Alkoholen substituiert, insgesamt wurden (einschließlich Atropin u. Papaverin als Vergleichsubstanzen) 45 Verbb. untersucht. Die Spasmodie gegen BaCl₂, Histamin u. Acetylcholin kontraktionen war bei I am deutlichsten (Kaninchen, Meerschweinchen u. Hunde). Die lokalanästhet. Wrkg. scheint mit der muskulären Wrkg. gekoppelt (Kaninchencornea). Durch die Einführung der C-C-Bindung in die Abkömmlinge der Diphenyllessigsäure (Fluorencarbonsäure) wird die spasmolyt. Wrkg. ohne Toxizitätssteigerung erhöht. I hatte $\frac{1}{20}$ der Wrkg. von Atropin bzgl. des spasmolyt. Effekts, die Verb. soll klin. geprüft werden. (J. Pharmacol. exp. Therapeut. 74. 274—83. März 1942. Louisville, Ky., School of Med., Pharmacol. Dep.)

HOHENSEE. 4628

F. Huidobro und E. Amenbar, *Über die Wirksamkeit des Coffeins (1,3,7-Trimethylxanthin) gegen Ermüdung*. Über Tierverss. am elektr. erregten Musculus quadriceps femoris der Katze. Die Wrkg. des Coffeins (I) auf den künstlich erschöpften Muskel ist unzweifelhaft indirekter, u. zwar nervöser Natur u. muß als Herabsetzung des Schwellenwertes des je nach Wirkstoffmenge, depressor. oder excitator. wirksamen *Acetylcholins* gedeutet werden. In dieser Hinsicht hat das I viel mit *Eserin* (II) u. *Prostigmin* (III) gemeinsam. Der Unterschied zwischen I einerseits u. II u. III andererseits besteht darin, daß im Experiment das I bei jeder Frequenz des angelegten Stromes wirksam bleibt, während II u. III nur bei geringen Frequenzen excitator., bei höheren Frequenzen entgegengesetzte Wrkg. auf den Muskel auslösen. Dazu kommt, daß II u. III ausgesprochene Anticholinesterase-Stoffe sind, was für therapeut. Dosen von I nicht zutrifft u. zu einem Teil wohl die nur vorübergehende Wrkg. des I auf den erschöpften Muskel zu erklären vermag. Der generell vasodilatator. Effekt des I vermag bei direkter Einw. des I auf den erschöpften Muskel direkte Muskelwrkg. vorzutäuschen, indem die lokale Durchblutung erhöht u. damit die Bedingungen für die nervöse Steuerung der Muskeltätigkeit verbessert werden. (J. Pharmacol. exp. Therapeut. 84. 82—92. Mai 1945. Santiago de Chile, Univ., Dep. of Pharmacol.)

C. O. LAUBSCHAT. 4628

F. Huidobro, *Vergleichende Untersuchungen über die Wirkung von 1,3,7-Trimethylxanthin und gewissen Dimethylxanthinen (1,3-Dimethylxanthin und 3,7-Dimethylxanthin) gegen Ermüdung*. Geprüft wurde neben den oben genannten Verbb. das *Aminophyllin* (*Theophyllinäthylendiamin*) (III). Als Wirkungsanzeige diente die automat. aufgezeichnete Rk. des über den Nerv indirekt mit Strömen verschied. Frequenz stimulierten Musculus quadriceps femoris von anästhesierten Katzen. Prinzipiell waren die Wirkungsunterschiede zwischen *Dimethyl-* u. *Trimethylxanthinen* nur quantitativer, nicht aber qualitativer Natur u. zeigten ein von der Stromfrequenz abhängiges Ausmaß. Bei Frequenzen bis zu 150/Min. wirkte *Diuretin* (I) < *Theophyllin* (II) < (III) < *Coffein* (IV). Bei höheren Frequenzen bis zu 1200/Min. wirkte I < III < II < IV. Die Wrkg. von *Prostigmin* (V) wird bei stärkerer Stimulierung des Muskels durch alle genannten Verbb. verstärkt. Nur bei geringer oder fehlender Stimulierung üben I u. II einen heftigen, aber kurz dauernden Anti-V-Effekt aus, der als Ausdruck einer direkten Beeinflussung des Muskels anzusprechen ist. Im Gegensatz zu dieser Abweichung ist die Wrkg. der *Dimethyl-* u. *Trimethylxanthine* auf den stimulierten Muskel auf die Herabsetzung des excitator. Schwellenwertes von *Acetylcholin* zurückzuführen. Alle Verbb. zeigten eine von III zu II zu I zu IV zunehmende *Anticurare*-Wirkung. (J. Pharmacol. exp. Therapeut. 84. 380—86. Aug. 1945.)

C. O. LAUBSCHAT. 4628

T. Cecil Gray, *d-Tubocurarinchlorid*. Klin. Bericht über dreijährige Erfahrungen mit *Tubocurarinchlorid* als Narkosehilfsmittel. (Proc. Roy. Soc. Med. 41. 559—67. Aug. 1948.)

NEUWALD. 4628

Klaus Unna, Michael Kniazuk und J. G. Greslin, *Pharmakologische Wirkung der Erythrina-Alkaloide*. 1. Mitt. β -Erythroidin und seine Derivate. β -Erythroidin (I) u. seine Derivv. (*Dihydro- β -erythroidin* (II), α -Tetrahydro- β -erythroidin, β -Tetrahydro- β -erythroidin, α - β -Erythroidin, α -Dihydro- β -erythroidin u. β -Erythroidinmethojodid) zeigen typ. Curarewirkung. Im Vgl. zu Curare haben diese Alkaloide nur eine kurze lähmende

Wirkung. Am wirksamsten ist II, dessen minimale curaresierende Dosis am Frosch 0,5 mg/kg beträgt. I u. II sind auch oral wirksam. Als Antidot gegen I u. II ist Prostigmin wirksam, u. der Antagonismus zwischen diesem u. den beiden Erythrinaalkaloiden ist gegenseitig. (J. Pharmacol. exp. Therapeut. 80. 39—51. Jan. 1944. Rahway, N. J., Merck Inst. for Therapeut. Res.) NEUWALD. 4628

Klaus Unna und Joseph G. Greslin, *Pharmakologische Wirkung der Erythrina-Alkaloide*. 2. Mitt. *Freie, freigemachte und zusammengesetzte Alkaloide*. (1. vgl. vorst. Ref.) Die aus Samen verschied. Arten der Gattung Erythrina isolierten freien Alkaloide *Erythramin*, *Erythralin* u. *Erythratin*, die durch saure Hydrolyse gewonnenen Alkaloide *Erysopin*, *Erysovin*, *Erysoadin* u. *Erysonin* sowie die zusammengesetzten Alkaloide *Erysothiopin* u. *Erysothiovin*, die bei der Hydrolyse Erysopin bzw. Erysovin u. Sulfoessigsäure liefern, zeigen typ. Curarewirkung. Am wirksamsten erwiesen sich die zusammengesetzten Alkaloide, deren minimale curaresierende Dosis 1,0mg/kg Frosch beträgt. Die Dauer der Wrkg. ist bei den zusammengesetzten u. den freigemachten länger als bei den frei vorkommenden Alkaloiden. (J. Pharmacol. exp. Therapeut. 80. 53—61. Jan. 1944.) NEUWALD. 4628

R. Pichard und J. V. Luco, *Pharmakologische Untersuchung eines Extraktes von Erythrina crista galli (ceibo)*. Alkoh. u. wss. Extrakte aus Samen von *Erythrina crista galli* wurden an mit Dial narkotisierten Katzen pharmakol. geprüft. Es wurden typ. Curarewrkgg. festgestellt, die durch Prostigmin aufgehoben werden konnten. (J. Pharmacol. exp. Therapeut. 80. 62—69. Jan. 1944. Santiago, Chile, Univ., Dep. of Pharmacol. and Biochem.) NEUWALD. 4628

O. Garth Fitzhugh, Arthur A. Nelson und Herbert O. Calvery, *Die Toxizität von Mutterkorn bei chronischer Gabe*. Ratten werden bei einem Zusatz von 1, 2 u. 5% Mutterkorn (Gesamtmycel) im Wachstum gehemmt, männliche Tiere werden bei einer Kost mit niedrigem Proteingeh. schon in der niedrigen Konz. beeinflusst. An den Ohren bildeten sich Neurofibrome, auch andere Tumoren werden mehr als an den Kontrollen gefunden. Histolog. wurden Nekrosen u. Verkalkungen der Nierenpyramiden u. Hyperplasie des Corpus luteum beobachtet. Mit PAe. entfettetes Mutterkorn war tox. als die Volldroge, der ölige Rückstand war fast ungiftig. (J. Pharmacol. exp. Therapeut. 82. 364—76. Dez. 1944. Washington, D. C., Fed. Sec. Agency, F. & D. Administration, Div. of Pharmacol.) HOHENSEE. 4628

L. Donatelli, *Die Wirkung von Ergobasin auf die Herzfunktion*. Ergobasin bewirkt in Dosen von 0,1—2 mg eine Verlangsamung der Herzkontraktionen, manchmal nach vorübergehender Beschleunigung u. häufig eine positive Inotropie nach der Verabreichung mit anschließender mäßiger negativer Inotropie, bes. bei hohen Dosen; sympathicolyt. Wrkg. ist vorhanden, aber keine vagolyt. Wrkg., jedoch Anregung der vagalen Enden. Im Vgl. mit Ergotamin ist die tox. Wrkg. auf das Herz geringer, sonst gleiche Wirkung. Allg. liegen die auf das Herz wirkenden Dosen über den therapeut. angewandten. (Boll. Soc. ital. Biol. sperim. 13. 158—59. März 1938. Firenze, Univ., Ist. di Farmacol. e Tossicol.) R. K. MÜLLER. 4630

L. Donatelli, *Die Wirkung von Ergotamin auf die Herzfunktion*. (Vgl. vorst. Ref.) Ergotamin hat fast durchweg negative chronotrope Wrkg. nach selten u. nur bei kleinen Dosen auftretender positiver chronotroper Wirkung. Häufiger wird negative inotrope Wrkg. beobachtet, starke sympathicolyt. Wrkg., keine vagolyt. Wrkg., aber Anregung der vagalen Enden, zuerst Anregung, dann Hemmung der autonomen Zentren u. der Herzmuskulatur. (Boll. Soc. ital. Biol. sperim. 13. 159—60. März 1938.) R. K. MÜLLER. 4630

Erich Krueger und Klaus Unna, *Eine vergleichende Untersuchung über die Toxizität von Digitoxin und Ouabain an Katzen*. Durch intravenöse Infusion (mit Pumpe 0,9 ccm pro Min.) nach Urethan/Chloralose- bzw. Pentobarbitalnarkose wurde an 65 Katzen die tox. Wrkg. von *Digitoxin* (I) u. *Ouabain* (II) bestimmt. Herzirregularitäten traten nach der Infusion von 78% der tödlichen I-Menge (bzw. 60% von II) auf. Das Narkosemittel war ohne wesentlichen Einfluß. Atropin verzögerte den Eintritt von Irregularitäten bis zu 75% der tödlichen I-Menge u. war auf II ohne Einfl. (Vaguswirkung). (J. Pharmacol. exp. Therapeut. 76. 282—94. Nov. 1942. Rahway, N. J., Merck Inst. for Therapeut. Res.) HOHENSEE. 4630

S. Blumenfeld und O. Loewi, *Digitalis und Calcium*. Verss. am isolierten Froschherzen an der STRAUB-Kanüle ergaben, daß mittlere u. große Digitalis (I)-Mengen (*Ouabain* u. *Scillaren A*) einen systol. Effekt haben, kleinere I-Mengen zeigen nach langer Zeit eine diastol. Wirkung. Eine Vermehrung des Ca-Geh. nach großen I-Mengen verstärkt die systol. Wrkg., nach kleineren I-Gaben wird diese vermindert, wobei die akute Ca-Wrkg. die systol. Kontraktion fördert u. umgekehrt. (J. Pharmacol. exp. Therapeut. 83. 96—99. Jan. 1945. New York, Univ., Coll. of Med., Dep. of Pharmacol.) HOHENSEE. 4630

John C. Scott und Norman C. Wheeler, *Beziehungen zwischen Elektrokardiogramm und biologischer Digitalisbewertung*. Zur Infusion wurde ein nach der U. S. P. XII hergestelltes Digitalisinus benutzt (Infusionsgeschwindigkeit: 1 cm/kg in Abständen von 5 Min./Äthernarkose) u. die Veränderungen im EKG. aufgezeigt. Gekoppelte ventrikuläre Extrasystolen (durch die Narkose) werden unter der Infusion seltener, das PR-Intervall verkleinert sich. Der Beginn der AV-Dissoziation steht mit dem Herzstillstand u. den anderen patholog. Veränderungen im Zusammenhang. Zwischen den Blutdruckveränderungen u. dem EKG. finden sich allg. keine Beziehungen. (*J. Pharmacol. exp. Therapeut.* 86. 177—85. Febr. 1946. Philadelphia, Pa., Hahnemann Med. Coll., Dep. of Pharmacol.) HOHENSER. 4630

John C. Krantz jr., C. Jelleff Carr, Sylvan E. Forman und Nellie Cone, *Alkylnitrite*. 6. Mitt. *Ein Beitrag zum Wirkungsmechanismus organischer Nitrate*. Nach LEECH, CUSHNETZ, ZUNZ, OSWALD, SOLLMANN u. BASTEDO ist die blutdrucksenkende Wrkg. der HNO_3 -Ester nicht eine Wrkg. ihrer selbst, sondern auf deren Red. zu den als blutdrucksenkend bekannten HNO_2 -Estern zurückzuführen. Die Red. selbst wird nach MARSHALL durch Hydrolyse provoziert. Dem entgegen wiesen Vff. nach, daß zwar *Erythritetrinitrat*, *Glycerintrinitrat* u. *Mannithecinitrat* bei Hydrolyse weitgehende Red. u. pharmakol. Wirkungssteigerung erfahren, das *Isomannidinitrat* jedoch, obwohl weder hydrolysierbar noch reduzierbar, also offenbar in unveränderter Nitratform seine volle Wrkg. entfaltet. Das macht die Theorie der oben genannten Autoren von der Notwendigkeit einer Red. der Nitrate äußerst zweifelhaft, zumal nach Beobachtung der Vff. im Falle von *Amylnitrit* eine ausgesprochene Oxydationstendenz des Blutes nachzuweisen ist. Die Behauptung MARSHALLS, daß Einführung von Substituenten, z. B. von Carboxylgruppen, die Wrkg. von organ. Nitraten mindere, trifft nur dann zu, wenn damit die Wasserlöslichkeit steigt. So zeigten das wasserlösl. Na-Salz des HNO_3 -Esters der Glykolsäure eine äußerst geringe, ihre wasserunlösli., aber öllösl. Alkylester dagegen eine viel stärkere, im Falle des Heptylesters z. B. 100fach verstärkte Wirkung. (*J. Pharmacol. exp. Therapeut.* 70. 323—27. Dez. 1940. Baltimore, Md., Univ., Dep. of Pharmacol.) C. O. LAUBSCHAT. 4630

W. K. Long und A. Farah, *Über den Einfluß gewisser SH-Verbindungen auf die Toxizität organischer Quecksilber-Diuretica*. Nach Maßgabe der beschriebenen Verss. vermögen SH-Verbb. (I), bes. 2,3-Dimercaptopropanol (BAL; II), Glutathion (III) u. Cystein-HCl (IV) die Toxizität organ., Hg-haltiger Diuretica zu vermindern u. aufzuheben. Daß der antidot. Wrkg. ganz offenbar eine Mercaptidbldg. zugrunde liegt, wird dadurch bekräftigt, daß der Wirkungsgrad der I allein von dem SH-Geh. der I abhängig ist u. somit $\frac{1}{2}$ Mol. II annähernd die gleiche Wrkg. hat wie 1 Mol. III oder IV, dies zumindest in den Herz-Lungen-Präparaten. Im Tiervers. sind die Ergebnisse andere. Hier liegt die antidot. Wrkg. viel höher, als sie bei Zugrundelegung der Mercaptidbldg. als Causa erwartet werden dürfte. Zur Deutung dieses Phänomens kann angenommen werden, daß bald nach der Applikation von Hg-Verbb. ein großer Teil derselben in I nicht zugänglichen Organen gespeichert, entgiftet u. der I-Wrkg. entzogen wird. Dazu ist im Ganztiersvers. auch nicht mehr die Proportionalität zwischen SH-Geh. u. Wrkg. festzustellen, da hier naturgemäß Diffusionsvermögen u. Eliminierbarkeit der I eine entscheidende Rolle spielen. So ist z. B. im Tiervers. II 5—8mal wirksamer als III u. IV u. so sind z. B. die aus längerer Verweildauer im Organismus resultierenden Oxydationsprodd. der I, bes. die Disulfide (z. B. das *Cystin*) unwirksam. Das Gleiche gilt für Thioäther (z. B. *Methionin*). (*J. Pharmacol. exp. Therapeut.* 88. 388—99. Dez. 1946. Massachusetts, Harvard Med. School.) C. O. LAUBSCHAT. 4634

G. Weitzmann, *Therapie der Leber-Gallenwegskrankheiten mit Stegallin*. Die bekannten biol. Wrkkg. mehrfach ungesätt. Fettsäuren werden beschrieben. — *Stegallin* (PHARMUS), ein hauptsächlich Isolinolensäure enthaltendes Präp., bewährte sich bei der Behandlung von Cholecystohepatopathien u. Gallensteinbeschwerden. Die Kranken wurden in kurzer Zeit beschwerdefrei, u. die objektiven Befunde bildeten sich weitgehend zurück. Das Präp. verursacht keine unerwünschten Nebenerscheinungen. (Schweiz. med. Wschr. 75. 604—06. 7/7. 1945. Bad Elster, Staatl. Rheumaforschungsanstalt.) NECKEL. 4640

F. K. Fischer, *Beitrag zur Kenntnis der Anguilluliasis oder Strongyloidosis*. Vf. berichtet über die erfolgreiche Behandlung eines Patienten mit Strongyloidosis während 9 Monaten. Da die Behandlung mit *Gentianaviolett* (I) am aussichtsreichsten schien, wurden davon 6mal 0,04 g täglich verabreicht. Neben I wurde nach Darmbad mit $10^0/00$ g. *Thymol*-lösung *Oleum Chenopodii* kurnäßig angewendet. In gleicher Weise wurde eine Helfenberg-Kur durchgeführt. CCl_4 , Tetracholäthylen, Atebrin u. Neosalvarsan blieben erfolglos, ebenfalls eine 4wöchige Kur mit Arsacetin, 0,1 g täglich intravenös. Die Behandlung mit *Phenothiazin* (täglich 3mal 0,2 g) mußte am 7. Tage wegen Porphyrinurie unterbrochen werden. Fuadin, Samen *Arecae* u. Kamala waren ohne Einfl., die intraduodenale Dauertropfbehandlung mit I ist nicht ohne Gefahren u. wurde unterlassen. (Schweiz. med. Wschr. 76. 137—40. 16/2. 1946. Winterthur, Kantonsspital.) BALZER. 4649

Walter Stadlin, *Zur percutanen Resorption lipoidlöslicher Substanzen aus organischen Lösungsmitteln*. Wird Östron in Aceton u. W. aa in 10%ig. Lsg. auf die sorgfältig präparierte Nackenhaut des Meerschweinchens aufgetropft, so wird eine erhebliche Vergrößerung der Zitzen beobachtet. — Wird *Dijodisopropylalkohol (Jothion) (I)* in 10%ig. Aceton-W.-Lsg. aa in die menschliche Haut eingerieben, so wird (gemessen an der J-Ausscheidung im Harn) mehr J ausgeschieden als wenn I, in Vaseline inkorporiert, eingerieben wird (J-Ausscheidung im Durchschnitt 12% im Vaselinevers. u. 22% der aufgetragenen Ausgangsmenge im Aceton-W.-Vers.), woraus Vff. im Zusammenhang mit bereits veröffentlichten Vers. folgern, daß fettlös. Stoffe, die zur percutanen Resorption gebracht werden sollen, zweckmäßig in flüchtigen organ. Lösungsm. anstatt in Vaseline gelöst appliziert werden sollten. — Mitt. einer exakten u. schnellen Meth. zur J-Best. in Harn. (Helv. chim. Acta 28. 415—26. 2/5. 1945. Zürich, ETH, Chem.-Techn. Inst., Biochem. Labor.)
H. P. FIEDLER. 4660

K.-P. Levizkaia, *Intramuskuläre Ichthyolinjektionen in der Behandlung entzündlicher gynäkologischer Prozesse*. Die breite Anwendungsmöglichkeit intramuskulärer *Ichthyol-(I)*-Injektionen bei entzündlichen Prozessen in der Gynäkologie wird beschrieben. 10- bis 20%ig. wss. I-Lsg. wurde bei ambulanter Behandlung 2täglich, bei stationären Fällen täglich injiziert. Eine Kur besteht aus 12 Injektionen zu 0,1—1,0 I. Sowohl akute als auch subakute Entzündungen sprachen gut auf diese Therapie an. (Gynécol. et Obstétr. 39. 394—405. Mai 1939. Moskau, Wissenschaftl. Inst. für Gynäkologie u. Obstetrik.)
BALZER. 4670

C. J. Kensler, J. C. Abels und C. P. Rhoads, *Die Arsenwasserstoffvergiftung, das Wirkungsbild und ihre Behandlung*. Mono- u. Dithiole (z. B. 2,3-Dimercaptopropyläthyläther (I) als wirksamste Verb.) verhindern die Hämolyse durch AsH_3 in vitro. I in Dosen von 25—100 mg/kg schützt Kaninchen, Affen u. Hunde gegen eine sonst tödliche AsH_3 -Vergiftung. Die Schutzwirk. von I wird kleiner, wenn das zeitliche Intervall zur AsH_3 -Vergiftung vergrößert wird. I soll nicht intravenös gegeben werden. (J. Pharmacol. exp. Therapeut. 88. 99—108. Sept. 1946.)
HOHENSEE. 4675

P. Nelis und J. Stijns, *Über eine Blei-Massenvergiftung alimentären Ursprungs*. Nur die Erwachsenen eines ländlichen Bezirkes überkommene, zunächst als Intestinalgrippe unbekannter Genese diagnostizierte, fast epidem. auftretende Erkrankungen wurden von Vff. als chron. Pb-Vergiftungen alimentären Ursprungs identifiziert. Als Pb-Quelle wurde die mit metall. Pb statt mit Spezialzement restaurierte Reibfläche des Mühlsteines einer Kornmühle festgestellt, die im Verlauf der Vermahlung nach u. nach an sich unterschwellige Pb-Dosen an das Mahlgut abgegeben hatte. (Bull. Acad. roy. Méd. Belgique [6] 10. 122—28. 1945.)
C. O. LAUBSCHAT. 4675

Toivo Stenstam, *Benzol und Blutbild. Literaturübersicht nebst Beschreibung einer Benzolvergiftung*. In Fortführung der 1898 von SANTESON begonnenen u. später von HAMILTON ergänzten Monographie der Benzolvergiftungen gibt Vf. einen Überblick über die hierüber seit 1930 in der Literatur veröffentlichten Beobachtungen u. Erfahrungen, sowie einen umfassenden Literaturnachweis. (Acta med. scand. 112. 111—38. 14. 10. 1942. Helsingfors, Maria-Hospital.)
C. O. LAUBSCHAT. 4675

John Emerson Davis, *Hämolytische Anämie als Ausdruck der Paraphenylendiamin-Vergiftung*. Nach einmaliger subcutaner Injektion von 30 mg/kg Paraphenylendiamindihydrochlorid wurde eine akute hämolyt. Anämie von 5—30 Tagen Dauer beobachtet. Daneben örtliche Ödeme, Augen- u. Konjunktivalreizungen. Die Verb. ist ein Bestandteil von Haarfärbemitteln. (J. Pharmacol. exp. Therapeut. 88. 133—35. Okt. 1946. Little Rock, Arkansas Univ., Dep. of Physiol. and Pharmacol.)
HOHENSEE. 4675

Wilhelm Heine, *Beobachtungen und experimentelle Untersuchungen über Manganvergiftungen und „Manganpneumonien“*. In einer Anlage zum Mahlen von Ferromangan ereigneten sich innerhalb von 4 Jahren bei einer Belegschaft von 18 Personen 5 Fälle von Manganismus. Durch Tierverss. wurde ermittelt, daß die Gefährlichkeit des Mn von der Oxydationsstufe unabhängig ist u. daß es durch die Haut, den Atmungsapp. u. durch den Magendarmkanal aufgenommen werden kann. Das Mn kann in fast allen Organen abgelagert werden; eine anhaltende Ablagerung erfolgt in den Knochen. Durch die Einatmung von Mn-Staub entsteht jedoch keine erhöhte Infektionsbereitschaft für Lungenentzündung. Die von 1837—1939 beobachteten 188 Fälle von Manganismus sind tabellar. zusammengefaßt. — Über 70 Literaturangaben. (Z. Hyg. Infektionskrankh. 125. 3—76. 1943. Gelsenkirchen, Hygien. Inst. des Ruhrgebietes.)
BRAUKMANN. 4681

Erhard Klier, *Schädigung der Flugmotoren-Prüfstandarbeiter durch Verwendung von Bleibenzin*. Unters. an Freiprüfständen für Flugmotoren beweisen, daß gesundheitl. Schädigungen des Bedienungspersonals durch Bleitetraäthyl (I) möglich sind. Die Symptome der I-Vergiftung werden beschrieben. Über eingehende Unters. an den Motoren-

prüfständen wird berichtet. Die Untersuchungsergebnisse wurden tabellar. zusammengefaßt. Die Meth. zur Best. von Pb im verbleiten Kraftstoff wird kurz umrissen. Maßnahmen zur Verhinderung der I-Vergiftung. (Arch. Gewerbepathol. Gewerbehyg. 12. 112 bis 128. 1943. Junkers-Werke.)
BRAUCKMANN. 4681

Harold C. Hodge und James H. Sterner, *Verfolgung der Absorption von Orthotrikresylphosphat durch die Haut mit Hilfe von radioaktivem Phosphor*. Vff. untersuchen, wieviel o-Trikresylphosphat (I) von der intakten Haut aufgenommen werden kann u. wie schnell diese Aufnahme vor sich geht. Versuchsobjekte: 2 Menschen u. 1 Hund. Untersucht wurde das Problem mit Hilfe von radioakt. I, dessen Herst. beschrieben wird. Ergebnisse: I wird von der Handflächenhaut des Menschen sowohl wie von der Bauchhaut des Hundes absorbiert. In Mittel wurden 24 Std. nach der Applikation 8 mg I in 100 cm³ Blut gefunden. 0,1—0,4% der von der menschlichen Haut aufgenommenen I-Menge u. 0,1% im Hunderversuch wurden mit dem Urin ausgeschieden. Die Ablagerung von I im Hundegewebe erfolgte in der Reihenfolge: Eingeweide, Muskeln, Gehirn, Knochen. Die letale Dosis für Mäuse betrug 0,28 cm³/kg Körpergewicht. Bei der industriellen Verwendung von I ist unbedingt dafür zu sorgen, daß eine Verunreinigung der Haut mit I vermieden wird u. daß die mit I Beschäftigten auf die Gefahren des I hingewiesen werden. (J. Pharmacol. exp. Therapeut. 79. 225—34. Nov. 1943. Rochester, Univ., Dep. of Biochem. and Pharmacol., Eastman Kodak Co.)
BRAUCKMANN. 4681

F. Pharmazie. Desinfektion.

M. W. Lindner, *Grundzüge einer pharmazeutischen Begriffslehre und Rechtschreibung*. (Pharmazie 1. 304—08. Dez. 1946.)
BARZ. 4750

Werner Müller, *Über Kodan — ein Jodaustauschstoff*. Kodantinktur (I) (Kombination quaternärer Ammoniumverb. mit chlorierten Phenolen in alkoh. Lsg.) wirkte in Keimträgervers. ebenso gut wie 5%ig. Jodtinktur (II) u. deutlich besser als 70%ig. A. oder Dibromol (III) gegen Coli u. Staphylokokken. Auch Bakterienaufstriche auf der Haut des Meerschweinchens oder des Menschen wurden durch I gut u. teilweise besser als durch II, III oder JODANA oder JODUMUC beeinflusst. Das Mittel war gewebefreundlich, ließ sich aus der Wäsche gut entfernen u. wird daher als guter Austauschstoff für II betrachtet. (Arch. Hyg. Bakteriol. 131. 183—87. 8/11. 1944. Königsberg, Univ., Hygien. Inst.)
JUNKMANN. 4786

Antonio Verda, *Das Problem der Surrogate in der Pharmazie, unter besonderer Berücksichtigung der diätetischen Produkte*. Als Austauschstoffe in pharmazeut., bes. diätet. Präpp. werden empfohlen: für Zucker u. Sirup getrocknete Feigen mit 40—60 (%), Rosinen u. Sultaniemen mit bis zu 70 sowie Maronen mit 8—10 Zucker, die außerdem noch 50—70 Kohlenhydrate u. 10—14 Albuminoide enthalten. An Stelle von Mehl kommen Hirse-, Mandel-, Haselnuß-, Erbs-, Heidekornmehl u. a. in Frage. Wicken enthalten 0,02 bis 0,08 g/kg HCN, Lupinen 0,2—2% mit Silicowolframsäure fällbare Alkaloide, die ebenso wie Bitterstoffe u. andere schädliche Beimengungen durch W.- oder Lösungsmittel-extraktion entfernt werden können, wodurch auch der an sich schon günstige Nährwert noch erhöht wird; so behandelte Lupinen enthalten 48,8—52,3 (%) Eiweiß (I) u. 7,6—8,3 Fett (II), Wicken 19,3—29,1 I u. 0,7—3,0 II; der Alkaloidgeh. soll 0,02, der HCN-Geh. 1 mg% nicht übersteigen. Das Mehl bitterer Mandeln kann zufolge seines Amygdalinh. von 1,75—3,5% zu schweren Vergiftungen führen. Die normalerweise daraus hergestellten Süßwaren haben durch das Backen bei 140—160° die Giftigkeit verloren. Als Ersatz für Kakao, Tee u. Kaffee dienen Kakaoschalen; künstliche Farbstoffe an Stelle von Kakao können durch Tränkung eines Filterpapiers mit der Lsg. bzw. Suspension leicht von diesem selbst unterschieden werden. (Pharmac. Acta Helvetiae 18. 591—96. Aug./Sept. 1943. Beilage zu: Schweiz. Apotheker-Ztg. Lugano, Labor. cantonale d'Igiene.)
KIMPEL. 4786

L. Sieffert, *Die Rolle anorganischer Oxydationskatalysatoren bei der Zerstörung des Vitamins C*. Die Haltbarkeit von Vitamin C (I)-Lsgg. wurde untersucht. Leitungswasser enthält Oxydationskatalysatoren, u. Gläser, Metalle, Filtermaterialien, Adsorptionsmittel u. Chemikalien geben solche schnell an dest. W. ab, wodurch die Haltbarkeit des I wesentlich verringert wird. Es wird vermutet, daß hierbei die katalyt. Wrkg. vom Cu ausgeht. (Z. Vitaminforsch. 17. 52—73. 1946. Genf, Univ., Labor. de Pharm. galénique.)
LOCH. 4808

D. Rowley, H. Steiner und E. Zimkin, *Lösungsmittel-extraktion von Penicillin*. Der Wirkungsgrad der Extraktionsmeth. für die Anreicherung u. Reinigung von Penicillin (I) beruht neben dessen Empfindlichkeit für Wärme u. Schwermetalle auf der Inaktivierung von I durch Säure u. auf der Vollständigkeit der Extraktion. Es werden theoret. Formeln für die Verteilung von I zwischen W. u. Lösungsm. in Abhängigkeit vom p_{H} abgeleitet

u. experimentell geprüft, bes. im Hinblick auf die Selektivität des Extraktionsmittels. Am wirksamsten sind die cycl. Ketone, bes. Methylcyclohexanon u. Dimethylcyclohexanon beim Arbeiten mit höherem pH , z. B. 4. Hier wird die Selektivität von Chlf. erreicht, das jedoch nur bei stärker saurem pH (u. darum mit schlechterer Ausbeute) arbeitet. Da der Anstieg des Reinigungseffektes mit steigendem pH geringer als berechnet ist, muß angenommen werden, daß sowohl stärker wie schwächer saure Verunreinigungen als I selbst in den Extrakten anwesend sind. (J. Soc. chem. Ind. Trans. ind. Commun. 65. 237—40. Aug. 1946. Barton, Manchester, Oil Refinery Ltd.) GIBIAN. 4810

→, *Beschleunigung der Penicillinerzeugung unter Verwendung von Elektronen.* Mittels eines 2 kW-Hochfrequenzgenerators können bei verhältnismäßig kleinem Vakuum bei 10^9 2 Liter/Std. Fl. verdampft werden. (J. Franklin Inst. 238. 228—29. Sept. 1944.) STEIL. 4810

Marcel Guillot, *Sterilisation. Technische Verfahren und theoretische Erklärungen.* Die für die Praxis in Frage kommenden Sterilisationsverf. werden mit den erforderlichen theoret. Erklärungen auf Grund der vorhandenen Literatur besprochen. (J. Pharmac. Belgique 1. 94—103. Juli; 110—17. Aug. 1942. Paris, Fac. de Pharmacie.) KERN. 4832

J. P. Duguid und S. W. Challinor, *Propylenglykoldampf als Luftdesinfiziens.* 2. Mitt. (Vgl. auch C. 1944. I. 566.) In einem relativ kleinen, prakt. ungelüfteten Versuchsraum wird durch nachgebildetes Niesen von einer bzw. von 16 Personen eine kontrollierte Luftinfektion erzeugt u. die Desinfektionswrkg. von *Propylenglykol* (I) geprüft. Eine etwa 90%ig. Desinfektion wird durch Verdampfen von ca. $0,5 \text{ cm}^3$ I je m^3 Luft erzielt. Sprühinfizierte Räume lassen sich mit I leichter desinfizieren als solche mit Staubinfektion. (Edinburgh med. J. 51. 388—95. Sept. 1944. Edinburgh, Univ., Bacteriol. Dep.) R. K. MÜLLER. 4832

W. N. Hailstone, *Herstellung von Dextrose-Citrat-Antikoagulationslösungen.* Anleitung zur Herst. u. zum Gebrauch einer App. zur sterilen Zueinandergabe von getrennt sterilisierten *Dextrose* (I)- u. *Na-Citrat* (II)-Lösungen. Die zur Sterilisation u. Dosierung der I-Lsg. bestimmte eigentliche u. im ganzen in den Autoklaven zu gebende App. besteht aus einem I-Lsg.-Vorratsgefäß, einem kalibrierten Dosierungsgefäß u. einer mit Hilfe eines Harmonikazuges durch eine Gummikappe „ausfahrbaren“ Injektionsnadel. Die II-Lsg. wird in einer nur lose verschlossenen Ampulle mit Gummikappe sterilisiert, die Ampulle unmittelbar nach Sterilisation fest verschlossen u. abgekühlt. Der hierbei resultierende Unterdruck ist groß genug, um die benötigte I- u. Blutmenge in die Ampulle hineinzusaugen. (Lancet 244. 336—37. 13/3. 1943. Mile End Hosp.) C. O. LAUBSCHAT. 4832

Jack Marris Rowson, *Die Bedeutung des Stomata-Indexes als Unterscheidungsmerkmal.* 2. Mitt. *Die Identifizierung englischer und indischer Belladonnablätter, die Charakterisierung von Coca B. P. C.* (1. vgl. C. 1944. I. 234.) Die Auszählung der Stomata kann zur Unterscheidung u. Charakterisierung der oben genannten Drogen herangezogen werden. (Quart. J. Pharmac. Pharmacol. 16. 255—64. Juli/Sept. 1943. Manchester, Univ., Dep. of Pharmac.) HOTZEL. 4880

M. Maseré und H. Génot-Boulanger, *Der Alkaloidtiter galenischer Belladonna-Zubereitungen und seine Bestimmung.* Vff. stellen fest, daß im französ. Kodex von 1937 für die Alkaloidgehh. von *Folia, Extractum* u. *Tinctura Belladonnae* Werte angegeben werden, die allg. niedriger sind als die der Handelspräpp., weshalb eine Korrektur erforderlich ist. Für die Alkaloidbest. selbst schlagen Vff. die Vorschriften der engl. Pharmakopöe von 1932 vor. (Ann. pharmac. franç. 4. 145—49. Juni/Sept. 1946. Paris, Labor. de Matière méd. de la Faculté de Pharm. et Labor. Dausse.) H. P. FIEDLER. 4880

A. H. A. Abbott und Noel L. Allport, *In vitro-Methode zur Prüfung des Überzuges bei dünnwandlöslichen Pillen.* Es wird ein App. beschrieben, bei dem die zu prüfenden Pillen in einem Glasgefäß auf einem Siebboden ruhen, durch den von unten Verdauungssäfte zugeleitet werden, die oben überlaufen. Durch Einleiten von Luft werden die Pillen leicht bewegt. Der App. steht in einem Thermostaten. — Es wurden verschied. Überzugsmassen nacheinander mit künstlichem Magen- u. Darmsaft behandelt u. die Haltbarkeit zeitlich festgelegt. Am besten schnitten die Schichten ab, die aus Cetylalkohol u. Schellack oder aus Celluloseacetophthalat bestanden. (Quart. J. Pharmac. Pharmacol. 16. 183—96. Juli/Sept. 1943. Brit. Drug Houses, Ltd.) HOTZEL. 4880

Emil Belcot, *Der Jodtanninsirup. Herstellungsverfahren. Reaktionen und ihre Deutung. Jodbestimmung in Jodtanninlösungen und -sirupen.* Für den einfachen Jodtanninsirup wird folgende Zus. empfohlen: 2 (Teile) J_2 , 4 Gerbsäure, 4 A., 390 W., 600 Zucker, für den konz. Sirup: 20 J_2 , 40 Gerbsäure, 100 A., 100 W., 4 Ca-Hypophosphit, 740 Sirupus simplex. — Vf. untersucht die Rk. des Jodtanninsirups mit Gallussäure u. die Hydrolyse unter HJ-Bildung. Die J_2 -Best. erfolgt durch Extraktion mit Chlf. oder CS_2 u. Titration

mit $n/10 \text{ Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ oder durch Titration mit Adsorptionsindikatoren: Verdünnung mit dest. W. (1:10), Zusatz von konz. Essigsäure u. 3 Tropfen Na-Eosinatlg. u. Titration mit $n/10 \text{ AgNO}_3$. (Curierul. farmac. 11. Nr. 1. 4—10. Jan.; Nr. 2. 18—25. Febr. 1941.)

R. K. MÜLLER. 4880

J. Ravasse. Eine Reaktion zur Unterscheidung von *Novocain*, *Butellin* und *Paraaminobenzoessäure*. *Novocain*, *Butellin* u. *p*-Aminobenzoessäure geben nach MARSHALL (Proc. Soc. exp. Biol. Med. 36. [1937.] 422) bei Diazotierung in Trichloressigsäure u. Kupplung mit Naphthyl-diäthylpropylendiaminchlorhydrat violettrosa gefärbte Verb., die aus saurer u. alkal. Lsg. durch Ae. mit wechselnder Farbe extrahiert werden (sauer: farblos, rot, rot; alkal.: gelb, gelb, farblos) u. zur Differenzierung dienen können. 10 % der Verb./1 cm^3 geben noch positive Reaktion. (Ann. pharmac. franç. 3. 135—37. Juli/Dez. 1945.)

K. MAIER. 4880

M. Mascré und G. Lefèvre. Über den Anteil von *Morphium* im *Opium* und die opiumhaltigen Zubereitungen. Einfaches Verf. zur Gehaltsbest. von *Morphium* im *Opium* u. zur Herst. opiumhaltiger Zubereitungen. (Ann. pharmac. franç. 3. 111—14. Juli/Dez. 1945. Paris, Faculté de Pharmacie, Labor. de Matière médicale et Labor. Dausse.)

R. KÖNIG. 4880

Teodor Canbäck und Maj-Lis Lindholm. Photometrische Bestimmung von *Pyridoxin* in pharmazeutischen Bereitungen. Der photometr. Messung liegt die blaue Färbung zugrunde, die entsteht, wenn zu einer salzsauren Lsg. von *Pyridoxin* (I)-Hydrochlorid zunächst Isopropanol (II), dann NH_3 -Puffer, W. u. Chlorimid (III)-Reagenz gegeben werden. III wird dargestellt durch Lösen von 1 mg 2,6-Dibromchinonchlorimid in 50 ccm Aceton u. vorsichtiges Zufügen von W., bis gerade Niederschlagsbldg. beginnt. Nach einigen Std. werden die Kristalle abgetrennt u. rasch an der Luft getrocknet. Fertige Lsg.: 0,1 g III in 250 ccm II. Eine Gehaltsbest. in Tabletten u. einer Injektionslg., die I-Hydrochlorid enthalten, wird dargelegt. (Suomen Kemistiseuran Tiedonantoja 54. 134 bis 140. 1945. Stockholm.)

BOYE. 4880

F. Sternon und L. Nihoul. Bestimmung der *Ascorbinsäure* in pharmazeutischen Tabletten und Kompressen. Technische Angaben zur Anwendung der TILLMANSCHEN Vitamin C-Best. auf handelsübliche Tabletten. (Bull. Soc. roy. Sci. Liège 12. 476—84. Juni 1943. Lüttich, Inst. de Pharmacie.)

JUNG. 4880

Roger M. Herriott. Eine spektrophotometrische Methode zur Bestimmung von *Penicillin*. An Hand von Standardkurven oder zusammen mit Standardsalzen getestet oder bei Annahme annähernder Gültigkeit des BEERSCHEN Gesetzes durch rechner. Auswertung können durch Messung der Absorptionszunahme bei 322 $\text{m}\mu$ nach Erhitzen in 0,4 mol. Acetatpuffer pH 4,6 die verschied. *Penicilline* bei Anwendung von 8—120 E. (5 bis 75 % Reinsubstanz) auf ca. 5% genau innerhalb 20 Min. bestimmt werden. (J. biol. Chemistry 164. 725—36. Aug. 1946. Princeton, Rockefeller Inst. for Med. Res.)

GIBIAN. 4880

O. Möller. Eine empfindliche Methode zur Bestimmung des *Penicillingehalts* von Lösungen. Das Verf. besteht darin, daß zu einer Serie von Röhrchen, die je 0,2 ccm der zu untersuchenden Lsg. in Verdünnungen von $1/1$, $1/2$, $1/3$, usw. in Bouillon enthält, 0,2 ccm einer Bouillon mit ca. 1000 Bakterien eines penicillinempfindlichen Staphylokokkenstammes gegeben wird, gemischt, 6 Std. in einen Thermostaten gestellt, umgeschüttelt u. von jedem Röhrchen mit einer Standardplatinöse ein Ausstrich auf $1/8$ einer kleinen Agarplatte gemacht, die Platte 20 Std. im Thermostaten inkubiert u. die Anzahl der Kolonien in den verschied. Sektionen registriert wird. Die Kontrolle muß konfluierendes Wachstum zeigen. Die Empfindlichkeit beträgt $1/100$ O. E./ccm. (Nordisk Med. 32. 2825 bis 2826. 6/12. 1946.)

KRAFT. 4880

G. Analyse. Laboratorium.

W. F. Oreschko. Regulierung des linearen Anstieges der Ofentemperaturen. Die vom Vf. angegebene elektr. geheizte Vorr. gestattet nach Thermostatierung bei konstanter Temp. die lineare Erhitzung bei beliebiger Aufheizungsgeschwindigkeiten. Es gelingt mit der Vorr., die Schwankungen innerhalb des Heizblocks auf $\pm 0,5^\circ$ zu halten. (Журнал Прикладной Химии [J. appl. Chem.] 19. 849—51. 1946. Inst. für brennbare Bodenschätze der Akad. der Wiss. der UdSSR.)

FÖRSTER. 5028

H. Waldmann. Ein Zusatzgerät zum Universaldrehtisch zur Untersuchung von kleinen Kristallen und Edelsteinen. Das ausführlich beschriebene Zusatzgerät besteht aus einer aus opt. Glas geschliffenen Kugel, die in ihrer Größe dem Universaldrehtisch von LEITZ angepaßt ist. Durch eine von der Kugeloberfläche bis über den Mittelpunkt hinaus radial verlaufende Bohrung bringt man den zu untersuchenden Kristall (bis 4,5 mm Durchmesser) in den Kugelmittelpunkt, wo er in eine Immersionsfl. eingebettet wird. Da die

Kugel unter dem Mikroskop unbeschränkt drehbar ist, können Beobachtungs- u. Meßmöglichkeiten in einem sehr großen Winkelraum ausgenutzt werden. Für die Edelsteinforschung wurden Kugeln benutzt, die Kristalle bis zu einem Durchmesser von 11 mm aufzunehmen gestatten. (Schweiz. mineralog. petrogr. Mitt. 24. 377—78. 1944. Basel.)

GOTTFRIED. 5056

Gordon Ferrie Hull jr., *Ein Apparat zur Erzeugung und zum Messen kleiner Bewegungen*. Die Notiz weist auf Arbeiten hin, in denen ein App. benutzt wurde, der es gestattet, kleine Bewegungen bis hinab zu 10^{-5} cm zu erzeugen. Mit einem Interferometer wurden die Bewegungen gemessen. Verschied. Methoden im Gebrauch des Interferometers wurden diskutiert, z. B. die Anwendung ununterbrochenen monochromat. Lichtes u. die Anwendung stroboskop. Verfahren. (Physic. Rev. [2] 66. 353. 1/15. Dez. 1944. Bell Telephone Labors.)

ROEDER. 5063

Boris Vodar, Yvette Jardillier und Janine Mayence, *Eine Anordnung zur Untersuchung des Ramaneffekts bei tiefer Temperatur*. Die in allen Einzelheiten beschriebene Anordnung besteht im wesentlichen aus zwei konzent. DEWAR-Gefäßen aus Pyrexglas, die bis auf zwei Ringe im unteren Teil versilbert sind. Zwischen den Gefäßen befindet sich fl. Luft oder N_2 . Das innere Gefäß enthält einen Metallblock, in dessen Mitte sich die übliche RAMAN-Küvette befindet. Er enthält einen Heizwiderstand von 200 Ω u. bildet — mit H_2 gefüllt — den Thermostaten. Das RAMAN-Rohr ist mit einer Destillierapp. verbunden, die opt. Einrichtung ist wie üblich. Bei Messungen am fl. NO konnte eine Temp. von -151° über 200 Std. mit $\pm 0,1^{\circ}$ aufrecht erhalten werden. (C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 322. 1493—95. 24/6. 1946.)

PRUCKNER. 5063

Friedrich Mäder, *Universalmeßgerät für spektrale und integrale Licht- und Farbmessungen*, Beschreibung eines Universalstrahlungsmeßgerätes für heterochrome Photometrie u. Colorimetrie. Es wird das Prinzip der spektralen Zerlegung u. geometr. Ausblendung benutzt, wobei die Blendenformen empir. bestimmt werden. Die Genauigkeit der Durchlässigkeitsfunktion beträgt 1—2%. Die Bewertung der Durchlässigkeit von beliebig gefärbten Glasfiltern entsprechend der Hellempfindlichkeitsfunktion erfolgt auf 0,002, ebenso die der Farbkordinaten. (Helv. physica Acta 18. 125—57. 1945. Bern, Eidg. Amt für Maß u. Gewicht.)

LINDBERG. 5065

Charles D. Stevens, Paul Van Fossen, Jane K. Friedlander, Betty Jane Rattermann und Masahiro Inatome, *Sauerstoff-Absorptionslösung für den Scholander-Schnellgasanalyator*. Vff. vergleichen die verschied. für die O_2 -Absorption gebräuchlichen alkal. Lsgg. u. prüfen Lsgg. von $Na_2S_2O_4$ in 10%ig. KOH nach Zugabe verschied. Substanzen auf ihre O_2 -Absorptionseigenschaft in SCHOLANDER-Schnellgasanalyator u. im VAN SLYKE-NEILL-Apparat. Für den letzteren wurden keine besser geeigneten O_2 -Lösungsmm. gefunden als die derzeit gebräuchlichen. Für den SCHOLANDER-App. wird als O_2 -Absorptionsfl. eine Lsg. von 15 g einer 10:1 Mischung von $Na_2S_2O_4$ u. Indigokarmin + 100 ml 10%ig. KOH empfohlen. Der Zusatz von Indigokarmin an Stelle des bisher verwendeten Na-Anthrachinon- β -sulfonats hat verschied. Vorteile, z. B. ist die Lsg. von heller Farbe, bildet weniger Schaum, färbt sich nach wenigen Sek. in Ggw. von O_2 im nichtabsorbierten Gas blau (bei O_2 -Spuren dunkelrotbraun), bei Erschöpfung wird die Lsg. dunkel u. gibt tiefblauen Schaum bzw. blauen Nd. beim Schütteln nach Gaseinleitung, die Absorption erfolgt nahezu ebenso schnell u. ergibt die gleichen analyt. Resultate wie Na-Anthrachinon- β -sulfonat. (Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. 17. 598. Sept. 1945. Cincinnati, Ohio, Univ. of Cincinnati, Coll. of Med.)

GEDSCHOLD. 5086

a) Elemente und anorganische Verbindungen.

S. S. Guha-Sircar und Sasanka Chandra Bhattacharjee, *Die Verwendung von Nitrosoderivaten als Reagentien in der anorganischen Analyse*. 1. Mitt. Co wird von den beiden Nitrosonaphtholen nur nach Oxydation als Co (III)-Komplex, sonst als unbestimmtes Gemisch gefällt, läßt sich aber mit α -Nitroso- β -, β -Nitroso- α -naphthylamin (störend sind nur Cu u. Ni) u. Isonitrosodimedon (ganz spezif.) stets als Co (II)-Komplex genau gravimetr. bestimmen u. etwas ungenauer durch Fällung mit Dinitroresorcin u. -orcin als Co (III)-Komplex. Vorschrift für Herst. der Fällungsmittel u. Arbeitsweise, Beleganalysen. (J. Indian chem. Soc. 18. 155—60. März 1941. Dacca, Dacca Univ., Chem. Labor.)

BLUMRICH. 5110

S. S. Guha-Sircar und Sasanka Chandra Bhattacharjee, *Die Verwendung von Nitrosoderivaten als Reagentien in der anorganischen Analyse*. 2. Mitt. (1. vgl. vorst. Ref.) Die genaue gravimetr. Best. von Cu durch Fälln mit α -Nitroso- β -naphthylamin (mit β -Nitroso- α -Naphthylamin unbefriedigender) in Abwesenheit von Ni u. Co u. die entsprechende von Ni, die jedoch ungenauer ist, werden beschrieben (mit Beleganalysen). (J. Indian chem. Soc. 18. 161—63. März 1941.)

BLUMRICH. 5110

Emile Carrière und Albert Dautheville, Bestimmung alkalischer Molybdat- und Vanadatgemische durch Reduktion. SO_2 red. in 25—30%ig. schwefelsaurer Lsg. Vanadat (I) zu V_2O_4 , wobei Molybdat (II) nicht verändert wird. Nach Auskochen des SO_2 -Überschusses kann V neben Mo durch Titration mit KMnO_4 bestimmt werden. Mit Zn u. H_2SO_4 werden reine Vanadatlsagg. zu V_2O_3 red., während in I-II-Lsgg. Red. zu V_2O_2 u. Mo_2O_3 stattfindet. Man red. 90 Min. bei 60—80° u. hält ein Verhältnis von $\text{cm}^3 \text{H}_2\text{SO}_4/\text{g Zn}$ ein, das kleiner als 1,7 ist. Red. u. Titration mit KMnO_4 erfolgen unter Einschaltung eines Blindvers. mit I-II-freier Lsg. in CO_2 -Atmosphäre. (Bull. Soc. chim. France, Mém. [5] 12. 923—24. Okt./Dez. 1945.)

FREE. G 336

Anders Ringbom, Eine photometrische Methode zur Bestimmung kleiner Silbermengen. Photometr. Bestimmungsmeth. von Ag auf der Grundlage der Rk. mit p-Dimethylaminobenzylidenrodanin. Vorschriften für die Analyse von AgVO_3 -Lsgg., die höchstens 70 γ Ag in 50 Milliliter enthalten. Verss. zur Best. von Ag in techn. Prodd., vor allem in Elektrolytkupfer, werden beschrieben. (Acta Acad. Aboensis, Math. Physica 14. Nr. 9. 1—16. 1944.)

GEHLEN-KELLER. G 359

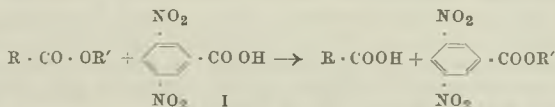
b) Organische Verbindungen.

E. Gand, Methode zur Bestimmung der in organischen Flüssigkeiten enthaltenen Feuchtigkeit. Die sehr geringe Mengen W. enthaltende Flüssigkeitsprobe (1 cm^3) wird mit metall. Ca umgesetzt u. der entstandene H_2 volumetr. gemessen. Verf. u. App. (Abb.) werden beschrieben. 0,0016—0,009 g W. in 20 $\text{cm}^3 \text{C}_2\text{H}_5\text{J}$ u. 0,0075—0,014 g W. in 20 $\text{cm}^3 \text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$ konnten nach der beschriebenen Meth. genau bestimmt werden. Die Verwendung von Na an Stelle von Ca gab bei der Best. des Wassergeh. in $\text{C}_2\text{N}_2\text{J}$ schlechte Ergebnisse. Die Messung des durch Umsetzung mit CaC_2 entstandenen C_2H_2 hat gegenüber der beschriebenen Meth. gewisse Nachteile. (Bull. Soc. chim. France, Mém. [5] 12. 842—43. Okt./Dez. 1945. Marseille, Fac. des Sciences, Labor. de Chimie générale.)

K. F. MÜLLER. 5356

W. B. Renfrow und Alan Chaney, Identifizierung der alkoholischen Komponente einfacher Ester. Vff. benutzen die Austauschrk. zwischen Ester u. 3,5-Dinitrobenzoesäure (I) zur Kenntlichmachung der alkoh. Komponente des Esters.

Als guter Katalysator für die Rk. hat sich H_2SO_4 erwiesen; auch p-Toluolsulfonsäuremonohydrat ist anwendbar. Dagegen zeigen Sulfaminsäure, AlCl_3 , wasserfreier HCl, Acetanhydrid,



85%ig. H_3PO_4 , P_2O_5 u. Pyridin keine katalyt. Wirkung. Vff. geben zahlreiche Ester an, deren alkohol. Komponente auf diese Weise charakterisiert wurde, sowie einige, bei denen es nicht gelang. Die Meth. ist nicht anwendbar für solche Ester, die mit konz. H_2SO_4 reagieren oder deren Mol.-Gew. größer ist als etwa 250. — **Versuche.** Nach Addition von einigen Tropfen H_2SO_4 zu dem Ester wird I zugefügt. Liegt der Kp. des Esters unterhalb 150°, wird die Mischung vorsichtig am Rückfluß gekocht, andernfalls im Ölbad auf 150° erhitzt. Reaktionsdauer $\frac{1}{2}$ —1 Stunde. Nach dem Ausäthern wird der Extrakt mit 5%ig. Sodalslg. gewaschen u. destilliert. Der meist ölige Rückstand wird nach dem Aufnehmen in wenig A. durch Zugabe von W. kristallisiert. (J. Amer. chem. Soc. 68. 150. Jan. 1946. Oberlin, Ohio, Oberlin Coll., Dep. of Chem.)

NITZSCHE. 5364

P. Fleury und H. Guitard, Bestimmung von Colamin (Aminoäthanol) mittels Perjodsäure in Gegenwart von Cholin. Perjodsäure (I) greift in der Kälte Colamin (II) rasch u. gleichmäßig unter Bldg. von NH_3 u. Formaldehyd an, während I selbst bei 100° ohne Wrkg. auf Cholin (III) ist: Die quantitativen Ausbeuten, auch in Ggw. von III, ermöglichen eine Anwendung dieser Rk. zur Best. von II. Eine wss. Lsg. der freien II-Base oder des Salzes wird bei Raumtemp. mit überschüssiger 0,1- oder 0,2 mol. HJO_4 -Lsg. umgesetzt, so daß ca. 50—60% der letzteren verbraucht werden. (90—120 Min.) u. die verbrauchte HJO_4 -Menge, NH_3 oder HCHO bestimmt. 1 Mol II verbraucht 1,08 Atome O. Dient die gebildete NH_3 - oder HCHO -Menge zur I-Best., dann soll die I-Konz. $\leq \frac{1}{80}$ mol. sein. (Bull. Soc. Chim. biol. 28. 651—56. Juli/Sept. 1946. Paris, Fac. de Pharmacie, Labor. de Chim. Biol., Villejuif, Hôpital Psychiatrique, Labor. du Service de la Pharmacie.)

K. MAIER. G 920

Albert E. Sobel, Albert Hirschman und Lottie Besman, Eine bequeme Mikrotitrations-Methode zur Bestimmung von Aminosäuren. Bei der beschriebenen Mikrometh. wird mit Ninhydrin der α -Amino-N abgespalten u. als NH_3 bestimmt. Durch Zusatz von H_2O_2 u. konz. KOH wird dabei eine Nebenrk. mit Ninhydrin vermieden. NH_3 wird abdest.,

in Borsäure aufgefangen u. mit 0,0714n HCl oder H₂SO₄ mit einer Mikrobürette titriert. Mit 14 von 18 geprüften Aminosäuren wurden bei einer Einwaage von je 50% quantitative Ergebnisse erhalten. Schlechte Werte ergaben sich nur für Cystin, Cystein, Oxyprolin u. Tryptophan. Im allg. liegen die Werte meist etwas niedriger als die nach der manomet. Kohlendioxidmeth. nach VAN SLYKE u. höher als die nach der Meth. von MACFADYEN. (J. biol. Chemistry 161. 99—103. Nov. 1945. New York, Jewish Hospital of Brooklyn.)

HOTHUM. G 950

Erwin Brand und Beatrice Kassell, *Photometrische Bestimmung von Arginin*. Vff. bestimmten nach der auf der SAKAGUCHI-Rk. begründeten Meth. von WEBER (J. biol. Chemistry 86, [1930.] 217) den Arginingeh. in verschied. Proteinhydrolysaten mit beträchtlicher Genauigkeit, wobei 10—40 mg Protein zur Analyse verwendet wurden. Die Best. wurde mit den von JORPES u. THORÉN (Biochem. J. 26, [1932.] 1504) u. THOMAS u. Mitarbb. (J. biol. Chemistry 129, [1939.] 263) angegebenen Verbesserungen am ZEISS'schen Stufenphotometer (Filter S 50) durchgeführt. Der Arginingeh., bezogen auf asche- u. sulfatfreie Substanz, betrug bei Schweinepepsin 0,96%, bei Trypsinogen 1,61%, bei Chymotrypsinogen 2,83%, bei β -Lactoglobulin 2,87%, bei Trypsin 3,27%, bei Ribonuclease 5,16%, bei Pferdeserumalbumin A 5,49%, bei Pferdeserumalbumin B 5,52% u. bei menschlichem Serumalbumin 6,3%. (J. biol. Chemistry 145, 359—64. Okt. 1942. New York, Columbia Univ., Coll. of Physicians and Surgeons, Dep. of Biochem.) A. SCHÖBERL. G 950

M. X. Sullivan, W. C. Hess und H. W. Howard, *Die quantitative Bestimmung von Cystin und Cystein in Gemischen*. Vff. teilen ein Verf. zur quantitativen Best. von Cystin (I) u. Cystein (II) nebeneinander nach der SULLIVAN-Meth. mit 1,2-naphthochinonsulfon-saurem Na mit. Dazu wird in einem Teil der Lsg. der Farbwert nach der üblichen SULLIVAN-Meth. unter Zusatz von NaCN mit I als Standard bestimmt. In einem 2. Teil der Lsg. wird mit 0,2%ig. Na-Amalgam red. u. wie üblich mit II-Hydrochlorid als Standard die II-Best. durchgeführt. Die Differenz zwischen beiden Resultaten ergibt das anwesende II. Durch Subtraktion des II-Wertes von dem nach Amalgamred. erhaltenen II-Wert erhält man das in Lsg. anwesende I. (J. biol. Chemistry 145, 621—24. Okt. 1942. Washington, Univ., Chemo-Medical Res. Inst.) A. SCHÖBERL. G 950

Jerald G. Wooley und W. H. Sebrell, *Zwei mikrobiologische Methoden zur Bestimmung von l(-)-Tryptophan in Proteinen und anderen komplexen Substanzen*. Die mikrobiol. Best. von l-Tryptophan mittels Lactobacillus arabinosus 17-5 u. mit Eberthella typhosa T-63 ergab übereinstimmende Werte. Gute Übereinstimmung zwischen beiden u. den Werten aus der colorimetr. Schnellmeth. nach HORN u. JONES (vgl. nachst. Ref.) wurde auch erzielt bei der Tryptophanbest. in Proteinen nach enzymat. Hydrolyse, nicht dagegen nach alkal. Hydrolyse. (J. biol. Chemistry 157, 141—51. Jan. 1945. Bethesda, Md., Nat. Inst. of Health, Div. of Physiol.) HELLMANN. G 3081

Millard J. Horn und D. Breese Jones, *Eine colorimetrische Schnellmethode für die Bestimmung von Tryptophan in Proteinen und Nahrungsmitteln*. (Vgl. C. 1947. 1777.) Die Werte, die nach der Schnellmeth. von SULLIVAN, MILONE u. EVERITT (vgl. C. 1939. II. 4544) für freies Tryptophan (I) im Vgl. zu Casein gefunden werden, geben nur die Hälfte der tatsächlichen I-Menge an, woraus sich die doppelt hohen Werte für gebundenes I bei all den nach dieser Meth. gemachten Bestimmungen erklären. Vff. stellten nun fest, daß maximale Farbintensität bei freiem I erzielt wird, wenn man nicht bei 85°, sondern bei Raumtemp. arbeitet. Die Standardkurve wurde folgendermaßen aufgenommen: 11 Küvetten mit steigenden Mengen an I (von 0,0 bis 1 cm einer 0,01%ig. wss. Lsg.) wurden mit 0,5 ccm einer 5%ig. Lsg. von p-Dimethylaminobenzaldehyd in konz. HCl versetzt u. umgeschüttelt. Nach 5 Min. Stehen wurden 2 Tropfen einer 5%ig. wss. Nitroprussid-Na-Lsg. oder 1 Tropfen einer 0,2%ig. NaNO₂-Lsg. zugegeben, worauf die charakterist. Färbung sofort eintritt. Nach 2 Min. wurde abgelesen. Um zuverlässige Resultate über I in Peptidbindung zu erhalten, ist es am zweckmäßigsten, zunächst zu hydrolysieren, dann den Farbtest durchzuführen bei Raumtemp. u. auf die Standardkurve für freies I zu beziehen, die ebenfalls bei Raumtemp. aufgenommen wurde. Für Casein wurde so ein I-Geh. von 1,20; 1,11 bzw. 1,10 gefunden, je nach Hydrolyse mittels 5n NaOH, Papain bzw. Pepsin, Trypsin u. Erepsin. Für die I-Best. in Nahrungsmitteln (Mehl, Körner usw.) wird enzymat. Aufschluß mittels Papain vorgeschlagen. Es wurden übereinstimmende Werte erhalten mit der mikrobiol. Meth. nach WOOLEY u. SEBRELL (vgl. vorst. Ref.), beispielsweise für Lactalbumin colorimetr. nach Papainhydrolyse 1,72%; nach Hydrolyse mit Pepsin, Trypsin u. Erepsin 1,79% (colorimetr.) u. 1,79% (mikrobiol.) nach Hydrolyse mit NaOH 1,74% (colorimetr.) u. 0,75% (mikrobiol.; der zu tiefe Wert ist hier auf Racemisierung bei der alkal. Hydrolyse zurückzuführen; denn die Mikroorganismen können nur die l-Form ausnützen). (J. biol. Chemistry 157, 153—60. Jan. 1945. Washington, U. S. Dep. of Agric., Agric. Res. Admin., Bureau of Human Nutrition and Home Economics.)

HELLMANN. G 3081

A. B. Lindenberg. *Chromotrische Mikrobestimmung von Diozan.* Diozan (I) wird bei 100° u. in wss. Lsg., die mindestens 55 Vol.-% H_2SO_4 enthält, durch einen geringen Überschuß an $K_2Cr_2O_7$ quantitativ nach $C_6H_5O_2 + 5 O_2 \rightarrow 4 CO_2 + 4 H_2O$ oxydiert, wobei 20 Äquivalente O /Mol I erforderlich sind. Zu 2 cm³ wss. I-Lsg. (0,1—1%₀₀ig.) in Pyrexreagensglas unter Kühlung langsam 3,5—4,0 cm³ reine H_2SO_4 (D. 1,82) u. 1 cm³ Biochromatlg. geben, verschließen. 1 Std. im Bad zu leichtem Sieden erhitzen, nach Abkühlen mit 10 cm³ W. verdünnen u. überschüssiges $K_2Cr_2O_7$ nach NICLOUX (Bull. Soc. Chim. biol. 17, [1935.] 194) bestimmen. I ist aus wss. Lsgg. durch Abdestill. eines Viertels des Vol. im App. nach SCHLOSING-AUBIN quantitativ abtrennbar. (Bull. Soc. Chim. biol. 28, 451—52. April/Juni 1946. Inst. Océanographique, Labor. de Physiol. des êtres marins; Service de Biochim.) K. MAIER. G 3252

J.-L. Delsal. *Colorimetrische Mikrobestimmung von freiem Cholesterin.* (Vgl. C. 1945. I, 586.) Die Methoden zur Best. von freiem Cholesterin (I) werden kurz charakterisiert. Freies I wird mit Nativin an Stelle von Digitonin gefällt, der Komplex mehrmals mit trockenem Ae. gewaschen, in dem Reagens von LIEBERMANN-BURCHARD (6 cm³ Acetanhydrid + 1 cm³ Chlf.) suspendiert, durch Zusatz von 3 Tropfen H_2SO_4 gelöst u. nach 30 Min. (dunkel stehenlassen) die Farbintensität photometr. ermittelt u. durch Vgl. mit einer Eichlsg. (500 γ I, nicht gefällt) die I-Konz. bestimmt (Fehler < 2%₀₀). (Bull. Soc. Chim. biol. 28, 441—45. April/Juni 1946. Inst. Pasteur, Service de Chim. Biol.) K. MAIER. G 3700

e) Bestandteile von Pflanzen und Tieren.

A. Guilliermond und R. Gautheret. *Untersuchungen über die Vitalfärbung von Pflanzenzellen.* Es wird die Wrkg. von bas. Farbstoffen beschrieben, die in lebende Zellen eindringen. Es gibt solche, die sich ausschließlich in den Vakuolen anhäufen wie *Neutralrot* *Neutralviolet*, andere färben auch Plasma u. Kern gelegentlich an. Hierzu gehören u. a. *Krenyblau*, *Nilblau*. — Es gibt Vitalfarbstoffe, die nur Vakuolen anfärben, welche Phenolverbb. enthalten, wie *Diamantjuchsin*, *Janusblau*, *Safranin*. Andere geben auch diffuse Färbungen von Plasma u. Kern (*Methylendlau* u. a.). Auch saure Farbstoffe werden kurz besprochen. Es folgt eine Klassifikation nach sehr lipidlösl., lipidlösl., mittellipidlösl. u. wenig lipidlösl. Farbstoffen. (Rev. gen. Bot. 52, 353—74. Aug./Sept. 44—77. Okt./Nov./Dez. 1940.) MOEWUS. 5662

W. D. Armstrong. *Fluorbestimmung in biologischem Material.* Organ. Mg-Salze, jedoch nicht Ca-Salze, verhindern das Entweichen von F beim Veraschen. Die meisten Mg-Salze enthalten F u. liefern einen merklichen Blindwert. Der F-Geh. von MgO nimmt beim Glühen bei 1800—2000° nicht ab, verringert sich jedoch durch längeres Erhitzen in Ggw. von überhitztem Dampf. Der F-Geh. beträgt in Kartoffeln 0,22 (p. p. m.), Eiklar 0, Rohrzucker 0,05, Stärke 0 u. Hundekuchen 16. (J. biol. Chemistry 140, V. Juli 1941. Minneapolis, Univ. of Minnesota. Labor. of Physiol. Chem. and Dental Res.) PRESENTIS. 5664

Per H. Lundegårdh. *Quantitative Spektralanalyse bei der Phosphorbestimmung in Pflanzen.* Bericht über die vorliegenden Verss. zur Best. von P in pflanzlichem Material durch Spektralanalyse im Hochfrequenzlichtbogen unter Verwendung des HILGERSCHEN Quarzspektrographen. In Kurventabellen die Werte für Grünfetreide u. Klee. (Kungl. Lantbrugshögskolans Ann. 13, 274—89. 1946.) GRIMME. 5664

Joseph Tabone und Colette Magis. *Chemische Untersuchungen über die biologischen Arylamine. 1. Mitt. Unterscheidung der biologischen Aminobenzoesäuren mit Hilfe ihrer Azoverbindungen.* Zur Unterscheidung von o- (I), m- (II) u. p- (III) Aminobenzoesäure eignet sich die Diazotierung mit 1%₀₀ig. $NaNO_2$ -Lsg. in Ggw. von 50%₀₀ig. Trichloressigsäure während 4 Min.. Zerstörung des Nitritüberschusses mit 5%₀₀ig. Ammoniumnitratlösung u. Kupplung mit N-α-Naphthyl-N'-diäthylpropyldiaminmonohydrochlorid (R IV)-Lsg. 1:1000. Die maximalen Farbintensitäten der Farbstoffe aus I u. II sind ähnlich, aber viel geringer als die des Farbstoffes aus III, andererseits ist die Beständigkeit der Färbungen bei I u. II größer als bei III, ferner kuppeln die Diazoniumsalze aus III u. II (Maximum nach 45 Min. bis 2 Std.) sehr viel schneller als das Diazoniumsalz aus I (Maximum nach 48 Stunden). Aus diesem verschiedenartigen Verh. ergibt sich die Möglichkeit, I u. III voneinander zu unterscheiden u. nebeneinander zu bestimmen; ein biol. Vork. von II ist bisher nicht bekannt. (Bull. Soc. Chim. biol. 28, 184—88. Jan./März 1946. Inst. Pasteur.) SPAETH. 5666

Joseph Tabone und Colette Magis. *Chemische Untersuchungen über die biologischen Arylamine. 2. Mitt. Unterscheidung des Sulfamids (1192 F) und der Aminobenzoesäuren mit Hilfe ihrer Azoverbindungen.* (I. vgl. vorst. Ref.) Sulfamid (1192 F) (I) liefert nach Diazotierung mit $NaNO_2$, Zerstörung des Nitritüberschusses mit Ammoniumnitrat u. Kupplung mit R IV in Ggw. von Trichloressigsäure einen roten Farbstoff, der sich ebenso

wie der ähnlich gefärbte Farbstoff aus den 3 isomeren Benzoesäuren (vgl. vorst. Ref.) mit Amylalkohol ausschütteln läßt, im Gegensatz zu letzteren läßt sich aber der Farbstoff aus I aus der Amylalkoh. Lsg. mit verd. H_2SO_4 (1 : 5) extrahieren u. damit von den Farbstoffen aus den Aminobenzoesäuren unterscheiden. (Bull. Soc. Chim. biol. 28. 188. Jan./März 1946.) SPAETH. 5666

Colette Magis und Joseph Tabone, *Chemische Untersuchungen über die biologischen Arylamine*. 3. Mitt. *Beweis für die Anwesenheit diazotierbarer Substanzen im Muskel. Untersuchung ihrer Azoverbindungen*. (2. vgl. vorst. Ref.) Wss. Auszüge von Kalbsmuskel enthalten diazotierbare Substanzen, die in der in den vorst. Ref. beschriebenen Weise mit R IV kuppeln. Es muß sich um mindestens 2 verschied. Stoffe handeln, da von den gebildeten Farbstoffen der eine aus seiner Lsg. in Isoamylalkohol mit verd. H_2SO_4 ausschüttelbar ist, der andere nicht. Nach der Absorptionsintensität beträgt das Verhältnis dieser beiden Farbstoffe 2 : 1; nach vorheriger Hydrolyse des Muskelextrakts mit HCl bei 53 bzw. 100° steigt dieses Verhältnis auf 8 : 1 bzw. 54 : 1 an. Die chem. Natur beider Amine, die die Azofarbstoffe liefern, ist noch nicht geklärt; das Amin, dessen Azofarbstoff in die H_2SO_4 -Lsg. geht, weist große Ähnlichkeit mit Kynurenin auf u. ist durch Ae. wesentlich weniger leicht ausschüttelbar als das andere, das wahrscheinlich eine Aminobenzoesäure ist. Auch Hydrolysate von Peptonen enthalten diazotierbare Substanzen, u. zwar werden auch in diesem Falle 2 Azofarbstoffe gebildet; das Verhältnis des mit H_2SO_4 aus Amylalkohol ausschüttelbaren Farbstoffes zu dem darin verbleibenden beträgt 20 : 1. Wie im vorst. Ref. gezeigt wurde, läßt sich der Farbstoff aus p-Aminobenzoesäure (I) nicht mit H_2SO_4 aus seiner Amylalkoh. Lsg. extrahieren; Vff. halten daher die in der Literatur vorhandenen Angaben über das Vorkommen von I in bakteriolog. Peptonen für nicht korrekt. (Bull. Soc. Chim. biol. 28. 189—93. Jan./März 1946.) SPAETH. 5666

J. B. Shrikhande, *Anwendung von Brom bei der Bestimmung von Cellulose in Pflanzenmaterialien*. Wegen der Schwierigkeiten der Aufbewahrung von Hypochloritlsgg. oder der Verwendung von Cl_2 in den Tropen wird vorgeschlagen, bei der Cellulose- u. Ligninbest. nach JENKINS (vgl. Biochemie J. 24. [1930.] 1428) statt Hypochlorit ein angesäuertes Gemisch von Bromid u. Bromat zu verwenden. Die Rk. verläuft langsamer u. muß öfter wiederholt werden. Alkal. Bromierung kann nach der sauren Bromierung durch Zusatz von NaOH bewerkstelligt werden. Die Ergebnisse sind die gleichen wie mit der Originalmeth., die etwas längere Durchführung wird durch die Vorteile, mit haltbaren Reagenzien zu arbeiten, mindestens in den Tropen, aufgehoben. (Biochem. J. 38. 207—09. 1944. Talawakelle, Ceylon, Res. Inst.) JUNKMANN. 5666

d) Medizinische und toxikologische Analyse.

Peter Waldemar Salit, *Eine mikrocolorimetrische Methode zur Bestimmung von Kalium in biologischen Materialien*. Beschreibung einer Meth., die sich der Veraschung bei 465° mit Mercurioxyd in Nickelzentrifugenröhrchen im Muffelofen bedient. Die eigentliche Best. erfolgt colorimetr. unter Verwendung der Meth. von SHOHL u. BENNETT (vgl. J. biol. Chemistry 78. [1928.] 643). Spezielle Durchführungsformen für Vollblut, Serum, Harn u. Kot werden beschrieben. Benötigt werden 0,4 ccm Blut, 1 ccm Serum, 0,25 ccm Harn oder 0,25 g Kot. (J. biol. Chemistry 136. 191—200. Okt. 1940. Iowa City, State Univ., Coll. of Med., Dep. of Ophthalmol.) JUNKMANN. 5725

W. R. Todd, Mary C. Dodson, Joseph B. Trainer und Joan McKee, *Sulfonamide stören bei Zuckerbestimmungen*. Werden 5 ml einer wss. Lsg., die 100 mg-% Glucose u. 400 mg-% Sulfanilamid (I) enthält, mit 5 ml SHAFFER-HARTMANN-Reagens erhitzt, so verschwindet die Farbe des Cu vollständig, d. h. es bildet sich kein Cu_2O , sondern ein farbloser krist. Nd. fällt aus, der eine Verb. von Cuproion u. I darstellt. Gleiche Ergebnisse erhält man mit anderen alkal. Cu-Reagenzien, bes. wenn die Mischung Glucose-I einen höheren %-Geh. hat. Sulfathiazol (II) gibt mit Cuproionen eine gelb bis orange gefärbte Verb., bes. in alkal. Lösungen. Bei quantitativen Bestimmungen geben I u. II Anlaß zu falschen Werten. Andere Sulfonamide haben einen kleinen, unwesentlichen Einfluß. (Arch. Biochemistry 4. 337—41. 1944. Oregon, Portland, Univ. Med. School, Dep. of Biochem.)

BAERTICH. 5725

Colin Ashley Mawson, *Die Bestimmung von Plasmaproteinen durch die Salicylsulfonsäure-Reaktion*. Es wird eine Modifizierung der turbidimetr. Meth. von KING u. HASLEWOOD (C. 1937. I. 944) beschrieben, wodurch die Gesamtproteine von Plasma (I), Albumin (II), Cerebrospinalflüssigkeit oder Urin quantitativ bestimmt werden können. — I wird z. B. mit physiol. NaCl 1 : 100 verdünnt, 1 ccm der Lsg. wird mit 3 ccm 3% Salicylsulfonsäurelsg. (III) versetzt, 10 Min. stehen gelassen u. dann nach Umschütteln die opt. Dichte bestimmt. Zur Best. von II wird 0,2 ccm I mit 22,2% Na_2SO_4 -Lsg. auf 5 ccm aufgefüllt, nach 3 Std. bei 37° filtriert, 0,5 ccm des Filtrates mit 0,5 ccm W. verdünnt u.

3 com III zugegeben. Der Proteingeh. der anderen Lsgg. wird in entsprechender Weise (je nach Konz. mit oder ohne Verdünnung mit NaCl-Lsg.) bestimmt. Es werden die so gewonnenen Werte mit den nach KJELDHAL erhaltenen Proteinkonz. von I u. II u. die sich daraus ergebenden II/Globulin-Verhältnisse bei verschied. Erkrankungen verglichen. (Biochem. J. 36. 273—80. April 1942. Reading, Royal Berkshire Hosp.) v. PECHMANN. 5725

James B. Sumner und Eleanor B. Sisler, Eine einfache Methode zur Blutzuckerbestimmung. Die Meth. beruht im wesentlichen darauf, daß man 2 ml des Blutfiltrates nach FOLIN-WU zur Trockne verdampft (Zusatz von 5 Tropfen 0,5 mol. Acetatpuffer für pH 5,0—5,5), dann 1 ml Dinitrosalicylsäure. (I)-Reagens hinzugibt, erwärmt u. dann auf 25 ml verdünnt; diese Lsg. wird direkt in einem photoelektr. oder einem gewöhnlichen Colorimeter gemessen. Zur Herst. des Reagenses löst man 255 g ROCHELLE-Salz (Seignette-Salz) in 500 ml W. u. fügt zu dieser Lsg. 8,8 g I, sowie 588 ml einer 1,25n NaOH. Dann gibt man 7 g Phenol u. 7 g wasserfreies $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ hinzu, verd. mit W. auf 1400 ml. 5 ml dieses Reagenses sollen 20 ml einer 0,1n HCl neutralisieren (Phenolphthalein als Indicator). (Arch. Biochemistry 4. 333—36. 1944. Ithaca, N. Y., Cornell Univ., Biochem. Labor.) BAERTICH. 5727

Elizabeth G. Frame, Jane A. Russell und Alfred Wilhelmi, Die colorimetrische Bestimmung von Amino-Stickstoff im Blut. Die bisher verfügbaren Bestimmungsmethoden für Aminostickstoff (I) sind bei Verwendung von sehr kleinen Blutmengen nicht brauchbar. Vff. entwickeln deshalb eine mit lichtelektr. Colorimeter durchführbare Bestimmungsmeth., die gestattet, 4—40 γ I noch mit einer Genauigkeit von 1—2% zu erfassen. Zu der unbekannteren Lsg., die möglichst zwischen 8 u. 30 γ I enthalten u. ca. 5 cm^3 umfassen soll, wird 1 Tropfen einer 0,25%ig. alkoh. Phenolphthaleinlsg. u. anschließend tropfenweise n/10 NaOH bis zur schwachen Rosafärbung zugegeben. Durch Zusatz von 1 cm^3 1%ig. Boraxlsg. wird auf pH 9,2—9,4 eingestellt u. dann 1 cm^3 einer frisch dargestellten 0,5%ig. Na- β -Naphthochinon-4-sulfonatlsg. zugegeben. Es wird 10 Min. auf dem sd. Wasserbade erhitzt, dann 5 Min. in kaltem W. abgekühlt. Zur Ansäuerung u. zur Entfärbung des überschüssigen Naphthochinons wird 1 cm^3 eines Gemisches von 3 Teilen 1,5n Salzsäure, 1 Teil Eisessig u. 4 Teilen 0,15 mol. Formaldehyd zugesetzt, anschließend außerdem 1 cm^3 0,1n $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. Mit W. wird auf 15 cm^3 aufgefüllt u. nach 10—30 Min. bei 490 $\text{m}\mu$ colorimetriert. Die Absorption der einzelnen untersuchten Aminosäuren ist in bezug auf Wellenlänge u. Quantität fast identisch. Nur Prolin u. Oxyprolin machen eine Ausnahme; die Absorption ist hier viel geringer. Für die Aufstellung der Standardkurve wird eine äquimol. Mischung von Glykokoll (II) u. Glutaminsäure (III) benutzt (53,6 mg II u. 105 mg III, ad 100 mit einer Lsg. von 0,2% Natriumbenzoat in 0,07n HCl; 0,2 mg I pro cm^3). Die Absorption von 21 Aminosäuren u. Derivv. von diesen wird bestimmt. Peptid- u. Amid-N reagieren nicht mit Naphthochinonreagens. Andererseits entwickeln freie Aminogruppen von Amiden u. Peptiden mit Ausnahme von Glutathion nicht die erwartete Farbtiefe. Störend auf die Best. wirken sich Ammoniak, prim. u. einige sek. aliph. u. prim. arom. Amine, ferner Harnsäure u. Allantoin aus. So erscheinen 28% des Harnsäure-N u. 13% des Allantoin-N als I. Die im Blut anwesende Harnsäure gibt demnach ein Farbäquivalent, das 0,1 mg-% I entspricht, wenn die Harnsäure in einer Konz. von 1 mg-% vorhanden ist. Zur Best. des I im Blut werden 0,2 cm^3 Blut bzw. Plasma mit 10 cm^3 n/70 H_2SO_4 verd. u. das Eiweiß durch Zufügung von 0,2 cm^3 10%ig. Na-Wolframatlsg. entfernt. Je 4 cm^3 des Filtrats können dann zur Doppelbest. des I benutzt werden. Vff. finden mit dieser Meth. bei 24 Std. nüchternen Ratten 14,3—18,2 mg% I im Gesamtblut. Bei menschlichem Plasma stellten sie 4,6 mg%, in 8 menschlichen Seren 6,3 mg% I fest. (J. biol. Chemistry 149. 255—70. Juli 1945. Berkeley, Univ. of California, Coll. of Agric.; Pasadena, California Inst. of Technol., William G. Kerckhoff Laboratories of the Biol. Sciences.) HANSON. 5727

M. J. Carl Allinson, Eine spezifische Methode zur Bestimmung von Kreatin und Kreatinin im Blut. Zur Best. des scheinbaren u. wahren Kreatinin-(I)-Geh. im menschlichen Blut werden proteinfreie Serumfiltrate unter best. Bedingungen mit Alkalipikrat behandelt u. die Lichttransmission der Lsg. mittels eines photoelektr. Colorimeters vor u. nach der Einw. von Bakterien, die spezif. I zerstören, gemessen. Kreatin (II) wird durch Behandeln mit verd. HCl unter bestimmten Bedingungen in I übergeführt u. als solches in gleicher Weise bestimmt. Dieselbe Meth. wird zur Best. von I u. II im Plasma u. in Erythrocyten angewandt. Nach den Unterss. beträgt der wahre II-Geh. des Serums ca. 70% des scheinbaren, er ist bei den Erythrocyten größer als im Plasma. (J. biol. Chemistry 157. 169—72. Jan. 1945. Little Rock, Univ. of Arkansas, School of Med., Dep. of Physiol. and Pharmacol.) FERNHOLZ. 5727

A. Nizet, Eine Reaktion des Phenylhydrazins mit Oxyhämoglobin. Anwendung auf die Bestimmung des Hämoglobins im Blute. Phenylhydrazin (I) reagiert mit Oxyhämoglobin (II)

unter Abspaltung eines N_2 -Vol., das dem an Hämoglobin (III) gebundenen Vol. O_2 gleich ist. I reagiert nicht mit red. III. Diese Rk. erlaubt eine einfache, ausreichend genaue Best. von Blut-III. Die N_2 -Abspaltung erfolgt nach partieller Oxydation von I durch den an III gebundenen O_2 u. steht in keiner direkten Beziehung zur Änderung des Blutfarbstoffs. Der Umschlag von III nach braun beruht nicht auf der Wrkg. von I selbst, sondern der seiner unvollständigen Oxydationsprodd., wie Phenylhydroxylamin (IV), *p*-Aminophenol (V). Hydrazobenzol red. II u. ist ohne Wrkg. auf red. III. IV u. V reagieren mit II u. mit red. III ohne N_2 -Entw. u. unter Farbumschlag nach braun. (Bull. Soc. Chim. biol. 28. 527—30. Juli/Sept. 1946. Liège, Univ., Inst. de Clin. et de Policlin. Médicales.)

K. MAIER. 5727

A. Lesure und R. Weber, *Bemerkung zur Enteiweißung von Blut für die Sulfonamidbestimmung*. Als Ersatz für die Enteiweißung von Blut mittels Trichloressigsäure benutzten Vff. folgendes Verf.: 1 cm³ Serum in Porzellangefäß mit 4 cm³ 15%ig. Essigsäure u. 1 cm³ gesätt. Na_2SO_4 -Lsg. versetzen, zur Koagulierung der Albumine zum Sd. erhitzen, abkühlen, in geeichtem Gefäß auf 20 cm³ auffüllen, filtrieren u. colorimet. Best. wie üblich vornehmen. Ebenso kann mit Urin verfahren werden. (Ann. pharmac. franç. 4. 204. Juni/Sept. 1946.)

K. MAIER. 5727

L. M. Hellman, L. B. Shettles und Herbert Stran, *Eine quantitative Methode zur Bestimmung von Pentothalnatrium in Blut*. Pentothal-Na (Na-Äthyl-[1-methylbutyl]-thio-barbiturat (I)) zeigt in Form der freien Säure in Ae. λ_{max} 2880 Å. 25—30 cm³ Venenblut werden mit 0,4 g Na-Citrat versetzt, 20 cm³ mit 2 cm³ NaH_2PO_4 -Lsg. (1 g/cm³) geschüttelt, nach 15 Min. Stehen mit 100; 50; 25 u. 25 cm³ techn. Ae. extrahiert, die Auszüge 3mal mit 5 cm³ 0,5 mol. $NaHCO_3$ gewaschen, auf ca. 35 cm³ eingeeengt, auf 50 cm³ mit Ae. aufgefüllt, u. schließlich wird die Absorption bestimmt. Ca. 90% zu Blut zugesetztes I werden wiedergefunden. Andere Barbiturate, wie Barbitol, Na-Amytal, Dial, Na-Phenobarbital, Nembutal u. Evipal zeigen bei den angewandten Konz. keine wesentliche Absorption. (J. biol. Chemistry 148. 293—97. Mai 1943. Baltimore, Johns Hopkins Univ. and Hospital, Dep. of Obstetrics.)

K. MAIER. 5727

Bernard B. Brodie und Sidney Udenfriend, *Die Bestimmung von Chinin in menschlichem Plasma mit einer Bemerkung über die Bestimmung von Chinidin*. Zur Best. von Chinin (I) in menschlichem Plasma (II) werden die Eiweißstoffe durch 20%ig. Metaphosphorsäure (III) gefällt (1 Tl. II, 39 W., 10 III) u. im Filtrat die I-Konz. durch Messung der Intensität der I-Fluoreszenz in UV-Licht ermittelt. Bei dieser Meth. werden geringe Mengen fluorescierender Abbauprodd. (Mittel 11%) mitbestimmt. Von den übrigen Chinarindenalkaloiden zeigt nur Chinidin eine merkliche Fluoreszenz, die ebenfalls in der beschriebenen Weise gemessen werden kann. (J. Pharmacol. exp. Therapeut. 78. 154—58. Juni 1943. Welfare Island, N. Y., Goldwater Memorial Hosp.; New York, Univ. Coll. of Med., Dep. of Med.)

K. MAIER. 5727

R. W. Luecke und P. B. Pearson, *Die mikrobiologische Bestimmung von freiem Cholin im Plasma und Harn*. Die von den Vff. angewandte Methodik lehnt sich an die Best. von Gesamtcholin im Blut an. Freies Cholin (I) tritt hauptsächlich im Plasma auf u. nur kleinere Mengen in den Zellen; der gefundene Wert von freiem I lag zwischen 44 u. 75 γ /ml Plasma. Die Werte liegen etwas höher als die entsprechenden von Pferd, Schaf u. Rind. I kommt im Harn nur in freier Form vor; die tägliche Ausscheidung beträgt (4 Versuchspersonen) 5,6—9,9 mg. (J. biol. Chemistry 153. 259—63. April 1944. Texas, Mech. College, Agric. Stat. Dep. of animal Husb.)

BAERTICH. 5727

J. T. Ireland, *Die colorimetrische Bestimmung des Gesamtcholesterins in Gesamtblut, Serum, Plasma und anderem biologischen Material*. Die bestehenden Methoden zur Entw. der Grünfärbung bei Einw. von Acetanhydrid u. H_2SO_4 auf Cholesterin (I) in Chloroformlösung berücksichtigen die hierbei mitwirkenden Faktoren (Licht, Konz. der Reagenzien u. von I, Temp., Zeit, freies oder verestertes I u. a.) nicht ausreichend. Die gelbbraune Färbung der Ae.-A.-Extrakte aus biol. Material kann ohne I-Verlust durch Silicagel entfernt werden. Es wird eine verbesserte Meth. zur I-Best. angegeben. (Biochem. J. 35. 283—93. März 1941. Liverpool, Res. Inst. for the Prevention of Disease and Heart Hospital.)

K. MAIER. 5727

Axel Biering, *Mikrobestimmung von Serum-Calcium*. Bei der Mikrobest. des Ca im Serum nach RAPPAPORT u. RAPPAPORT fallen die Ca-Werte stets zu niedrig aus. Führt man die Best. jedoch in der vom Vf. etwas modifizierten Art (Fällung des Ca-Oxalats bei 45—50°) aus, gelangt man zu besseren Ergebnissen. (Acta paediatrica [Uppsala] 31. 235—44. 31/12. 1943.)

FRETZDORFF. 5728

Florence B. Seibert und Jane Atno, *Die Bestimmung von Polysacchariden im Serum*. Beschreibung einer genauen, zuverlässigen u. reproduzierbaren Meth. zur Best. der im Eiweiß vorhandenen Polysaccharide (Ps) des Serums. Vff. weisen nachdrücklich darauf

hin, daß alle Versuchsbedingungen sorgfältig eingehalten werden müssen. Die Best. wird mit der Carbazol (I)-Rk. nach DISCHE (C. 1928. II. 1760; C. 1930. I. 1507) durchgeführt. Als Standardlg. wurden äquivalente Mengen von 0,01% Glucose (II), Galaktose (III), Mannose (IV) gemischt (GGM-Standard), da nach HEWITT (C. 1938. II. 3945) u. anderen die Kohlenhydratkomponenten im Serumweiß aus einem Ps mit äquivalenten Mengen III, IV u. Glucosamin bestehen. Die Absorptionskurve der Farbverb. des GGM-Standards mit I gleicht der des Serums mit I, während reines II allein eine rötlichere, reines IV eine bräunlichrote Farbe gibt. Die Absorptionsmaxima der Farbverb. aus Kohlenhydraten u. I liegen bei 5400 u. 4400 Å. Die Quotienten der Extinktionskoeffizienten E 5400/E 4400 liegen für III bei 1,90 u. für IV bei 0,81. GGM-Standard u. Normalserum stimmen also überein, so daß durch Vgl. mit dem GGM-Standard der Geh. des Serums an Ps ermittelt werden kann. Über die genaue Meth. vgl. Original. Der durchschnittliche Ps-Spiegel von 39 Normalpersonen lag bei 102,2 mg% mit einer Schwankungsbreite von 72,9—131,0 mg%. Diese Werte waren zu verschied. Zeiten weitgehend konstant. Nach Hunger u. anschließender Nahrungsaufnahme mit beträchtlichen Kohlenhydratmengen wurde im Serum eine maximale Differenz von 13,3 mg% Ps gefunden. (J. biol. Chemistry 163. 511—22. Mai 1946. Philadelphia, Pa., Univ., Henry Phipps Inst.) FUHRMANN. 5728

Gerhard Brückmann, *Eine Methode für die Bestimmung von Allozan*. Vf. hat die Rk. zwischen *Violursäure* (I) u. *Eisen* (II)-Salzen genau untersucht u. gefunden, daß die im pH-Bereich 7,26—9,97 durch Glycerinzusatz stabilisierte tiefblaue Färbung, die die Bldg. des Komplexes $\text{Fe}(\text{C}_4\text{H}_2\text{O}_4\text{N}_3)_2 \cdot \text{C}_3\text{H}_3\text{O}_4\text{N}_3$ als Ursache haben mag, für eine photometr. Best. von I brauchbar ist. Auch *Allozan* (II) in Mengen von 0,04—0,4 mg läßt sich mit dieser Meth. genau bestimmen, wenn es, wie Vf. gezeigt hat, im Vakuum mit Hydroxylamin quantitativ in I übergeführt wird. Diese Meth. ist spezif. für II, alle N-substituierten Allozane u. *Dialursäure*. — Zur Best. von II in Blut, Serum u. Gewebe werden diese zweckmäßig mit $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ behandelt u. mit kaltem A. extrahiert. Extrakte von Geweben werden zweckmäßig mit Fullererde gereinigt. In diesem Falle hat sich dann eine „Filtrierkorrektur“ durch Multiplikation des gefundenen II-Wertes mit 1,25 anzuschließen. Die vom Vf. angestellten Wiedergewinnungsverss. von II, das biol. Materialien zugesetzt worden war, ergaben, daß ein großer Prozentsatz davon schon nach kürzester Zeit, auch bei tiefer Temp. oder vorheriger Ansäuerung mit KH_2PO_4 oder HCl, verschwunden war. — *Vorbehandlung von biol. Material*; a) *Gewebe*: 1 g frisch geschnittenes Gewebe wird im eiskalten Mörser rasch zerstoßen, mit Glaspulver u. 0,5 g Ammonsulfat zerrieben u. sukzessive mit insgesamt 20 cm³ eiskaltem, absol. A. extrahiert. Der Extrakt + Rückstand wird im Zentrifugenglas 2 Min. geschüttelt u. dann 5 Min. zentrifugiert. Die Fl. wird abdekantiert, 1 Min. mit Fullererde (alkalifrei) u. 2 Tropfen nHCl geschüttelt u. wieder zentrifugiert. Die überstehende Fl. wird, wie nachstehend, analysiert. — b) *Blut*; *Serum*: Frisch abgezapftes Blut wird im gekühlten Reagensglas mit einem Antikoagulationsmittel (Heparin, Oxalat oder Fluorid) versetzt. 1 cm³ davon wird im Zentrifugenrohr mit 0,5 g Ammonsulfat u. 20 cm³ eiskaltem, absol. A. 3 Min. lang geschüttelt u. zentrifugiert. — *Best. von II*: Ein nach a) oder b) erhaltener Extrakt wird in einen Destillierkolben mit hoch angesetztem Destillierrohr gegeben u. mit 1 cm³ einer Lsg. aus gleichen Teilen Glycerin u. absol. A. + 15 mg/cm Hydroxylaminhydrochlorid versetzt. Das Vol. wird mit A. auf 20 cm³ aufgefüllt u. dann im Wasserstrahlpumpenvakuum bis zur völligen Trockene dest. (ca. 20 Min., 110—120° Badtemperatur). Der unter Vakuum abgekühlte Inhalt des Destillierkolbens wird dann mit 4,5 cm³ absol. A., 0,2—0,3 g Chininhydrochlorid u. 0,1 cm³ einer frisch hergestellten Lsg. von 25 mg Fe-NH_4 -Salz, 3 Tropfen W. u. 5 cm³ Glycerin-A.-Mischung versetzt. Die entstandene blaue Lsg. wird, falls notwendig, filtriert u. deren Extinktion im PULFRICH-Photometer bei 610 m μ in 1-cm-Küvetten gemessen. (J. biol. Chemistry 165. 103—13. Sept. 1946. Jerusalem, Hebrew Univ.; Hadassah, Sect. of Pharm.) MOHR. 5750

Gerhard Schmidt und **S. J. Thannhauser**, *Eine Methode für die Bestimmung von Desoxyribonucleinsäure, Ribonucleinsäure und Phosphorproteinen in tierischen Geweben*. Es wird eine Bestimmungsmeth. für *Desoxyribonucleinsäure* (I), *Ribonucleinsäure* (II) u. *Phosphoproteine* (III) angegeben, die auf der H_3PO_4 -Best. beruht u. die die Isolierung der Nucleinsäuren aus dem Gewebe vermeidet. Nach Entfernung der Phospholipoide u. der säurelös. P-Verb. wird das Gewebe 15 Std. bei 37° mit nNaOH behandelt. Hierbei bleibt I unverändert, II spaltet sich quantitativ in säurelös. Nucleotide, während III die gesamte H_3PO_4 als anorgan. Phosphat abspaltet. Im säurelös. Anteil kann II als organ. Phosphat neben III bestimmt werden. Es werden die Mengen an I, II u. III, die in einigen tier. Geweben gefunden wurden, mitgeteilt. (J. biol. Chemistry 161. 83—89. Nov. 1945. Boston, Dispensary, Joseph H. Pratt Diagnostic Hospital; Tufts Coll. Med. School.)

WOLFGANG WALTER. 5750

F. Toul und B. Sedláček, *Die Verwendung eines Gemenges von Wasserstoffsuperoxyd und Chlorwasserstoffsäure zur Zerstörung der Gewebe von Pflanzen und Lebewesen.* Das folgende Verf. wird bes. zur Zerstörung von Leichteilen an Stelle von KClO_3 u. HCl empfohlen: 50 g der zu untersuchenden Leichteile werden mit 30 cm^3 30%ig. H_2O_2 u. bis zu 50 cm^3 25%ig. HCl mindestens 24 Std. lang in der Kälte behandelt. Bei pflanzlichen Bestandteilen ist die Zers. schwieriger. (Chem. Listy Vědu Průmysl 40, 130—32. 10/6. 1946. Prag, Univ., Inst. f. anorgan. u. gerichtl. Chemie.) STEINER, 5762

H. Angewandte Chemie.

V. Anorganische Industrie.

Walter Kwasnik, *Die Chemie und Technologie des Fluors.* Kennzeichnung der Sonderstellung des F in theoret. Beziehung u. bei der experimentellen Behandlung seiner Verbindungen. Fortschritte in der Herst. der anorgan. (tabellar. Übersicht mit F. u. Kp.) u. organ. F-Verbindungen. Technologie der F-Verbb. in Abhängigkeit von den Rohmaterialien, Flußspat von verschied. Reinheitsgrad u. Rohphosphat (Fluorapatit), zur direkten Verwendung oder nach chem. Umwandlung mit Überblick über die unterschiedlichen Verff. u. die Verwendung der Produkte. Überblick über die F-Zellen zur Herst. des elementaren F, seine Reinigung, Aufbewahrung u. Verwendungsmöglichkeiten. (Chemie-Arb. Werk Labor 67, 172—77. 1944. Leverkusen.) METZNER, H 246

G. Gopalo Rao, *Über die Verwendung indischer Rohstoffe für die Schwefelsäureherstellung.* Die gesamte H_2SO_4 -Industrie Indiens basiert auf importiertem S (aus Sizilien u. USA). Da Indien große Gips- u. Schwerspatvorkk. hat, werden diese als Rohstoffe für eine von Importen unabhängige H_2SO_4 -Industrie empfohlen. Auf den ebenfalls möglichen Einsatz von asiat. S- u. Pyritvorkk. wird verwiesen. (Proc. nat. Inst. Sci. India 9, 117—20. 16/7. 1943. Waltair, Univ. Coll. of Sci. and Technol.) FREE, H 253

R. C. Ray und P. B. Ganguly, *Die Bedeutung von Natriumsilicatlösungen und die Möglichkeit ihrer Herstellung aus heimischen Rohmaterialien.* In Indien wird fast kein Na-Silicat erzeugt. Demgegenüber bestehen aber viele Möglichkeiten der techn. Anwendung, die im einzelnen aufgezählt werden. (Proc. nat. Inst. Sci. India 9, 157—61. 16/7. 1943. Patna, Science Coll.) FREE, H 261

Arthur Q. Smith, *Umständlicher Arbeitsgang bei der Herstellung von leichtem Magnesiumoxyd.* Für die Herst. eines hochwertigen, Ca-freien MgO mit einer Teilchengröße von $0,5 \mu$ u. einem Schüttgewicht von 6 lbs./cft. sind mehrere Arbeitsgänge nötig. Aus 6,5 t Dolomit wird daher auch nur 1 t MgO erhalten. Der Dolomit wird zuerst mit Koks calciniert, wobei CaO , MgO u. CO_2 entstehen. Die CO_2 wird in Dolomitmilchmilch eingeleitet. CaO u. MgO werden mit W. zu den betreffenden Hydroxyden umgesetzt. Eine dünne Suspension der Hydroxyde wird zwecks Ausfällung von CaCO_3 mit CO_2 gesätt., wobei Mg als $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$ in Lsg. bleibt. CaCO_3 wird abfiltriert u. die Mg-Salzlsg. durch Kochen in $\text{MgCO}_3 \cdot \text{Mg}(\text{OH})_2$ verwandelt. Diese Lsg. wird filtriert u. eingedampft u. das Carbonat durch Erhitzen auf 1650°F in das reine MgO umgewandelt. (Chem. Engng. 53, Nr. 10. 119. Okt. 1946. New York, Amer. Gas Assoc.) FRIEDEMANN, H 282

B. S. Lalkaka, *Herstellung von Magnesiumchlorid und anderen verwandten Erzeugnissen in Kharaghoda durch die Pioneer Magnesia Works Ltd.* Aus den Mutterlaugen der Sole von Kharaghoda, die ca. 4,63% MgCl_2 enthält, gewinnen die PIONEER MAGNESIA WORKS das MgCl_2 durch Eindampfen in Cu-Pfannen in geschmolzener Form. Das Prod. ist qualitativ hochwertig. Es deckt außerdem den ind. Bedarf für die verschied. industriellen Zwecke (Textilausrüstung, Steinholz, MgCO_3 , CaCl_2). Als Nebenprodd. fallen Tafelsalz, MgSO_4 , MgCO_3 , CaCl_2 , KCl u. Br an. (Proc. nat. Inst. Sci. India 9, 105—09. 16/7. 1943. Bombay, Pioneer Magnesia Works Ltd.) FREE, H 282

J. G. N. Gaskin, *Die Entwässerung von Magnesiumchlorid.* Während die Erhitzung von $\text{MgCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ bzw. $\text{MgCl}_2 \cdot 2\frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$ zu bas. Chlorid führt, ergibt die Entwässerung eines Gemisches aus $\text{MgCl}_2 \cdot 2\frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$ u. NH_4Cl 3 verschied. Abschnitte: 1. Bis zu einer Temp. von 250° wird Wasserdampf gemeinsam mit reichlich HCl neben geringen Mengen NH_4Cl -Rauch abgegeben. 2. Zwischen 250 u. 350° tritt reichlich NH_4Cl in Form eines dichten Rauches auf; dieser ist anfangs neutral, später durch Ggw. von NH_3 schwach alkalisch. 3. Zwischen 350 u. 450° nimmt der Rauch ab, u. der Geh. an NH_4Cl in demselben wird geringer. Infolge des Auftretens geringer Mengen Cl_2 zeigt der Rauch statt der alkal. saure u. oxydierende Eigenschaften. Ein gleiches Verh. wie bei dem Gemisch beobachtet man beim Ammoniumcarbonat. Bei Anwesenheit genügender Mengen NH_4Cl

kann man aus einem selbst reichlich bas. Chlorid enthaltenden MgCl₂, das wasserfreie Salz darstellen. (J. Soc. chem. Ind., Trans. and Commun. 65. 215—16. Juli 1946. London, Dep. of the Government Chemist.) HENTSCHEL. H 282

Priyadarajan Rāy, *Technische Erzeugung von Kaliumpermanganat und die Extraktion von Kalisalzen in Indien*. KMnO₄ wird in Indien von den BENGAL CHEMICAL & PHARMACEUTICAL WORKS LTD. in Calcutta durch Oxydation heim. Pyrolusits zu K-Manganat u. dessen elektrolyt. Weiteroxydation hergestellt. Da Indien zwar über genügend Pyrolusit, aber nicht über die nötigen K-Salzmengen verfügt, werden heim. Rohstoffe für K-Salze (Melasse, Wollschweiß, Seewasser, Pflanzenaschen, Feldspat) einer näheren Betrachtung unterzogen. (Proc. nat. Inst. Sci. India 9. 143—45. 16/7. 1943. Calcutta, Univ. Coll. of Sci.) FREE. H 350

VI. Silicatchemie. Baustoffe.

W. A. Graff und A. E. Badger, *Wird die Zähigkeit des Glases durch gelöste Gase beeinflußt?* Geschmolzenes, handelsübliches Soda-Kalk-Silica-Glas wurde sowohl in gasfreiem Zustand (unter Vakuum entgast), wie auch mit CO₂ bzw. H₂O-Dampf beschickt (Durchleiten von Gasblasen) bzgl. seiner Zähigkeit bei etwa 1500° K untersucht u. innerhalb der Versuchsfehler keine Beeinflussung durch das gelöste Gas gefunden. (Physic. Rev. [2]. 70. 220. 1/15/8. 1946.) EBERT. 6174

C. W. Parmelee und C. G. Harman, *Novaculit und Novaculitkies aus dem Süden von Illinois zur Herstellung von Silicasteinen*. Vff. untersuchten die beiden kryptokristallinen Mineralien auf ihre Eignung zur Herst. von Silicasteinen an Stelle der aus Baraboo (Wisconsin) eingeführten Ganisterquarzite. Novaculit enthält ca. 97%, vereinzelt auch mehr SiO₂, der Kies auch noch leicht auswaschbaren Ton. Umfangreiche Unters. bes. des Einfl. verschied. Oxydzusätze auf die SiO₂-Umwandlung u. von Kornzus. u. Preßdruck auf Porenraum u. Druckfestigkeit ergaben die durch techn. Vers. bestätigte Möglichkeit, mit CaO-Zusatz Silicasteine herzustellen, welche den aus Quarziten hergestellten prakt. gleichwertig sind. (State Illinois, Divis. State geol. Surv., Rep. Invest. Nr. 117. 7 bis 55. 1946.) F. HEINRICH. 6218

A. Hammenecker, *Mineralsfasern*. Übersicht über die verschied. Asbestsorten, ihre Struktur, chem. Zus., Eigg. u. ihre Entstehung. Weiterhin werden die Möglichkeiten der Herst. von Asbest u. die Anwendung von Glas- u. Schlackefasern erörtert. (Techn. wetsch. Tijdschr. 13. 227—30. Sept. 1944. Kapelle-op-den-Bosch.) GERHARD GÜNTHER. 6234

J. S. Machin und J. F. Vanecek, *Wirkung von Flußspat in Silicatschmelzen, besonders in Hinsicht auf Gesteinswolle*. Im Gegensatz zu der an Hand zahlreicher Literatur behandelten Wrkg. des Flußspats als Flußmittel bei metallurg. Schlacken ist über einen Einfl. auf die Herst. von Gesteins- u. Schlackenwollen nichts veröffentlicht. Vff. stellten deshalb aus SiO₂ · CaO · Al₂O₃ · MgO-Schmelzen durch Verblasen mit Dampf Wollen her. Messungen der Faserstärken zeigten, daß dünne Fasern aus dünnfl. Schmelzen oder bei ausreichend hoher Temp. erhalten werden. Ein Zusatz von CaF₂ wirkt hier nicht verbessernd. Bei Zuss. oder Bedingungen, unter denen grobe Fasern entstehen, bewirkt schon 1% CaF₂ eine starke Verfeinerung, z. B. bei 35 SiO₂, 20 CaO, 35 Al₂O₃, 10 MgO bei 1400° von 16,4 μ auf 7,2 μ. Eine theoret. Erklärung wird auf Grund der Netzwerktheorie von ZACHARIASEN (J. Amer. ceram. Soc. 54. [1932.] 3841) gegeben. — 19 Literaturangaben. (State Illinois, Divis. State geol. Surv., Rep. Invest. Nr. 68. 5—15. 1940. Urbana, Ill. State Geol. Survey.) F. HEINRICH. 6234

J. B. Bingley, *Einige gegensätzliche Probleme bei den Analysen von optischem Glas und glasartigen Materialien*. Sitzungsbericht. Unters. über den quantitativen Nachw. von Fe, SiO₂, Ti, Al, Pb, Ba, Ca, Zn, Mn in Gläsern unter Berücksichtigung von Borosilicatgläsern. (Soc. chem. Ind. Victoria [Proc.] 41. 342—49. Juni/Aug. 1941.) FROST. 6242

VII. Agrikulturchemie. Schädlingsbekämpfung.

N. Jayaraman, *Phosphatdüngemittel*. Überblick über Gewinnung u. Wirkungsweise von Phosphatdüngern, die Weltproduktion u. -reserve an Phosphatmineralien u. die Aufschlußmethoden für unlösl. Phosphate. Die ind. Vorkk. werden näher ins Auge gefaßt u. ihre Verarbeitungskosten werden kalkuliert. Da für ind. Verhältnisse der H₂SO₄-Aufschluß zu teuer ist, wird ein Calcinationsverf. mit K-Feldspat u. anderen Zuschlägen empfohlen, bei dem neben 16% citratlösl. P₂O₅ noch 4% citratlösl. K₂O gebildet wird. (Proc. nat. Inst. Sci. India 9. 147—54. 16/7. 1943. Bangalore, Indian Inst. of Sci.) FREE. 6282

Emilio A. Vergara, *Das elektrochemische Verhalten des anorganischen Bodenkolloids*. Das Verh. von Bodenkolloiden (im Vgl. mit SiO_2 , Bentonit u. Kaolin) wird am Pt einer H_2 -Elektrode untersucht. Bei Koll. saurer Rk. oder schwachen, unlös. anorgan. oder organ. Säuren entspricht das Verh. zunächst einer H_2 -Elektrode, dann wird die Elektrode weniger negativ. Jedem Material scheint eine bes. Kurve zu entsprechen. Stromdichte, Filmstärke u. Zustand der Metalloberfläche sind ohne Einfl., dagegen wird bei Ersatz des Pt durch Au eine durchgreifende Änderung des Verh. festgestellt. (An. Soc. ci. argent., Secc. Santa Fé 14. 11—13. 1942. Santa Fé, Inst. exp. de Invest. y Fom. agr. ganad.)
R. K. MÜLLER. 6302

M. Sulaiman, *Der Einfluß von Licht auf die Stickstofffixierung in Daccaböden*. Bei den Verss. wurden 600 g Boden mit 12 g Rohrzucker gemischt u. teils bei Tageslicht, teils durch Einpacken in schwarzes Papier im Dunkeln gehalten. Der Wassergeh. der Mischungen wurde konstant auf 16% gehalten. Mit ca. 1 monatlichem Abstand wurde in einer kleinen Probe der Geh. an $\text{NH}_3\text{-N}$, $\text{NO}_3\text{-N}$, Gesamt-N u. CO_2 bestimmt. Aus den in Tabellen angegebenen Analysendaten ergibt sich generell eine stärkere Bodenaktivität bei Belichtung. (J. Indian chem. Soc. 18. 40—42. Jan. 1941. Dacca.) GRIMME. 6304

J. Vanderwaeren und M. Simon, *Stickstoff-, Phosphorsäure- und Kalibedarf verschiedener Kulturen*. Bericht über Verss. mit Wintergetreide, Zuckerrüben, Kartoffeln u. Futterrüben. Bei allen Kulturen führte N-Mangel zu Ertragsminderungen, bei P_2O_5 war die Wrkg. weniger bemerkbar, Kartoffeln u. Zuckerrüben sind sehr K_2O -dankbar. (Publ. Inst. belge Améliorat. Betterave 13. 491—97. Nov./Dez. 1945. Tirlemont.) GRIMME. 6304

C. O. Rost, H. W. Kramer und T. M. McCall, *Dünger für Kartoffeln im „Red River“-Tal*. In 4-jährigen Felddüngungsverss. wurden Kartoffelböden auf K- u. P_2O_5 -Mangel untersucht. Nur 13% der untersuchten Felder auf schweren Böden u. 16% auf leichten Böden zeigten keine K- u. P_2O_5 -Mangelscheinungen. Die K-Düngung steigerte den Ertrag nur in Verb. mit P_2O_5 , während P_2O_5 für sich schon eine Ertragssteigerung bewirkte. K erwies sich auf leichten Böden von größerer Bedeutung für die Kartoffeln als auf schweren Böden. Die Anzahl der marktfähigen Kartoffeln u. die Kochqualität wurde durch die mineral. Düngung gesteigert. (Univ. Minnesota, agric. Exp. Stat., Bull. 1945. Nr. 385. 1—16. März. Minnesota, Univ., Agric. Exp. Station.) GRÜTZ. 6304

Sante Mattson, *Wirkungen einer Überkalkung bei ausgelaugten sauren Böden*. Ein 60 Jahre überschüssig gekalkter Boden u. ein unkultivierter Boden wurden analysiert, desgl. die Vegetation beider. Der Vgl. der erhaltenen Werte ergab, daß die organ. Substanz (durch Autoxydation entstandener β -Humus) bei dem Kulturboden in den Untergrund gewandert ist, vor allem unter Weidegras. pH nimmt schnell ab mit der Bodentiefe (im unkultiviertem Boden steigt pH). Ca ist bis zu 65 cm Tiefe eingedrungen, austauschbares Mn fällt stark ab. Die Ca/Mg- u. Ca/K-Verhältnisse der austauschbaren Ionen sind sehr weit geworden. (Kungl. Lantbrugshögskolans Ann. 13. 196—222. 1946.)
GRIMME. 6304

Lyle D. Goodhue und E. R. McGovran, *Flüssiggas-Methode zur Erzeugung germicider Aerosole*. Prakt. Verss. ergaben die absol. Überlegenheit der Anwendung von Germiciden (Dichlordifluormethan) als Aerosol. Als Vehikel bewährten sich Mischungen von Propylen glykol + Äthanol bzw. Hexylresorcin + Olivenöl. (Science [New York] 99. 511—12. 23/6. 1944.)
GRIMME. 6312

Watkin Williams, *Bekämpfung von im Boden befindlichen keimfähigen Unkrautsamen durch Bor*. Ein mit 90 lbs./acre Borax behandelter mittlerer Lehm Boden, der stark mit Unkrautsamen durchsetzt war, wurde in Gefäßen mit Rotklee besät. Es zeigte sich eine starke Verminderung von Keimung u. Entw. sowohl des Unkrautes als auch des Rotklee. Wurde dagegen der Rotklee 35 Tage nach der Boraxanwendung gesät, so entwickelte er sich mit n. Keimungsrate, während der Unkrautwuchs weiterhin weitgehend unterdrückt blieb. (Nature [London] 154. 771—72. 16/12. 1944. Aberystwyth, Welsh Plant Breeding Stat.)
KRUSEN. 6312

C. H. Barker, W. E. Ripper und J. W. Warburg, *pH -Einfluß auf die oviciden Eigenschaften von dinitro-o-kresolhaltigen Winterspritzungen*. Die höchsten Abtötungswerte wurden bei einer Spritzlg. mit pH 4,0 erhalten. Bei pH 9,0 betragen die Werte nur etwa die Hälfte. Bei der Herst. der Spritzlgg. ist darauf zu achten, daß durch Übergang zur alkal. Seite kein Brechen der Emulsion eintritt. (J. Soc. chem. Ind., Trans. and Commun. 64. 187—88. Juni 1945. Harston [Cambridge].)
GRIMME. 6312

B. Krishna Swamy und N. V. Subba Rao, *Tabak-Insekticide*. Bericht über die Verwendung von Tabaklauge u. Nicotin zur Schädlingsbekämpfung. Die Abfälle der ind. Tabakkultur enthalten rund 0,5% Nicotin, so daß sich ihre techn. Verarbeitung lohnen würde. (Ind. News Edit. J. Indian chem. Soc. 7. 99—102. 1944.)
GRIMME. 6312

Neely Turner, *Einige grundsätzliche Betrachtungen über die Bekämpfung des europäischen Maiszünslers*. Bei der Bekämpfung der Raupen war 0,5%ig. DDT-Staub wirksamer als die zum Vgl. verwendeten Rotenon-, Nicotin- u. Ryanexpräparate. Es wurde untersucht, welche Anwendungsweise u.-zeit am wirksamsten ist. — 15 Literaturangaben. (Connecticut agric. Exp. Stat., New Haven, Bull. 1945. 5—43. Nov.) RANG. 6312

F. E. Loosjes, *Die Kopflausbekämpfung durch javanisches Citronellöl*. Verss. ergaben, daß ausgewachsene Kopfläuse innerhalb weniger Std. nach dem Eintauchen in Citronellöl vernichtet u. die Eier beim Verweilen im Öl während ca. 15 Min. völlig abgetötet waren. Eine Mischung von Citronellöl mit 80%ig. A. im Verhältnis 1:2 gleicht in der Wrkg. reinem Citronellöl. Vorschrift zur prakt. Anwendung dieser Mischung. (Ber. Afdeel. Handelsmuseum Kon. Vereen. Indisch Inst. Nr. 213. 1478—83. Nederl. Tijdschr. Geneeskunde 90. Nr. 42. 19/10 1946. Amsterdam.) LIEBNER. 6312

O. F. Lubatti und A. Harrison, *Bestimmung von Begasungsmitteln*. 17. Mitt. Vergleich der Sorption von Blausäure, Äthylenoxyd, Trichloroacetonitril und Methylbromid an Weizen. (15. vgl. C. 1945. II. 58.) Vf. vergleichen die Sorption von Trichloroacetonitril (I) u. Methylbromid (II) an Weizen mit den entsprechenden Werten von Blausäure (III) u. Äthylenoxyd (IV). Mit steigendem Feuchtigkeitsgeh. des Weizens wird die Sorption größer. Diesem Einfl. unterliegt III am wenigsten, während die Sorption von I, II u. IV verdreifacht wird im Gebiet von 10—16% Feuchtigkeit. Auf eine Steigerung der Temp. von 13 auf 20° u. 28° reagiert bei 13,3% Feuchtigkeit III am wenigsten, mit einer leicht fallenden Sorptionstendenz, während I, II u. IV steigende Sorption aufweisen. Es werden Kurven über die nicht absorbierten Rückstandsmengen der untersuchten Begasungsmittel bis zu 35 Tagen angegeben. (J. Soc. chem. Ind., Trans. and Commun. 63. 353—59. Dez. 1944.) HAEVECKER. 6328

F. P. W. Winterringham, *Die Bestimmung des Rückstands-Äthylendichlorids in begasten Weizenprodukten*. (Vgl. C. 1945. II. 58.) Durch heiße Trockenbelüftung kann am Weizen adsorbiertes Äthylendichlorid (I) nicht vollständig wiedergewonnen werden. Die Unters. zeigten, daß die Haftung am Weizen eine physikal. ist ohne chem. Änderung des Begasungsmittels. Das durch Luftbesaugung nicht entfernbare I kann durch Erhitzen des Musters mit einer alkoh. Lsg. von C_2H_5ONa in einem zugeschmolzenen Rohr, nachfolgender Veraschung u. Extraktion der Gesamtchloride bestimmt werden. Voraussetzung ist eine sehr feine Vermahlung des Musters. In n. Mühlen geht hierbei ein großer Teil von I verloren. Vf. beschreibt eine luftdichte Mühle, in der das frei gewordene I wiedergewonnen u. bestimmt werden kann. (J. Soc. chem. Ind., Trans. and Commun. 63. 359—63. Dez. 1944. Slough, Pest Infestation Labor.) HAEVECKER. 6328

VIII. Metallurgie. Metallographie. Metallverarbeitung.

B. C. Blake, *Stahlerzeugung bei der Connors Steel Company*. Beschrieben wird die Ofenrüstung u. die Betriebspraxis des Elektroofenwerks CONNORS STEEL COMP. Als besondere Werkspraxis wird erwähnt, daß bei der Herst. eines Stahls mit 0,25 (%) C der Stahl mit einem derartigen C-Geh. abgestochen wird, daß die Rückkohlung in der Pfanne nicht mehr als 0,05% beträgt u. bei einem Stahl mit über 0,25 C die Rückkohlung in der Pfanne nicht mehr als 0,1 C ist. Der Abguß erfolgt bei 1600—1650°. (Electr. Furnace Steel Conf., Proc., Iron Steel Divis., Amer. Inst., Mining metallurg. Engr. 4. 110—11. 1946.) HOCHSTEIN. 6408

L. C. Tai, *Beziehung zwischen der Koerzitivkraft und dem Kohlenstoffgehalt von unlegierten Stählen*. Es wird die geradlinige Abhängigkeit der Koerzitivkraft vom Perlitgeh. unlegierter Stähle, die mit dem Koerzimeter bestimmte Abhängigkeit der Koerzitivkraft vom C-Geh. gehärteter Stähle u. die Beziehung der Koerzitivkraft zur Zugfestigkeit der Stähle auf Grund von Literaturangaben besprochen. — Schrifttumsangaben. (Nature [London] 154. 338—39. Sept. 1944. Szechuan, Sanchi, Ki-Kiang.) HOCHSTEIN. 6408

C. A. Zapffe, *Der Einfluß von Wasserstoff im Stahl*. Besprochen wird die Löslichkeitskurve von H_2 im Eisen in Abhängigkeit von Temp. u. Druck. Es wird gezeigt, daß die interdentrit. Porosität von Stahl auf den Einfl. von H_2 u. daß die Wrkg. auf das Freiwerden des H_2 mit abnehmender Temp. gemäß den Gleichgewichtsbestimmungen zurückzuführen ist. Auch die Blasen- u. Flockenbildg. wird auf die Ausscheidung von H_2 im Stahl zurückgeführt. Als Ursprungsquellen von H_2 im Stahl werden erörtert der H_2 selbst, Feuchtigkeit, die Bindemittel von Formsand u. NH_3 . Zur Entfernung von gelöstem H_2 aus Stahl wird das Durchspülen mit N_2 , Ar u. He vorgeschlagen. — Diskussion. (Proc. Conf., nat. Open Hearth Committee Steel Divis., Amer. Inst. Mining metallurg. Engr. 26. 240—62. 1943.) HOCHSTEIN. 6408

A. L. Ascik. *Der Verlauf der Wasserstoffentfernung aus flüssigem Stahl.* Zur Entfernung von H_2 aus dem Stahlbad in Elektroöfen kann auf verschiedenartige Weise O_2 eingeführt werden, selbst bei der Herst. hochlegierter Stähle. Die Gefahr einer Überoxydation ist in der Theorie größer als in der Praxis, da die Menge des eingeführten O_2 u. seine Wrkg. auf die Legierungselemente überraschend niedrig ist. Eine Badbewegung durch Einpressung eines neutralen Gases u. eine Entgasung des oxydierten Bades scheint noch wirkungsvoller zu sein. Das Einblasen von Luft ist infolge ihrer geeigneten Mischung von N_2 u. O_2 für die H_2 -Entfernung aus dem Stahlbad zweckmäßig. Die H_2 -Entfernung ist nach Auffassung des Vf. mehr vom O_2 -Geh. des fl. Bades als von der mechan. Wrkg. der durchperlenden Gasbläschen abhängig. Jedoch kann letztere eine enge Berührung dieser beiden Elemente begünstigen. (Electr. Furnace Steel Conf., Proc., Iron Steel Divis., Amer. Inst. Mining metallurg. Engr. 4, 143—45. 1946.) HOCHSTEIN. 6408

G. A. Lillieqvist. *Einfluß von Schwefel auf Stahlguß.* S bildet einen stark akt. Einschluß im Stahlguß. u. je höher der S-Geh. ist, desto größer ist die Anzahl der gebildeten Einschlüsse. Ohne Al-Zusatz beeinflusst S nicht wesentlich die Zähigkeit von Stahl. Wenn ein bestimmter, krit. Al-Betrag zugefügt wird, werden schädliche bandförmige Einschlüsse gebildet. Bei einem S-Geh. unter 0,025% wird die Zähigkeit durch solche Einschlüsse noch nicht stark beeinträchtigt, bei höheren S-Gehh. jedoch tritt ein starker Dehnungsabfall auf. Bei höheren Al-Zusätzen u. kristallinen Einschlüssen nimmt mit zunehmendem S-Geh. die Zähigkeit ab, jedoch nicht so stark wie bei den eutekt. Einschlüssen. Steigende S-Gehh. verringern unabhängig von der Art der Einschlüsse die Kerbschlagzähigkeit bei Raumtemperatur. Diese wird jedoch bei -4^0 bei Abwesenheit von Al bei höheren S-Gehh., wahrscheinlich infolge der feineren Korngrenze, verbessert. Bei noch niedrigeren Temp. wird die Schlagzähigkeit durch S nicht wesentlich beeinflusst. Zunehmende S-Gehh. scheinen den Widerstand gegen Kornwachstum sowohl bei als auch ohne Al-Zusätze zu erhöhen. Die Dünflüssigkeit von fl. Stahl wird durch S nicht stark beeinflusst. S verringert die Festigkeit u. Zähigkeit von Stahl bei Temp. von 1315^0 . Durch ungeeignete Einschlüsse, die durch S bedingt werden, wird die Gefahr der Rotbrüchigkeit erhöht. (Electr. Furnace Steel Conf., Proc., Iron Steel Divis., Amer. Inst. Mining metallurg. Engr. 4, 219—33. 1946.) HOCHSTEIN. 6408

Harold BeMent. *Im Triplex-Verfahren hergestellter entschwefelter Stahl.* Erörtert werden die verschied. Entschwefelungsverf. von Stahl im Elektroofen. Bei dem Triplexverf. wird die Beschickung im Kupolofen eingeschmolzen, dann in eine Gießpfanne abgegossen, von dieser gelangt der Stahl in einen Konverter, wo er auf 0,06 (%) C, 0,04 Mn u. 0,04 Si heruntergeblasen wird, nach abermaligem Abguß in eine Pfanne wird der Stahl in einen Elektroofen gebracht u. hier fertig gemacht. Während des ersten Aufenthalts des Stahles in der Gießpfanne wird eine Entschwefelung mit Sodaasche gemäß der Gleichung vorgenommen: $FeS + Na_2CO_3 + 2C = Na_2S + Fe + 3CO$. Der Kupolofenstahl muß so sauber wie irgendwie möglich sein, u. die Auskleidung der Gießpfanne muß so gewählt sein, daß sie dem Angriff der Sodaschlacke widerstehen kann. Für die Entschwefelung in der Pfanne ist wichtig, daß eine gute Berührung zwischen Stahl u. Sodaschlacke besteht u. eine genügend hohe Temp. u. genügend lange Zeit zur Verfügung steht. — Diskussion. (Electr. Furnace Steel Conf., Proc., Iron Steel Divis., Amer. Inst. Mining metallurg. Engr. 4, 241—45. 1946.) HOCHSTEIN. 6408

G. T. Motock. *Möglichkeiten der Verwendung von Spodumen für die Schwefelentfernung.* Nach Erörterung der metallurg. Grundlagen für eine Entschwefelung von Stahl in Elektroöfen, die mit saurer Schlacke arbeiten, wird festgestellt, daß das Li-Al-Silicat Spodumen (63,91 (%) SiO_2 , 28,42 Al_2O_3 , 6,78 Li_2O , 0,69 KOH, 0,46 Na_2O , 0,51 FeO, 0,13 MgO, 0,1 CaO) als Entschwefelungsmittel unter bestimmten Voraussetzungen dienen kann. Vf. zeigt, daß ein Anstieg der Dünflüssigkeit der Schlacke u. des Stahls bei Spodumenzusatz erfolgt. Hierbei beträgt die S-Entfernung aus dem Stahl ca. 55% vom S-Geh. in der ursprünglichen Beschickung, während eine S-Entfernung von etwa 45% vom ursprünglichen S in der Schlacke stattfindet. Es wird bei der S-Entfernung aus der Schlacke angenommen, daß Li im Spodumen flüchtige Sulfide bilden kann, welche in Ggw. von C bei den hohen Temp. im Lichtbogenofen als Gas aus dem Syst. entweichen. Das zur Schlacke zugesetzte Spodumen bildet eine ölig aussehende fl. Schlacke, welche lange Zeit fl. bleibt. Zusätze von Li-Salzen, die aus Spodumen hergestellt waren, zur Schlacke oder zum Stahl geben Wrkgg., die noch stärker sind. — Diskussion. (Electr. Furnace Steel Conf., Proc., Iron Steel Divis., Amer. Inst. Mining metallurg. Engr. 4, 245 bis 248. 1946. Metallurgy Corporation.) HOCHSTEIN. 6408

José Apraiz. *Nichtmetallische Einschlüsse in Stahl.* Vf. erörtert Natur, Wrkg. u. Nachw. der Einschlüsse von Sulfiden, Silicaten u. Oxyden (z. B. Al_2O_3) in Stählen. (Dyna [Bilbao] 19, 315—21. Juli 1944.) R. K. MÜLLER. 6408

J. H. Eisman, *Das Erschmelzen von nichtrostendem Stahl auf den Südwärken*. Beschrieben wird die Herst. von nichtrostendem Stahl in einem 3-Phasen-HERBOLT-Ofen. Es wurden verschied. Arten von Schrott mit 3—28 (%) Cr, 7—12 Ni u. unterschiedlichen Mengen an Mo, Ti, Zr, S, Se oder Nb benutzt. Eine typ. Beschickung für einen Stahl mit bis 0,12 C, 9 Ni u. 18 Cr besteht aus 120000 lbs. Cr-Ni-Schrott (18—8), 25000 lbs. n. Stahlschrott mit 0,1 C u. 3600 lbs. Nickeloxyd. Etwa 40000—60000 lbs. aus leichtem Stahlschrott müssen nach dem Einschmelzen der Beschickung noch nachgeladert werden. Es werden Betriebsangaben über das Einschmelzen, Oxydieren, die Cr-Red. aus der Schlacke, das Feinen u. Gießen gemacht. Die Cr-Red. aus der Schlacke erfolgt durch Ferrosilicium nach der Gleichung: $2 Cr_2O_3 + 3 Si \rightarrow 3 SiO_2 + 4 Cr$. Es muß Si in Überschuß zugesetzt werden, um diese Rk. möglichst vollständig verlaufen zu lassen. Während zweier Monate betrug im Mittel die Cr-Rückgewinnung aus dem Schrott für einen Stahl mit 0,12 C ca. 88,9% u. für einen Stahl mit 0,08 u. 0,07 C ca. 79,6%. — Diskussion. (Electr. Furnace Steel Conf., Proc., Iron Steel Divis., Amer. Inst. Mining metallurg. Engr. 4. 123 bis 129. 1946.) HOCHSTEIN. 6410

W. P. Sykes, *Der Ar'-Bereich bei einigen Eisen-Kobalt-Wolfram-Legierungen*. (Vgl. C. 1938. II. 159.) Durch metallogr. Unters. u. Härtemessungen wurde der Härtungsbereich einer Legierung aus 53 (%) Fe, 30 Co u. 17 W zwischen 525 u. 350° ermittelt. Durch Co-Zulage bis zu 4% wird die obere Grenze auf 250° herabgedrückt, die untere scheint unter der Temp. der fl. Luft zu liegen. (Trans. Amer. Soc. Metals 31. 284—303. Jan./Dez. 1943.) KREITZ. 6410

W. P. Sykes, *Die Ar'-Reaktion in einigen Eisen-Kobalt-Wolfram-Legierungen mit Legierungen mit und ohne Chromzusatz*. Das Verh. von Cr-haltigen Legierungen deutet an, daß dieses Element das Dreiphasenfeld ($\alpha + \gamma + \epsilon$) zu tieferen Temp. verschiebt, als dies im Zustandsschaubild von tern. Fe-Co-W-Legierungen angegeben ist. Dies kann das Versagen dieser Legierung bei 900° erklären. Eine zweite durch den Cr-Zusatz hervorgerufene Veränderung wird durch die erhebliche Stabilität der festen Lsg. bei 600° nachgewiesen. Bei dieser Temp. wird kein Anzeichen einer Zers. in einem Zeitraum von 100 Std. beobachtet. (Trans. Amer. Soc. Metals 34. 415—24. 1945. Cleveland, General Electric Co.) HOCHSTEIN. 6410

—, *Mangan-Vanadin-Stahl für Lokomotivkessel- und Feuerbüchsebleche*. Mn-V-Stahl ASTM A 225 verbinden gute Festigkeitswerte mit guter Verarbeitbarkeit u. Schweißbarkeit. Die auch bei Temp. bis $-50^{\circ} F$ ($-45^{\circ} C$) gute Kerbzähigkeit wird durch Kaltverformung u. Alterung nicht verschlechtert. Der Stahl neigt nicht zu Laugensprödigkeit. (Vancoram Rev. 4. Nr. 2. 11—12. Frühjahr 1945.) KREITZ. 6410

Georges Dellbart und Rubin Potaszkin, *Beitrag zur Untersuchung der Stähle mit durch gestuftes Abschrecken erhaltenem Zwischenstufengefüge*. Stahl mit 0,31 (%) C, 0,26 Si, 0,46 Mn, 2,1 Cr, 0,48 Mo u. 0,26 Ni wird nach Abschreckung in Bädern von 200—750° sowie nach üblicher Ölabschreckung u. nachfolgendem Anlassen auf Gefügeausbildg., Zugfestigkeit, Elastizitätsmodul, Bruchdehnung, Einschnürung u. Kerbschlagzähigkeit untersucht, u. die Gefüge werden durch mkr. Aufnahmen wiedergegeben. Für die Erzeugung höchster Festigkeitseig. erwies sich die Abschreckung in einem Bad von 500—525° am günstigsten. (Rev. Metallurgie 43. 84—94. März/April 1946.) HOCHSTEIN. 6410

—, *Titan in austenitischen, nichtrostenden Stählen*. Zur Abbindung des C-Geh. u. zur Verhinderung von Kornzerfall wird Ti im Verhältnis Ti:C = 4—5:1 oder auch 6—7:1 zugesetzt. Die mit Ti stabilisierten Austenitstähle werden vor Gebrauch bei 1560 bis 1650° F (850—900° C) angelassen. Durch Zugabe darüber hinausgehender Mengen Ti (z. B. 0,07 (%) C, 18 Cr, 8 Ni, 0,7 Ti u. 0,2 Al) erhält man aushärtbare Stähle mit Festigkeitswerten bis ca. 200000 lbs./sq. in. (= 141 kg/mm²). (Vancoram Rev. 4. Nr. 4. 16. 18. Winter 1945/46.) KREITZ. 6410

L. Northcott, *Der Einfluß des Makrogefüges auf die Seigerung*. An verschied. Legierungen wurden unter möglichst gleichen Erstarrungsbedingungen der Einfl. der Makrostruktur u. Seigerungserscheinungen untersucht. Außer den bin. Cu-Zn-, Cu-Sn- u. Cu-Al-Liegierungen wurden zwei unter Kontraktion schm. Bi-reiche Sn- u. Sb-Liegierungen gewählt. Die untersuchten Cu-Zn-Liegierungen zeigten nur eine geringe Neigung zu Seigerungen bis auf die Zn-reicheren, bei denen die α -Phase auftritt. Bei den Cu-Sn-Liegierungen trat eine umgekehrte Seigerung auf, bei den Cu-reichen Cu-Al-Liegierungen hingegen in geringem Ausmaß eine n. Seigerung. Letzteres trifft auch für die beiden Bi-Liegierungen zu. Die Unterschiede in der Zus. der Proben werden in Zusammenhang mit den verschied. Kristalltypen gebracht. Die Ergebnisse der Arbeit ließen sich durch andere Seigerungstheorien nicht ausreichend überprüfen. (J. Inst. Metals 72. 31—50. Jan. 1946. Armament Res. Dep.) GOY. 6420

Max Barthel, *Reduktion der gerösteten Blende im Muffelofen. Thermodynamischer Gesichtspunkt des Problems.* Es wird angenommen, daß bei der Red. von ZnO die Rk. zwischen ZnO u. CO stattfindet. Der Gleichgewichtszustand folgt der Phasenregel. Beim NEW JERSEY ZINC Co.-Verf. ist die Sauerstoffmenge abhängig von der Zn-Menge (pseudo-monovariantes System). Das ist ein Sonderfall des allg. (bivarianten) Syst., das Zn, C u. O in beliebiger Zus. enthält. Dieses Syst. ist techn. im Muffelofen realisiert. Wegen seines großen Durchmessers u. der Art der Zus. der Beschickung arbeitet der Ofen nahezu adiabatisch. Für die Reaktionstemp. errechnet Vf. den Wert 825°C bei einem optimalen Geh. des Zn in der Gasphase von 47,6%. Aus reaktionskinet. Überlegungen wird geschlossen, daß man bei der Kondensation des Zn-Dampfes den Temperaturbereich zwischen 825 u. 555°C möglichst schnell überspringen muß, um die Reoxydation des Zn zu vermeiden. Unterhalb 550°C ist die Geschwindigkeit der Rk. $\text{Zn} + \text{CO}_2 \rightarrow \text{ZnO} + \text{CO}$ sehr gering. (Rev. techn. luxembourg. 38. 8—12. April/Juni 1946.) SCHÖTTLER. 6426

—, *Die charakteristischen Neusilber-Legierungen und ihre Verwendung.* Allg. Überblick. (Rev. du Nickel 12. 3—8. Juli/Aug./Sept. 1946. Comité Technique du C. I. N.)

KÖHN. 6432

W. T. Pell-Walpole, *Der Einfluß des Zinn-Gehaltes auf die Eigenschaften entgaster im Kokillen vergossener Zinn-Bronze.* Dichte, mechan. Eigg., Walz- u. Anlaßeigg. von Bronzen mit Sn-Gehh. von 2—14% Sn, die durch P desoxydiert u. zu kleinen Barren langsam vergossen wurden, werden untersucht. Die Dichtekurve für gegossene Legierungen in Abhängigkeit von der Zus. weisen ein flaches Minimum bei 6% Sn auf. Es wurde eine schnelle Zunahme der Zugfestigkeit der Gußlegierungen bis 10% Sn-Geh. festgestellt, die dann langsamer ansteigend bei 14% Sn-Geh. einen Wert von 26,5 tons/sq.in. (41 kg/pro mm²) erreicht. Die Dehnung der Gußlegierungen nimmt mit steigendem Sn-Geh. ab bis zu einem Minimum von 2% bei 14% Sn. Anlassen zur Beseitigung der δ -Phase hat ein leichtes Abfallen der Dichte bei allen Legierungen zur Folge u. einen leichten Abfall der Zugfestigkeit bei Legierungen unter 10% Sn-Geh., während ein Anstieg bei höheren Sn-Gehh. bis zu einem Maximum von 29 tons/sq.in. (45 kg/mm²) beobachtet wurde. Größte Dehnungen von 70—80% treten bei Sn-Gehh. von 0—12% auf. Ribbltdgg. wurden beim Walzen bis zu Abnahmen von 80% nicht festgestellt. Bis zu 8% Sn enthaltende Proben konnten im Gußzustand gewalzt werden, während die mit höheren Sn-Gehh. zur Beseitigung der δ -Phase vorher angelassen werden mußten. Die Kaltverfestigungsfähigkeit der Bronzen nimmt bis zu einem Sn-Geh. von 8% zu, um dann bis zu 14% Sn-Geh. gleich zu bleiben. Die Entfestigungstemp. liegt für gewalzte Proben bei 300 — 350°C bei allen Zusammensetzungen. Beim Anlassen bis zu 650° wurde ein stetiger Abfall der Härte u. Festigkeit sowie eine Zunahme der Dehnung als vermutliche Ursache der Korngröße festgestellt. Höchstwerte der Härte u. Zugfestigkeit wurden bei 14% Sn-Geh., Höchstwerte der Dehnung bei 10% Sn beobachtet. (J. Inst. Metals 72. 19—30. Jan. 1946. Birmingham. Univ.)

Gox. 6432

Olive S. Edwards und H. Lipson, *Eine Studie über die Umwandlung des Kobalts mit Hilfe von Röntgenstrahlen.* Bei hohen Temp. wurden Röntgenstrukturunters. durchgeführt, die zur Ermittlung der Umwandlungstemp. des Co im festen Zustand Aufschluß geben sollten. Darüber hinaus sollte die durch Röntgenstrahlen festgestellte Koexistenz der beiden im festen Zustand des Co auftretenden Phasen — kub. u. hexagonal — in den Proben geprüft werden. Photograph. Unters. haben ergeben, daß über 500°C die kub. Gitterform stabil ist. Bei Abkühlung der Proben bleibt diese Form bis zu 300°C erhalten. Gleichzeitig beginnt bei dieser Temp. sich ein Teil des Gefüges in die hexagonale Form umzuwandeln. Die Umwandlung ist unabhängig von der Zeit. Bei fallender Temp. steigt der hexagonale Gefügeanteil u. erreicht mit Raumtemp. etwa 50°C . Bei steigender Temp. tritt bis kurz unterhalb 500°C keine Gefügeumwandlung ein. Erst bei Erreichung dieser Temp. geht eine schnelle Umwandlung in die kub. Gitterform vor sich. Stabproben verhalten sich anders. Die Umwandlung bei der Abkühlung beginnt schon bei höheren Temp. (ca. 400°C) u. ist bei 300°C fast beendet; beim Anlassen jedoch beginnt die Rückbldg. zur kub. Gitterform ebenfalls bei 500°C . Es wird vermutet, daß die freie Energie der verschied. Formen des Co bei Temp. kurz unterhalb 500° fast gleich ist, so daß die zum Gleichgewicht führenden Faktoren nicht in der Differenz der freien Energie zu suchen sind. Als einer dieser Faktoren wird ein Ansteigen der Oberflächenenergie angegeben, auf die auch die verhältnismäßig leichte Umwandlung größerer Kristalle zurückgeführt wird. (J. Inst. Metals 69. 177—88. April 1943. Cambridge, Cavendish Labor.)

Gox. 6434

G. R. Rigby, G. H. B. Lovell und A. T. Green, *Untersuchung von Chromerzen. I. Mitt. Der Einfluß reduzierender Gase auf Chromerze.* Die Unters. beziehen sich im wesentlichen auf die Volumenzunahme u. das Zerbröckeln gewisser Chromerzen beim Erhitzen

in reduzierender Atmosphäre. Es wurde gefunden, daß Roherze unter reduzierenden Bedingungen nicht verändert werden, daß aber gewisse gebrannte Erze eine Volumenzunahme unter Zerbröckeln zeigen. Es wird ein Verf. zur Best. der FeO- u. Fe₂O₃-Gehh. von Chromerzen beschrieben. Durch diese Meth. wird gezeigt, daß beim Brennen von Chromerzen FeO-haltige Spinelle in fester Lsg. zu Sesquioxiden (R₂O₃) oxydiert werden. Werden nun diese oxydierten Chromerze reduzierenden Gasen ausgesetzt, so findet eine Red. zu Spinell unter Volumenzunahme statt. Diese Neigung der gebrannten Chromerze, sich in reduzierender Atmosphäre auszudehnen, hängt im wesentlichen von der Konst. der Chromitkörner sowie von der Natur u. der Menge der Gangart ab. Bei serpentinhaltiger Gangart wird Fe₂O₃ in den Chromitkörnern durch MgO ersetzt. Das absorbierte MgO stellt das Spinellgleichgewicht der Chromitkörner wieder her unter Bldg. von MgO · Fe₂O₃. Diese Rk. stabilisiert das Prod. gegen reduzierende Gase. — Schrifttumsübersicht. (Iron Steel Inst., spec. Rep. Nr. 32. 43—80. 1946.)

HANS HOFFMANN. 6436

G. R. Rigby, G. H. B. Lovell und A. T. Green, Untersuchung von Chromerzen. 2. Mitt. Der Einfluß der Konstitution der Chromitkörner hinsichtlich ihrer Beeinflussung durch reduzierende Gase. (1. vgl. vorst. Ref.) Mehrere synthet. Prodd., welche die Spinelle MgO · Al₂O₃, MgO · Cr₂O₃, MgO · Fe₂O₃ u. die festen Lsgg. Fe₂O₃ · 2 Al₂O₃ u. Fe₂O₃ · 2 Cr₂O₃ enthalten, werden hergestellt u. der Einw. von H₂ bei Temp. zwischen 650 u. 1050° unterworfen. Der Reduktionsgrad wurde durch Messen des Gewichtsverlustes bestimmt u. der Längenzuwachs untersucht, wobei festgestellt wurde, daß letzterer nicht parallel mit dem Reduktionsgrad verläuft. Bei konstantem Fe₂O₃-Geh. wird die Volumenvergrößerung durch hohen Cr₂O₃-Geh. u. die Red. durch hohen Al₂O₃-Geh. begünstigt. Die an gebrannten Chromerzen gewonnenen Ergebnisse wurden unter Berücksichtigung der Erkenntnisse, die aus dem Verh. dieser synthet. Prodd. gewonnen wurden, überprüft. — Schrifttumsübersicht. (Iron Steel Inst., spec. Rep. Nr. 32. 81—92. 1946.)

HANS HOFFMANN. 6436

G. R. Rigby, G. H. B. Lovell und A. T. Green, Untersuchung von Chromerzen. 3. Mitt. Die Eigenschaften der Spinelle Chromit und Hercynit. (2. vgl. vorst. Ref.) Die Spinelle Chromit FeO · Cr₂O₃ u. Hercynit FeO · Al₂O₃ wurden hergestellt u. ihre Eigg. untersucht. Die Werte ihrer reversiblen therm. Ausdehnungen u. ihrer dichten sowie diejenigen ihrer Oxydationsprodd. Fe₂O₃, 2 Cr₂O₃ u. Fe₂O₃, 2 Al₂O₃ wurden bestimmt. Auch wurde der Einfl. von H₂ u. O₂ auf Chromit, Hercynit u. deren Oxydationsprodd. untersucht. — Schrifttumsübersicht. (Iron Steel Inst., spec. Rep. Nr. 32. 93—100. 1946.)

HANS HOFFMANN. 6436

G. R. Rigby, G. H. B. Lovell und A. T. Green, Untersuchung von Chromerzen. 4. Mitt. Der Einfluß von Eisenoxiden auf Spinelle und Chromerzeugnisse. (3. vgl. vorst. Ref.) Der Einfl. von Eisenoxiden auf synthet. Spinelle, MgO u. aus Chromerz hergestellte Proben wurde im Hinblick auf das durch die Ausdehnung verursachte Zerbröckeln von chromerzhaltigen feuerfesten Stoffen beim Angriff eisenhaltiger Schlacken untersucht. Es wurden folgende Verss. ausgeführt: Mischungen aus Spinellen u. verwandten Prodd. wurden unter Zusatz von Fe₂O₃ an der Luft auf Temp. bis 1600° erhitzt; metall. Fe wurde an der Luft mit diesen Stoffen bei 1400° erhitzt; Eisenoxyde wurden in N₂ auf verschied. Proben geschmolzen, desgl. Magnetit in N₂ bei 1600° sowie Mischungen aus Magnetit u. Eisenoxiden bei 1400°; Mischungen aus Magnetit u. den in Frage kommenden feuerfesten Stoffen wurden in Zylindern in N₂ auf 1400° erhitzt; ferner wurden zuvor auf 1200—1500° erhitzte Mischungen aus Eisenoxiden u. den feuerfesten Stoffen in H₂ bei Temp. zwischen 450 u. 1050° gebrannt. Die Versuchsergebnisse wurden besprochen. — Schrifttumsübersicht. (Iron Steel Inst., spec. Rep. Nr. 32. 101—51. 1946.)

HANS HOFFMANN. 6436

G. R. Rigby, G. H. B. Lovell und A. T. Green, Untersuchung von Chromerzen. 5. Mitt. Die Volumenänderungen von binären Spinellmischungen beim Erhitzen auf Temperaturen zwischen 800 und 1400°. (4. vgl. vorst. Ref.) Die Volumenänderungen werden im Hinblick auf das hierdurch bewirkte Zerbröckeln dieser feuerfesten Stoffe untersucht. Es wurde festgestellt, daß im allg. Cr- u. Al-Spinelle mit Ferriten u. gelegentlich auch mit Titanaten u. Stannaten Zerfallserscheinungen zeigen, nicht dagegen Chromite mit Al-Spinellen. Es wird eine Theorie entwickelt, die durch röntgenograph. Unterss. gestützt wird. — Schrifttumsübersicht. (Iron Steel Inst., spec. Rep. Nr. 32. 153—74. 1946.)

HANS HOFFMANN. 6436

James W. Poynter, Die Eigenschaften von in einem induktiv beheizten Tiegelofen geschmolzenen Aluminium-Legierungen. Bestimmt werden die physikal. Eigg. von gegossenen u. wärmebehandelten Stangenproben aus nachfolgenden genormten Al-Legierungen: 1. 77,06 (%) Al, 4,4 Cu, 0,75 Si, 0,45 Fe, 0,18 Ti; 2. 77,88 Al, 5,19 Si, 1,42 Cu, 0,55 Mg, 0,5 Fe, 0,16 Ti u. 3. 77,3 Al, 6,67 Si, 0,37 Mg, 0,43 Fe, 0,03 Cu, 0,19 Ti. Die

Legierungen waren in Ton-Graphittiegeln geschmolzen, die induktiv durch Hochfrequenzströme erhitzt wurden. Eine Behandlung der Schmelzen mit Flußmitteln wurde nicht vorgenommen. Alle Festigkeitswerte lagen über den geforderten Mindestwerten. Diese Eig. u. die Zuss. der Legierungen blieben im wesentlichen durch ein siebenmaliges Einschmelzen mit jedesmal nachfolgendem Gießen unverändert. Die Ergebnisse wurden mit den Festigkeitswerten von in n. Gießpraxis hergestellten Al-Legierungen, die mit Chlorgas behandelt waren, verglichen u. dabei kein wesentlicher Unterschied in den Festigkeitseigg., in der Fehlerfreiheit u. im mkr. Gefüge festgestellt. So können im Induktionsofen bei Mangel an Chlorgas Gußstücke von guter Qualität u. Festigkeit erzeugt werden. — Diskussion. (Trans. Amer. Soc. Metals 35. 184—94. 1945. Dayton, Army Air Forces, Materials Labor.) HOCHSTEIN. 6442

A. R. E. Singer und S. A. Cottrell, *Die Eigenschaften von Aluminium-Silicium-Legierungen bei Temperaturen im Gebiete der Soliduslinie*. Es wurde die Zugfestigkeit von Al-Si-Legierungen bei Temp. im Gebiete der Soliduslinie untersucht, um Informationen über den Vorgang der Warmbrüchigkeit zu erhalten. Die Zugfestigkeiten der Legierungen mit Si-Gehh. bis zu 12% zeigen eine stufenweise Abnahme bei Anstieg der Temp. über 400° bis zu Endwerten bei der Solidustemperatur. Die Steilheit der Kurven wächst mit zunehmendem Si-Geh., jedoch bleiben bis zur Solidustemp. die Dehnung u. Einschnürung aller Legierungen hoch. Bei der Solidustemp. nehmen Dehnung u. Einschnürung bis auf 0 ab, u. die Festigkeit fällt schnell auf einen sehr niedrigen Wert. Die Legierungen behalten diese geringe Festigkeit oder Kohärenz bis zu einer Temp., die zwischen der Solidus- u. Liquiduslinie liegt. Das Temperaturgebiet oberhalb der Soliduslinie, in welchem die Legierungen kohärent sind, ist von ihrer chem. Zus. abhängig, u. unter Bedingungen nahe dem Gleichgewicht nimmt es bis zu einem Maximum bei ca. 1,8% Si zu, um dann mit höheren Si-Gehh. auf einen kleinen Wert abzunehmen. Durch mkr. Unters. war es möglich, die Festigkeitseigg. bei Temp. im Solidusgebiet mit dem Al Si-Gleichgewichtsdiagramm zu verbinden. Die Ausdehnung des Temperaturgebietes oberhalb der Soliduslinie, über der die Legierungen einen Endfestigkeitswert, jedoch keine Zähigkeit mehr besitzen, scheint einer der Hauptfaktoren zur Best. ihrer Warmbrüchigkeitswerte zu sein. — Diskussion. (J. Inst. Metals 73. 33—54. Sept. 1946. 726—38. Aug. 1947. Birmingham, Univ.) HOCHSTEIN. 6442

K. Little, G. V. Raynor und W. Hume-Rothery, *Eine neue aluminiumreiche Phase in Aluminium-Mangan-Legierungen*. Kokillengüsse von Al-Mn-Legierungen mit geringen Mn-Gehh. wurden aus sehr reinen Metallen hergestellt u. bei verschied. Temp. geglüht. Beim Glühen bei u. über 600° waren die erhaltenen 2-Phasenlegierungen vom ($\alpha + \text{MnAl}_6$)-Typ in Übereinstimmung mit dem anerkannten Gleichgewichtsdiagramm. Gußstücke, die bei niedrigeren Temp. geglüht wurden, zeigen dreiphasige Gefüge. Diese Phasen waren α , MnAl_6 u. eine neue, als „G“ bezeichnete Phase. Eine Röntgenunters. wies nach, daß die „G“-Phase das gleiche Gefüge wie die tern. „G“-Phase im Syst. Al-Cr-Mn besitzt. Beim Glühen dieser Dreiphasenlegierungen bei hohen Temp. verschwindet die „G“-Phase, u. es wurden Legierungen des ($\alpha + \text{MnAl}_6$)-Typs erhalten. Dies beweist, daß die „G“-Phase bei höheren Temp. nicht beständig ist. Bei niedrigeren Temp. bleiben die Dreiphasenlegierungen auch nach langen Glühperioden erhalten. Es ist wahrscheinlich, daß „G“ ein metastabiler Bestandteil des reinen bin. Al-Mn-Syst. ist. — Diskussion. (J. Inst. Metals 73. 83—90. Okt. 1946. 747—49. Aug. 1947. Oxford, Inorg. Chem. Labor. u. Royal Soc. Warren Res. Fellow.) HOCHSTEIN. 6442

George Sachs, George Espey und G. B. Kasik, *Verformung verschiedener Aluminium-Legierungen durch Warmwalzen*. Untersucht wurden zum Teil plattierte u. bei Raumtemp. bzw. künstlich gealterte Al-Legierungen: mit 4,5 (%) Cu, 0,6 Mn u. 1,5 Mg, mit 4,5 Cu, 1,0 Si, 0,8 Mn u. 0,4 Mg, mit Zn, Mg u. Cu u. mit 0,25 Cu, 0,6 Si, 1,0 Mg u. 0,25 Cr. Aus 1 mm dicken Blechen wurden 1 cm breite Streifen auf Temp. bis 230° erhitzt u. mit 25 m/Min. Geschwindigkeit bei Temp. bis 130° zu U-Profil mit Biegeradien von 0,8 bis 3,8 \times Blechdicke warmgewalzt. Zunehmende Verformungstemp. (I) ergaben bei einigen Legierungen eine merkliche Verbesserung der Verformbarkeit. Künstlich gealterte Legierungen gestatten bei zunehmender I eine leichte Verringerung der Biegeradien; bei Raumtemp. gealterte Legierungen sind durch erhöhte I prakt. unbeeinflusst. Die Ergebnisse zeigen, daß man für künstlich gealterte Legierungen I ermitteln kann, die kleinere Biegeradien ohne Beeinträchtigung der Metalleigg. gestatten. Für die meisten Legierungen ist jedoch wichtig, daß diese nicht über die Temp. erhitzt werden, bei denen dann das Verformen erfolgt, u. daß sie der I nicht längere Zeit ausgesetzt werden. (Trans. Amer. Soc. Metals 37. 449—67. 1946. Cleveland, Case School of Applied Sci.) PAHL. 6442

L. W. Davis, *Schmiedestücke aus Aluminium-Legierungen*. Allg. Überblick über die Auswahl der Werkstoffe u. die Gestaltung von Gesenken u. Pressen. (Metal Ind. [London] 65. 389—91. 22/12. 1944.) HABEL. 6442

L. W. Davis, *Schmiedematerialien und Konstruktionen aus Aluminium-Legierungen*. Es werden die für Schmiedestücke geeigneten Al-Legierungen aufgezählt u. die Vorteile einer jeden erörtert. Ein Verf. der Best. der relativen Schmiedbarkeit, welche die Bewertung neuer Schmiedewerkstoffe u. einen genauen Vgl. mit anderen Legierungen gestattet, wird beschrieben. Eine neue Schmiedevorr., bes. eine hydraul. Schmiedepresse u. a. Schmiedeausrüstungen für die Verarbeitung von Al-Legierungen werden beschrieben. Die Notwendigkeit zur Überwachung von Fließfiguren u. Verf. zur Verbesserung dieser Überwachung durch Mittel der Schmiedetechnik u. Matrizenausbdg. werden gezeigt. Allg. Regeln für die Konstruktion von Al-Schmiedestücken einschließlich Druckwinkel, Lage der Schmiedestückebene u. der Trennfuge, Größe von Hohlkehlen u. Zugaben für Schwindung werden angegeben u. der Einfl. einer zweckmäßigen u. unzweckmäßigen Konstruktion wird an typ. Schmiedestücken nachgewiesen. — Diskussion. (Trans. Amer. Soc. Metals 35. 156—83. Cleveland, Ohio, Aluminium Co. of America.)

HOCHSTEIN. 6442

M. Zeicher, *Grundlagen und Zukunftsmöglichkeiten der Pulvermetallurgie*. (Rev. univ. Mines, Metallurg., Trav. publ., Sci. Arts appl. Ind. [9] 2. (89). 234—243. 1946.)

FAHLENBRACH. 6474

Robert Girschig, *Pulvermetallurgie*. Es werden die physikal. Grundlagen der Sinterung von Metallpulvern behandelt. Mit zunehmendem Druck steigt die Dichtigkeit; mit zunehmender Sintertemp. steigen die Dichtigkeit u. Korngröße; mit zunehmender Sinterdauer steigen Dichtigkeit u. Härte. Die Verwendungsmöglichkeiten gesinterter Teile u. die Fortschritte in der Herst. von Metallpulvern werden aufgezeigt. Die Bedeutung selbstschmierender Lager aus gesinterten Eisenpulvern wird herausgestellt; mittels besonderer Prüfrichtungen wurde bei zunehmender Arbeitsgeschwindigkeit eine sinkende Belastung gegenüber Massivlagern festgestellt. Durch Mischen verschied. Metallpulver können bessere Festigkeitseigg. erzielt werden. (Rev. Metallurgi 42. 178—86. 218—29. Juni/Juli 1945.)

BAEDEKER. 6474

—, *Pulver aus rosticherem Stahl*. Es werden Angaben gemacht über ein von der CHARLES HARDY, INC., New York, hergestelltes körniges oder schuppiges Pulver für Gegenstände, die die Eigg. des rostischen Stahles mit den Vorzügen der pulvermetallurg. Herst. vereinigen sollen, für säure- u. rostfeste Oberflächendeckschichten u. für Metallspritzwecke. Das Pulver besteht aus 18—8-Stahl, wird für pulvermetallurg. Zwecke mit 30—50 tons/sq.in. (47—79 kg/mm²) verpreßt u. 1 Std. bei 2400° F (1315° C) in trockenem H₂ gesintert; die Zugfestigkeiten in Abhängigkeit vom Preßdruck betragen 26400 bis 54200 lbs./sq.in. (18—38 kg/mm²) u. die Dehnungen 12—22%. (Iron Age 158. Nr. 12. 138—39. 19/9. 1946.)

KLEIN. 6474

Erich Lüder, *Das Hartlöten von Schwermetallen*. Überblick über die Lötverf. (mit dem Brenner, im Feuer, im Ofen, Tauchlöten, durch elektr. Widerstandserhitzung), die Lote, Flußmittel, physikal. Eigg. von Hartlötungen u. das Hartlöten verschied. Werkstoffe. (Feinmech. u. Präzis. 52. 41—45. Jan./März 1944. Zepernick/Niederbarnim.)

HABEL. 6504

C. C. Hermann, *Das Schweißen von nichtrostendem Stahl*. 1. Mitt. Winke für das Schweißen der nichtrostenden Cr-Ni-Stahlsorten 18/8 u. 25/12. Für 25/12-Stähle werden genannt die Werkmarken *Enduro*, *NCN*, *Uniloy Special 2411*, *U.S.S. 2512*, *Rezistal 3*, *Midvaloy 25/10* u. *Empire 24—12*. (Materials and Methods 23. 713—16. März 1946.)

KREITZ. 6506

A. Matting und **A. Müller-Busse**, *Kerbschlagzähigkeit von Leichtmetall-Schweißerbindungen*. An Wasserstoff-Sauerstoff-Schweißungen halbharter Probeplatten aus Al 99,5 (Baustoff mit 0,10 (%) Si, 0,11 Fe, Rest Al; Zusatzstoff mit 0,13 Si, 0,27 Fe, Rest Al), Al-Mg 5 (Baustoff mit 0,50 Mn, 4,35 Mg, 0,25 Si, 0,30 Fe, Rest Al; Zusatzstoff mit 0,34 Mn, 5,15 Mg, 0,20 Si, 0,30 Fe, Rest Al) u. Al-Mg-Mn (Baustoff mit 0,91 Mn, 2,03 Mg, 0,25 Si, 0,41 Fe, Rest Al; Zusatzstoff mit 1,25 Mn, 1,85 Mg, 0,20 Si, 0,40 Fe, Rest Al) wurden Kerbschlagvers. durchgeführt, die bzgl. Probenform, Prüftemp. u. Vorbehandlung abgewandelt wurden. Ein Vgl. der geprüften Werkstoffe ergab die eindeutige Überlegenheit von Al 99,5 gegenüber den beiden Legierungen. Rein-Al hat nicht nur die absol. höchsten Kerbschlagzähigkeitswerte, sondern weist auch den kleinsten Zähigkeitsabfall der Schweißverb. gegenüber dem Baustoff auf. Von den untersuchten Legierungen verhält sich Al-Mg-Mn günstiger als Al-Mg 5. Die Ergebnisse lassen erkennen, daß die in den neuesten Richtlinien für die Schweißer- u. Arbeitsprüfung geforderte Mindest-Kerbschlagzähigkeit von 5 mkg/cm² zu hoch ist. Für den vorliegenden Werkstoff des Ausgangszustandes „halbhart“ können höchstens 3,5 mkg/cm² gefordert werden. (Z. Ver. dtsh. Ing. 89. 75—78. 17/2. 1945. Hannover.)

HABEL. 6506

G. Fiek und N. Ludwig, *Gas-Schmelzschweißung von Zink und Zinklegierungen*. Geschweißt wurde Feinznink, Walzznink u. Zn-Li (0,01% Li) mit Feinzninkdraht u. Schweißpulver, Zn-Cu 1 u. Zn-Cu 4 mit Drähten gleicher Legierung u. Schweißpaste als Flußmittel. Die Verss. wurden nach 10-tägiger Lagerung in trockener Luft bzw. Wasserdampf von 95° durchgeführt. Ein brauchbares Verf. zur Best. der Verformungsfähigkeit der Schweißnähte wurde nicht gefunden. Die Zugfestigkeit der Schweißung nimmt bei Lagerung in Wasserdampf bei Feinznink um 25%, Walzznink um 17%, bei Zn-Li um 8% u. bei Zn-Cu 4 um 35% ab. Verss. über den Angriff auf Feinznink durch 9 Flußmittel ergaben, daß bei Verwendung von Iga, Firinit u. Schweißpaste Schweißmittelreste sorgfältig entfernt werden müssen. (Z. Ver. dtsch. Ing. 89. 78—81. 17/2. 1945.)

G. RICHTER. 6506

XIa. Farben. Anstriche. Lacke. Naturharze.

J. F. H. Van Eijnsbergen, *Neuerungen auf dem Gebiete der Grundstoffe für die Farben-, Lack- und Firnisindustrie*. Neue Bindemittel, Pigmente, Weichmacher u. Lösungsmittel. (Chem. Technik 1. 17—19. 29/9. 1945.) SCHEIFFELE. 7096

J. D. Brandner, R. H. Hunter, M. D. Brewster und R. E. Bonner, *Trocknende Öle aus Sorbit und Leinölfettsäuren*. Gute trocknende Öle können durch Veresterung ihrer Fettsäuren, z. B. Leinölfettsäuren (I), mit höheren, mehr als dreiwertigen Alkoholen (II) erhalten werden. An II sind bekannt geworden: Pentaerythrit, Mannit, Sorbit (III) u. Glycerin. Die Esterbildg. mit Hexiten ist von den Reaktionsbedingungen wegen der Neigung zur Anhydridbildg. stärker abhängig als bei den fünf- u. geringwertigen Alkoholen. Die Veresterung von III mit I wurde in geeigneter App. bei Temp. von 180—250° im CO₂-Strom vorgenommen. Das Fortschreiten der Rk. wurde an kleinen Proben durch Best. der SZ. festgestellt u. ist im wesentlichen eine Gerade mit einer langsamer verlaufenden Anfangsrk., bedingt durch die gegenseitige Nichtmischbarkeit von I u. III u. einer von der Geraden abweichenden Endrk., wahrscheinlich hervorgerufen durch den ster. Effekt verschied. I-Gruppen, die die Veresterung der restlichen OH-Gruppen verhindern. Steigt die Temp. von 180 auf 200°, so findet etwa eine Verdoppelung der Reaktionsgeschwindigkeit statt. Eine Steigerung tritt auch ein bei Vergrößerung des Quotienten III/I. Beschleunigend wirken ferner Acetate, Carbonate, Oxyde u. Hydroxyde von Ca u. Ba. Bei völliger Veresterung bei 200° kommen je nach der angewandten Menge I auf 1 Mol. III 3,5—4,5 Moll. I. Im allg. steigt der Grad der Veresterung mit sinkender Reaktionstemp., wobei sich aber die Reaktionszeit verlängert. Eine höhere SZ. bei einem größeren Verhältnis III/I beruht auf der Anwesenheit nicht veresteter I. Ausbeute (vor Entfernung des I-Überschusses) beträgt etwa 90%, prakt. unabhängig vom Quotienten III/I, wenig abhängig von der Temp. u. der Durchflußgeschwindigkeit der CO₂. Die Eignungsprüfung erfolgte durch Herst. von Firnissen aus 10% Phenolharz, 40% trockenem Öl, 25% Lackbenzin u. 25% Naphtha unter Zugabe von Siccativen aus Naphthenaten von 0,75% Pb, 0,20% Mn u. 0,075% Co 24 Std. vor dem Ausgießen auf Glasplatten. Die entstandenen Filme wurden auf Trocknungsdauer, Härte u. Alkalibeständigkeit geprüft. Mit steigender Veresterung steigen Härte, Trocknungsgeschwindigkeit u. Alkalibeständigkeit des Films an. Beim Vgl. von III mit Mannit, Pentaerythrit u. Glycerin u. raffiniertem Leinöl allein zeigte sich die Überlegenheit der mit III veresterten I. Die besten Ergebnisse werden erhalten bei einem III/I = 4,5, Erhitzen auf 200° zu einer SZ. von 100, danach Erhöhung der Temp. auf 250° mit einer SZ. von etwa 20. (Ind. Engng. Chem., ind. Edit. 37. 809 bis 812. Sept. 1945.)

GRAU. 7096

XII. Kautschuk. Guttapercha. Balata.

W. A. Gibbons, *Die Kautschukindustrie, 1839—1939*. Kurzer Überblick. (Smithsonian Instn. Publ., Rep. 1940. 193—214. 1941.) WINIKER. 7220

Rafat Husain Siddiqui und S. A. Warsi, *Über den aus Lobelia excelsa und Chonemorphia macrophylla gewonnenen Kautschuk*. Aus dem Latex von *Lobelia excelsa* (N. O. Campanulaceae) kann ein klebriger Kautschuk mit geringer Elastizität isoliert werden. Der Latex von *Chonemorphia macrophylla* (Apocynaceae) liefert dagegen einen zähen, elast. Kautschuk guter Qualität. (Ind. News Edit. J. Indian chem. Soc. 8. 63—64. 1945.)

SCHNELLE. 7222

Rafat Husain Siddiqui, S. A. Warsi und V. V. K. Sastri, *Die Untersuchung der Koagulation des Latex von Cryptostegia grandiflora* R. B. R. Eine Quelle von pflanzlichem Kautschuk im Kriege. 1. Mitt. Der Latex von *Cryptostegia grandiflora* kann durch Zusatz von organ. u. Mineralsäuren u. ihren Salzen im pH-Bereich 4,2 bis 7,5 koagulierte werden. Die durch chem. Reagenzien, durch Durchleiten von elektr. Strom oder durch Stehen-

lassen bei Raumtemp. hervorgerufene Koagulation ist von einer Änderung des p_H -Wertes des Latex begleitet. Übersteigt die zugesetzte Menge des Koagulationsmittels die erforderliche Mindestmenge, so tritt keine Koagulation ein. Die durch Schütteln, Zentrifugieren, Erhitzen, Zusatz von A. oder Aceton hervorgerufene Koagulation verläuft ohne p_H -Änderung. (J. Indian chem. Soc. 21, 191—214. Juni 1944. New Delhi, Phipps Chem. Labors., Imperial Agric. Res. Inst.) SCHNELL. 7222

Rafat Husain Siddiqui und M. L. Mathur. Die Untersuchung der Koagulation des Latex von *Cryptostegia grandiflora* R. B. R. Eine Quelle von pflanzlichem Kautschuk im Kriege. 2. Mitt. Der Einfluß des Koagulierungsmittels auf die Eigenschaften des Kautschuks. (1. vgl. vorst. Ref.) Unabhängig von der Art des zugesetzten Koagulationsmittels wird ein Teil der im Latex vorhandenen anorgan. Bestandteile, Proteine u. Harze vom ausgefallenen Kautschuk adsorbiert. Die Eig. des gewonnenen Kautschuks werden durch die Art des verwendeten Koagulationsmittels nicht beeinflusst. (J. Indian chem. Soc. 21, 215—21. Juni 1944.) SCHNELL. 7222

Rafat Husain Siddiqui und W. V. B. S. Rao. *Cryptostegia grandiflora* R. B. R. Eine Quelle von pflanzlichem Kautschuk im Kriege. 3. Mitt. Fermentations-Untersuchungen. (2. vgl. vorst. Ref.) Anaerob. Organismen zersetzen *Cryptostegia grandiflora*, ohne den Kautschuk abzubauen, so daß auf diese Weise, am besten bei einem p_H von 5,4 u. ca. 30°, der Kautschuk isoliert werden kann. Aerobier zers. auch den Kautschuk. (Ind. News Edit. J. Indian chem. Soc. 8, 18—23. 1945.) SCHNELL. 7222

Rafat Husain Siddiqui, S. A. Warsi und V. V. K. Sastry. *Cryptostegia grandiflora* R. B. R. Eine Quelle von pflanzlichem Kautschuk im Kriege. 4. Mitt. Mechanische Extraktion. (3. vgl. vorst. Ref.) Kautschuk kann in einem nicht wirtschaftlichen, mechan. Verf. aus *Cryptostegia grandiflora* gewonnen werden. (Ind. News Edit. J. Indian chem. Soc. 8, 24—26. 1945.) SCHNELL. 7222

A. I. Medalia. Absperrvorrichtung zur Probenahme von synthetischem Latex. Beschreibung einer Absperrvorr. (Hahn) zur Probenahme von synthet. Latex während der Polymerisation ohne Entfernung des Butadien. (J. Polymer Sci. 1, 245—46. Aug. 1946. Minneapolis, Minn., Univ.) SCHÄFF. 7222

R. G. Newton, J. R. Scott und W. H. Willott. Der Ersatz von Talkum und Zinkoxyd in Kabelkautschuk durch andere Füllstoffe. Die zur Herst hochwertiger Kautschukmischungen für Kabelisierungen verwendeten Füllstoffe Talkum u. ZnO können ohne wesentliche Verschlechterung der mechan., elektr. u. Verarbeitungseigg. durch Kaolin u. Kreide ersetzt werden. (J. Rubber Res. 14, 1—8. Jan. 1945.) SCHNELL. 7226

E. Harold Farmer. Vulkanisation. Zusammenfassende Übersicht über die Kautschukvulkanisation. — 93 Literaturangaben. (Advances Colloid Sci. 2, 299—361. 1946. Welwyn Garden City, Herts., Brit. Rubber Prod. Res. Assoc.) SCHNELL. 7228

T. R. Dawson. Ersatz für Talkum bei der Direkt-Dampf-Vulkanisation und als Staubmittel. Zusammenfassung der Berichte engl. Kautschukverarbeiter über die Möglichkeiten des Ersatzes von Talkum durch Kaolin, Kreide, Mg-Carbonat, Schiefer- u. Asbestpulver als Einbettungsmittel bei der Direkt-Dampf-Vulkanisation u. als Staubmittel zum Verhindern des Verklebens von Kautschukmischungen. (J. Rubber Res. 14, 8—10. Jan. 1945.) SCHNELL. 7228

XIII. Ätherische Öle. Parfümerie. Kosmetik.

H. T. Islip. Patchouliöl aus Nyassaland. Eine Probe Patchouliöl aus Nyassaland hat annähernd gleiche physikal. u. chem. Eig. wie solches von den Seychellen, sein Handelswert ist nur wenig geringer. (Bull. Imp. Inst. 44, 12—14. Jan./März 1946.) GRAU. 7262

H. E. Coomber und D. J. Cosgrove. Öl aus *Ocimum suave* von Kenya. Das Öl unterscheidet sich von bisher bekannten Ölen aus *Ocimum suave* verschied. Provenienz durch einen hohen Geh. (56,2%) an *Methyleugenol*. Fraktionierte Dest. u. physikal. u. chem. Unters. der verschied. Fraktionen gaben Aufschluß über die Zusammensetzung. Verwendung in der Seifenparfümierung möglich. (Bull. Imp. Inst. 44, 292—95. Okt./Dez. 1946.) GRAU. 7262

B. V. Ramaswamy, P. L. Narasimha Rao und P. C. Guha. Ätherisches Öl aus *Eucalyptus globulus* (Nilgiris). Blätter von in Indien (Nilgiris) kultivierten Bäumen gaben 0,9 bis 1,2% äther. Öl mit D_{20}^{30} 0,902, n_D^{20} 1,4608, $[\alpha]_D + 9,68^\circ$, SZ. 6,3, VZ. 37,5, AZ. 92,2, unlösl. in 10 Voll. 70%ig. A., kein Phellandren. Nachgewiesen wurden 2,5% niedrigsd. Alkohole, Aldehyde, Ketone u. Säuren, darunter Methylalkohol, Isoamylalkohol, Butyraldehyd, Isovaleraldehyd, Capronaldehyd, 24% α - u. β -Pinen, 62% Cineol, 0,4% Pino-carveol, 0,5% Cuminaldehyd, 1% Aromadendren, 0,3% Phenole, 5% Sesquiterpenalkohole

(Globulol) u. 3% Al₂O₃-halt. Rückstand. (J. Indian Inst. Sci., A 28. Part III. 57—62. 1946. Bangalore, Ind. Inst. of Sci., Org. Chem. Labor.) MÜHLMEISTER. 7262

—, *Gebrauchliche Shampoos*. Überblick über die als Shampoo benutzten waschakt. Substanzen, darunter auch die *quatern. Ammoniumbasen* sowie ihre Anwendungsbedingungen. (Parfumerie mod. 39. 55—59. Dez. 1946.) FREYTAG. 7284

E. Mahler, *Haarcremes*. Besprechung von Emulsionen (O/W) mit großem Anteil an hydrophilen Fettkomponenten zur Behandlung des durch Waschen mit *Fettalkoholsulfonaten*, Dauerwelling u. Bleichen entfetteten Haares. (Parfumerie mod. 39. 37—40. Dez. 1946.) FREYTAG. 7284

J. Morelle, *Die Bleichung des Haares*. Haarbleichung erfolgt mit 5—15%ig. H₂O₂-Lsgg.; die Entw. des O₂ wird durch Verdickungsmittel gebremst. Ggw. von (NH₄)₂CO₃ ist zweckmäßiger als von NH₄OH. Auch Gele (*Tylose*) mit NH₄HCO₃, Na- oder NH₄-Alginat werden verwendet. Von Persalzen kommen *Perborat*, *Permanganat* (5%ig. Lsg.) in Betracht. Wesentlich ist der pH-Wert. Man gebraucht ferner Gele mit sauren Salzen (Na- u. KHSO₄, saures Oxalat, Tartrat, Citrat). *Hypochlorite* sind abzulehnen. *Rongalit* (*Hydrosulfit*) zieht man bes. zur Bleichung tier. Haare heran. Unterstützt wird das Bleichen durch *quatern. Ammoniumbasen*, die auf Haaren wie Farbstoffe aufziehen u. ihnen große Weichheit, Leichtigkeit u. Glätte verleihen. Die Haarzerstörung beginnt mit der Zerstörung der S-S-Brücken des *Cystins*. Ammoniakal. *Thioglykolat*lsg. verleimt oft in 1,8% überschreitender Konz. die Haare. (Parfumerie mod. 39. 47—53. Dez. 1946.) FREYTAG. 7284

J. Morelle, *Die Chemie im Dienste der Dauerwelling des Haares*. Überblick: Heißkrausung mit ammoniakal. Lsgg. von Sulfiten (*Áthanolaminsulfite*, K-, Na- u. NH₄-Sulfit), Carbonaten (K₂CO₃, Na₂CO₃), Netzmitteln sowie sonstigen Verbb., z. B. *Hydrazin* u. *Cyclohexanol*. Erzeugung der notwendigen Wärme durch sog. *Sachets*, d. h. Tüten, gefüllt mit Stoffgemischen, die mit Lsgg. oder W. exotherm reagieren. Kaltkrausung, bes. mit *Thioglykolat* u. *Thiolactat* in ammoniakal. Lsgg. sowie kurzer Abriß des wichtigsten Verhaltens: Bldg. der *Dithiodiglykolsäure*, *Thioglykolsäure*, Besprechung der *Cystin*- u. *Glutathion*-Reduktion. Änderung der S-S-Brücken im *Keratin* infolge der Wrkg. von Alkalien, W. u. *Thioglykolat*. (Parfumerie mod. 39. 13—22. Dez. 1946.) FREYTAG. 7284

XV. Gärungsindustrie.

Albert Houssiau, *Das Unvergorene beim Brennen der Melasse*. Nach Beendigung der üblichen Vergärung der Rübenzuckermelasse verbleiben nach der Dest. des A. noch geringe Mengen reduzierender Substanz, die nach Inversion noch etwas ansteigen. Sie bestehen teilweise aus wirklich unvergärbaren Substanzen u. zum Teil aus noch vergärbarem Zucker. Bei Rohrzuckermelasse verbleiben unter denselben Bedingungen nur geringe Mengen wirklich unvergärbarer Substanz, der größte Teil läßt sich nach geeigneter Vorbehandlung erneut vergären; ein weiterer Teil der reduzierenden Stoffe verschwindet jedoch, ohne A. oder CO₂ entwickelt zu haben. Die Menge an unvergärbarer Glucose kann daher, entgegen der früheren Annahme von LOBBY DE BRUYN, nur mäßig sein. (Rev. Fermentat. Ind. aliment. 1. 6—12. März 1946. Dist. de Ruysbroeck.)

GRAU. 7536

G. Kauert, *Die Vorausbestimmung des Extraktes der in Malz überzuführenden Gerste*. Vf. beweist an Hand von Berechnungen, daß es unmöglich ist, aus der Extraktbest. der Gerste auf den Extrakt des daraus hergestellten Malzes zu schließen, wenn nicht das 1000-Körnergewicht, die biochem. u. andere Verluste in die Berechnungen mit einbezogen werden. Vf. ist überzeugt, daß es mittels der analyt. Best. von Stärke, Eiweiß, Asche u. Rohfaser u. unter Berücksichtigung der biol. Varianten möglich ist, von den Eigg. der Gerste auf die des Malzes zu schließen. (Rev. Fermentat. Ind. aliment. 1. 23—27. März 1946. Gent, Inst. supér. des Fermentations.)

GRAU. 7540

O. Steiner, *Die Rotschönung*. Zur Entfernung von As-Verbb. aus dem Traubenmost oder Wein, welche bei der Schädlingsbekämpfung auf die Trauben gelangen, benutzt man Fe-Oxyde, die nach einem Spezialverf. hergestellt sind. Hierdurch werden bei gründlicher Durchmischung innerhalb 2 Std. 85% bei Laboratoriumsverss. bis 98%, des Geh. an Arsenik entfernt. Es wird hierdurch auch der Fe-Geh. des Weines erniedrigt, bes. wenn die Behandlung sehr schnell durchgeführt wird. (Rev. Fermentat. Ind. aliment. 1. 28—30. März 1946.)

KIELHÖFER. 7554

A. N. Bindal, Mansa Ram und J. N. Ray, *Citronensäuregärung*. Der Pilz *Aspergillus luchensis* vergärt Rohrzucker glatt zu Citronensäure. Es wird ausdrücklich darauf hingewiesen, daß sich bei diesem Pilze keine Oxalsäure als lästige Verunreinigung bildet. (Ind. News Edit. J. Indian chem. Soc. 7. 103—06. 1944. Lahore.) GRIMME. 7578

R. H. Blom, D. L. Reed, Aaron Efron und G. C. Mustakas. *Gewinnung von 2,3-Butylenglykol aus Gärungsflüssigkeiten.* Die Gewinnung von 2,3-Butylenglykol (I) aus dem Konzentrat oder dem eingedickten Sirup vergorener Weizen- oder Maismaischnen geht in geeigneter App. mit Dampf im Gegenstrom unter Druckerhöhung vor sich. Der I-Geh. des Wasserdampfes steigt mit steigendem Druck stark an. Die Ausbeute beträgt 95% des im Sirup vorhandenen I bei einem konstanten Verhältnis von Kondensat: Sirup. Der in der Trennsäule sich zwischen den Füllkörpern ansammelnde Schlamm ist unlösl. in W. u. besteht aus Zersetzungsprodd. der lösl. u. unlösl. Bestandteile des Sirups. Vorherige Klärung des Sirups verringert zwar den Schlamm, aber auch die I-Ausbeute, da I von den festen Partikeln zurückgehalten wird. Verss. zeigten, daß bei hohem Druck der Schlamm hart wird u. die Hohlräume zwischen den Füllkörpern ausfüllt. Richtige Packung bestimmter Füllkörper in der Trennsäule erleichtert die Entfernung des Schlammes durch W. u. Dampf u. Sodalsg. im Gegenstrom. Leicht alkal. gemachter Sirup lieferte einen weichen, leichter entfernbaren Schlamm. Eingehende Beschreibung der Reinigung der Säule, da die Verschmutzung großen Einfl. auf den Prozeß hat. Vff. geben Berechnungen für die genaue Innehaltung von Bedingungen an, die zur besten Ausbeute führen, u. beschreiben die industrielle Verwertungsmöglichkeit des Verfahrens. (Ind. Engng. Chem., ind. Edit. 37. 865—70. Sept. 1945.) GRAC. 7578

XVI. Nahrungs-, Genuss- und Futtermittel.

Finn Jakobsen und Erling Mathiesen. *Korrosion von Konservendosen.* Sammelbericht über die Verwendung von Konservendosen aus Weißblech u. Al u. ihr Verh. gegen die verschied. Konservenprodukte. — 59 Literaturzitate. (Skr. norske Vidensk.-Akad. Oslo, I. Mat.-naturvidensk. Kl. 1946. Nr. 5. 5—112. Oslo.) GRIMME. 7634

Heinrich Delitsch. *Die Konservierung von Lebens- und Futtermitteln durch Einsäuerung.* Die notwendige Milchsäuregärung ist bei genügend zuckerhaltigem Material durch Kaltvergärung unter Luftabschluß zu erreichen; bei jungem eiweißreichen Material empfiehlt sich Konservierung durch künstliche Einsäuerung mit Mineralsäure. Vf. geht ausführlich auf die schädigenden Organismen u. Einfl. ein. (Biologie 12. 171—78. 1943. Kiel, Vers.-u. Forsch.-Anst. f. Milchwirtschaft, Bakteriolog. Inst.) K. HERRMANN. 7634

N. F. Desai und K. Venkataraman. *1-Benzolazo-2-naphthol als Lebensmittelfarbe.* Das zur Färbung von gehärteten pflanzlichen Ölen benutzte „Öl-Orange E“ (Sudan I, Benzolazo-3-naphthol) geht beim Erhitzen in Öllsg. durch Red. in Anilin (I) über u. ist daher zu den giftigen u. krebserregenden Teerfarbstoffen zu rechnen. Vff. führen eine Anzahl von Verss. durch, nach denen durch Kochen farbstoffhaltigen Öles mit HCl das Glycerid durch Hydrolyse u. Oxidation Aldehyd abspaltet, das mit I aus dem gleichzeitig zers. Farbstoff eine SCHIFFSche Base gibt, aus der sich durch Erhitzen I bildet, das nach Waschen u. Neutralisieren durch Wasserdampf dest., isoliert u. qualitativ u. quantitativ bestimmt wird. Vff. fordern, daß Teerfarbstoffe als Lebensmittelfarbe keine Verwendung finden sollten; sie empfehlen unlösl. Farbstoffe, wie z. B. Bixin, den färbenden Bestandteil des Annatto-Farbstoffs. (Ind. News Edit. J. Indian chem. Soc. 5. 165—70. 1942. Bombay, Dep. of Chem. Technol.) GRAU. 7638

C. B. Laurell. *Über die Aneurinverteilung im Weizenkorn.* Der manuell präparierte Weizenkeim enthält 3,14 mg% Aneurin (I) u. ist nicht ident. mit dem im Mahlvorgang abgetrennten Keim, der nur 1,42 mg% I enthält. Die höchste I-Konz. scheint sich im Schildchen zu befinden. Im Keim mit benachbartem Keimansatz (= 15% des Kornes) befinden sich 70—75% des I-Geh. des Kornes. Die Samenschale hat eine etwas höhere I-Konz. als der Mehlkern. Vf. empfiehlt, zur Vitaminanreicherung des Mehles vor der Vermahlung das Keimende abzutrennen, dieses u. den Kornrest getrennt zu vermahlen u. später beide Anteile wieder zu mischen. (Upsala Läkareförn. Förh. 50. 155—60. 15/12. 1944. Upsala, Angvarus A.-B., Mühle.) KRUSEN. 7670

H. E. West. *Die Brotherstellung.* Rohmaterialien, Teigherst., Backen, Behandlung des fertigen Brotes u. Nährwertverluste während des Backens, bes. Vitamin B₁-Verlust, werden beschrieben. (Soc. chem. Ind. Victoria [Proc.] 41. 369—80. Sept./Nov. 1941.) HAEVECKER. 7674

A. Rouquette. *Über die Verwendung von Eichelmehlen in der Brotbereitung.* I. Mitt. *Laboratoriumsversuche.* Nach seiner Zus. hat Eichelmehl einen genügenden Nährwert, der jedoch je nach Herstellungsart schwankt. Zu Weizenmehl mit mehr als 15% zugesetzt, vermindert es dessen Backfähigkeit bedeutend. Bei 10% Anteil werden die Klebereigg. wenig beeinflusst, u. die Backfähigkeit des Mischprodd. ist noch zufriedenstellend. Die amylolyt. Kraft des Weizenmehles wird durch Eichelmehl etwas verändert. Das Mischgebäck zeigt eine bräunliche Farbe. Prakt. kann über 40% nicht hinausgegangen werden. (Ann. pharm. franç. 3. 157—60. Juli/Dez. 1945.) HAEVECKER. 7674

A. Rouquette, *Über die Verwendung von Eichelmehlen in der Brotbereitung*. 2. Mitt. *Industrielle Versuche*. (1. vgl. vorst. Ref.) Die Verss. ergaben die Möglichkeit der Verwendung von Eichelmehlen, bes. zur Herst. von Biskuits, bei denen der entstehende braune Farbton eher in Kauf genommen werden kann als im Brot. Es werden Analysen von 3 verschied. Eichelmehlen angegeben. Vor einer prakt. Verwendung ist aber zunächst das Problem der Haltbarmachung von Eichelmehlen zu lösen. (Ann. pharmac. franç. 3. 161—63. Juli/Dez. 1945.)
HAEVECKER. 7674

G. B. Ramasarma und **B. N. Banerjee**, *Änderungen im Carotin- und Ascorbinsäuregehalt von Mangofrüchten während des Reifens*. Obwohl unter gleichen Bedingungen erntete u. gereifte Mangofrüchte sehr große individuelle Unterschiede in ihrem Geh. an Carotin (I) u. Vitamin C (II) aufweisen, konnten Vff. zeigen, daß die Schalen einen etwa doppelt so hohen II-Geh. aufweisen wie das Fruchtfleisch. Während des bei 24—28° 10—15 Tage dauernden Reifens der geernteten Früchte nimmt der II-Geh. zunächst ab u. erreicht dann wieder ungefähr den Ausgangswert; die I-Konz. nimmt während des Reifungsprozesses zu, u. zwar parallel zur Umwandlung von Stärke in Zucker. Nach der Reife vorgenommene Kühlung bei 0° bewirkt keine Änderungen der I- u. II-Gehalte. Unmittelbar nach der Ernte kühlgelagerte Früchte zeigen nach Verbringen in n. Temp. rasche I-Abnahme u. keine I-Zunahme. (J. Indian Inst. Sci., A 23. Part I. 1—10. 1940. Bangalore, Indian Inst. of Sci., Dep. of Biochem.)
KRUSEN. 7688

Egil Ettrup Petersen und **Fritz Schönheyder**, *Einige Bemerkungen über den Carotinverlust in getrockneten Gemüsen*. Bei Karotten, die bei konstanter Temp. u. konstantem Feuchtigkeitsgeh. lagern, ist die Zersetzungszeit für das Carotin niedriger als bei getrocknetem grünem Gemüse (z. B. Spinat u. Kohl) unter gleichen Bedingungen. Die größte Beständigkeit des Carotins in getrockneten Karotten lag bei einem Wassergeh. von ca. 18%. (Acta physiol. scand. 9. 50—56. 21/2. 1945. Kopenhagen, Atlas Ltd.; Aarhus, Univ., Biochem. Inst.)
LIEBNER. 7690

L. H. Lampitt, **L. C. Baker** und **T. L. Parkinson**, *Der Vitamin C-Gehalt von Gemüsen*. 4. Mitt. *Wirkung des Kochens auf Kohl*. (Vgl. ALLEN u. MAPSON, C. 1945. II. 84.) Da die Art des Kochens von großem Einfl. auf den Vitamin C (I)-Geh. des Kohls ist, haben Vff. geschnitzelten u. in Viertel geteilten Kohl unter genauen Bedingungen mit steigenden Mengen W. gekocht. In Viertel geteilter Kohl zeigt mit steigenden Kochwassermengen ein unbedeutendes Absinken des verbleibenden I-Geh., während geschnitzelter Kohl starken I-Verlust aufweist. Bei einem Verhältnis W.: Kohl wie 2:1 ist der I-Geh. beim geschnitzelten Kohl 49%, bei 6:1 nur noch 22,5%, beim in Viertel geteilten Kohl sind die entsprechenden Zahlen 45 u. 38%, selbst bei W.: Kohl 11:1 verbleiben noch 34% I im Kohl. Nach Ansicht der Vff. beruht dies auf dem geringeren Eindringvermögen des W. zwischen die dichtliegenden Blätter. Beim geschnitzelten Kohl besteht hingegen zwischen dem I-Geh. des Kohls u. dem des Kochwassers bereits ein Gleichgewicht. Vff. machen darauf aufmerksam, daß mindestens 10 Verss. zur Sicherstellung der Ergebnisse durchgeführt werden müssen. (J. Soc. chem. Ind., Trans. and Commun. 64. 260—62. Sept. 1945.)
GRAU. 7690

L. H. Lampitt, **L. C. Baker** und **T. L. Parkinson**, *Der Vitamin C-Gehalt von Gemüsen*. 5. Mitt. *Der Einfluß der Varietät*. (4. vgl. vorst. Ref.) Bei den untersuchten Kohlarten (Sprossenkohl, Rosenkohl, Salat, Broccoli), ferner bei Roten Beeten u. Lauch, nicht aber bei Bohnen, ändert sich der Vitamin C (I)-Geh. mit der Varietät u. dem Erntejahr. Frühreifende Sorten enthalten mehr I als später reifende. Beziehungen zwischen I-Geh. u. Gewicht in der Reife bestanden nicht. (J. Soc. chem. Ind., Trans. and Commun. 64. 262—64. Sept. 1945.)
GRAU. 7690

Carl S. Pederson, *Die Beziehung der chemischen Zusammensetzung zur Qualität von Sauerkraut*. Mindere Qualitäten von Sauerkraut enthalten oftmals weniger als 1% oder mehr als 2,5% Säure oder auch weniger als 1,5% NaCl. Bei einem Geh. an NaCl zwischen 1,5 u. 2,5% ist die Festigkeit des Krautes am besten. Der Vitamin C-Geh. steht etwa im Verhältnis zur subjektiv beurteilten Qualität. (New York State agric. Exp. Stat., Bull. 1940. 3—15. Aug. Geneva, N. Y.)
HÜCKSTÄDT. 7690

R. W. Morris und **M. G. Read**, *Der Einfluß verschiedener Säuren auf die Stabilität von Brausepulvern*. Vff. führten Verss. über die Stabilität säurehaltiger Brausepulver durch. Diese bestehen aus NaHCO₃, Mehl u. einem sauren Bestandteil (Weinsäure, saure Tartrate oder Phosphate). Maß für die Stabilität ist der CO₂-Geh., der ursprünglich stets 12,04% betrug. Sämtliche Pulver zeigten in den ersten Wochen rasche, später geringere Zersetzung. Am besten eignet sich saures Natriumpyrophosphat (I). Trocknung des Pulvers auf unter 10% Feuchtigkeit wirkt sich bes. bei I gut aus. (J. Soc. chem. Ind., Trans. and Commun. 64. 291—92. Okt. 1945. London, Pearce, Duff u. Co. Ltd.)
GERHARD GÜNTHER. 7706

A. R. Deschreider, Simone van den Driessche und Joseph Abrassart, Untersuchung über das Rösten und Überziehen von Kaffeebohnen. Der Grad der Röstung von Kaffeebohnen kann mittels der Färbung des wss. Auszuges der gerösteten Bohnen annähernd genau bestimmt werden, während N-Substanz, reduzierende Stoffe u. wasserlös. Stoffe sich nur wenig u. unregelmäßig verändern. Auch die Änderung der D. der Bohnen vor u. nach der Röstung ist nicht verwertbar, da das Vol. der Bohnen unbekannt ist. Die colorimetr. gemessene Färbung ist unabhängig von der Varietät der Bohnen, nötig ist der annähernd gleiche Röstungsgrad. Zur Prüfung auf das Überziehen mit Öl verwendeten Vff. die Meth. von BÖMER. Dabei wurde festgestellt, daß die Menge des ausgetretenen Öles mit dem Röstungsgrad ansteigt, bei schneller Röstung u. im Verlaufe der Lagerung sogar stark ansteigt. Der Nachw. von fremdem Fett bzw. Öl ist hiernach kaum zu erbringen. Verwendung von Paraffinöl läßt sich in Erhöhung der Menge des Unverseifbaren erkennen, die bei n. Kaffee 0,1% nicht übersteigt. Vff. fanden bei Kaffee verschied. Provenienzen Werte nicht über 0,04%. (Rev. Fermentat. Ind. aliment. 1, 222—29. Nov. 1946.) GRAU. 7720

A. C. Dahlberg und E. S. Penczek, Dextrose und Stärkesirup für Speiseeis. Der Austausch von 25% der zu verwendenden Menge an Saccharose (I) mit der an Süßkraft äquivalenten Menge an Dextrose (II), Sweetose (III) u. sprühtrocknetem Stärkesirup (IV) bewirkt: Geringfügige Erniedrigung des Gefrierpunktes vom Mix, weshalb dieser länger im Freezer verbleiben kann, wodurch Gefüge verbessert u. Aufschlag erhöht werden. Trotzdem zeigen sich keine Nachteile beim Schmelzeffekt. Durch Stärke-zuckerarten können die Trockensubstanz erhöht, Aroma u. Geschmack verbessert werden. Relative Süßkraft: I 100, II 89, III 67, IV 49. — III ist durch enzymat. Abbau gewonnener Stärkesirup u. enthält Antioxydantien. (New York State agric. Exp. Stat., Bull. 1940, 3—36. Okt.) HÜCKSTÄDT. 7756

E. Lucchetti, Die Wirkung ultravioletter Strahlen auf Butter. In CO₂-Atmosphäre erleidet Butter durch UV-Strahlen keine Veränderung. An der Luft bewirkt die Bestrahlung Entfärbung, Oxydation u. Polymerisation. Vergleichende Best. der Kennzahlen n. Butter u. bestrahlter Butter ergaben Anstieg von F. u. E., Erniedrigung von JZ., Abbau von Carotin, Ansteigen von REICHERT-MEISSL- u. POLENSKE-Zahl, Auftreten von ranzigem Geruch u. Geschmack. VZ. erleidet keine Veränderung. (Ann. Fac. Agrar. R. Univ. Pisa [N. S.] 5, 208—16. 1942. Pisa.) GRIMME. 7758

H. Mulder, Der Einfluß des Fettgehaltes von Rahm auf die Konsistenz, den Wassergehalt und andere Eigenschaften der Butter. Es wurden Verss. über das Buttern mit Rahm (I) von ca. 8,25% u. 40% Fettgeh. angestellt. Magerer I hat eine lange Butterungszeit u. liefert Butterklümpchen von glatter, „geschlossener“ („gesloten“, „closed“) Oberfläche. Fettreicher I weist eine kurze Butterungszeit auf u. gibt Flocken aus kleinen Klümpchen. Der Fettgeh. hat keinen Einfl. auf die Konsistenz der Butter. Mager-I besitzt den höchsten Wassergeh. u. ist bes. reich an Buttermilch. Bei Abscheidung der Buttermilch wird aus der Mager-I-Buttermilch mehr Fett erhalten als aus jener des I mit 25% Fett. Die Fettverluste waren bei Mager-I am größten. Buttern bei 9° führt zu härterer Butter als bei 15°. (Veren. Exploat. Proefuivelboerderij Hoorn, Versl. 1946, 1—9. 1946.) FREYTAG. 7758

H. I. Moore und J. S. Willcox, Die Qualität von Gras-Leguminosensilage. Ein Maximum an Eiweißproduktion ist bei einer Ernte der Futterpflanzen zu Beginn des Blütenstadiums gegeben. Der Eiweißgeh. von Silagemischungen wird nicht nur von dem Zeitpunkt der Ernte, sondern auch von dem Anteil an Leguminosen bestimmt. Hohe Proteinwerte der Silage ergeben Wicken, die auch bei Späternte mehr Eiweiß enthalten als andere Futterpflanzen. (Agriculture [London] 51, 502—07. Febr. 1945.) GRÜTZ. 7782

A. C. Bottomley, Die chemische Bestimmung von Vitamin B₆ in Lebensmitteln. Für die Extraktion u. die Entfernung störender Stoffe erwies sich die Meth. von BINA u. Mitarbb. (C. 1943, II, 1891) als geeignet, bes. auf Grund der Adsorption an „Superfiltr“ u. Elution mit 0,5% jg. alkoh. NaOH. Bei Prodd. mit hohem Fettgeh. ist dieser nach dem ersten Zentrifugieren bzw. vor dem Neutralisieren des Säureextraktes mit Ae. zu entfernen. Die Best. mit der Diazok. gab zu hohe Werte. Statt dessen wurde das alkoh. Eluat mit Essigsäure angesäuert (pH 5—6), der A. abdest. u. der Rückstand in W. gelöst. Aliquote Teile wurden dann mit der Meth. von BIRD u. Mitarbb. (J. biol. Chemistry 142, [1942.] 317) mittels Adsorption durch eine etwas größere als die angegebene Menge „Superfiltr“ u. Auswaschung sowie Farbentw. mit 2,6-Dichlorchinonchlorimid bestimmt. Es wurden folgende Werte erhalten (eingeklammerte Zahlen = Ergebnisse von zum Vgl. durchgeführten biol. Unters. bei Ratten): Brauerei-Trockenhefe 33,6 (29,9) µg B₆ je g, Weizenkeime 17,5 (13,5), Sprüh-Trockenmagermilch 4,1 (3,8), trockenes Einheits-Weizenbrot 2,0 (2,1), Trockenkartoffeln 9,0 (9,2), trockene Mischnahrung 2,2 (2,5). (Biochem. J. 38, Nr. 1. Proc. V. 1944.) SCHWAIBOLD. 7788

L. W. Mapson, *Vitaminmethoden*. 6. Mitt. *Die Bestimmung von Ascorbinsäure in Gegenwart von Reduktionen und verwandten Substanzen*. (5. vgl. C. 1942. II. 2288.) Bei der Titration von Ascorbinsäure (I) mit 2,6-Dichlorphenolindophenol (II) werden auch Fe^{++} , Sr^{++} , SO_3^{--} , S^{--} , $S_2O_3^{--}$, Reduktone (III) u. Reduktinsäure (IV) mitreißt. Formaldehyd (V) reagiert bei pH 2—3,5 schneller mit I als mit III, im letzten Falle linear mit der Zeit. Eine Untersuchungslsg., die I u. III enthält, wird bei pH 2,0 so mit V versetzt, daß die Lsg. 8% enthält. Nach jeweils 5 Min. werden aliquote Teile entnommen u. mit II titriert. Die graph. Darst. dieser Werte in Abhängigkeit von der Zeit gibt eine Kurve mit fallender Tendenz, die schließlich geradlinig ausläuft. Die graph. Extrapolation des geradlinigen Teils auf die Zeit Null gibt den Reduktionswert für die III an, der in Abzug gebracht wird. Oxymaleinsäure wird in saurer Lsg. nach 3 Std. zu 90% zerstört, während I unter gleichen Bedingungen im Dunkeln stabil ist. Cystein, S^{--} u. SO_3^{--} reagieren schon bei pH 0,6 mit V, ohne daß hierbei eine Rk. mit I eintritt, u. können auf diese Weise eliminiert werden. Die Ergebnisse werden für eine Bestimmungsmeth. der I bei Anwesenheit der genannten störenden Substanzen verwertet. In drei Tabellen werden die I-Werte nach dieser Meth. u. nach der üblichen II-Titration für frische, sterilisierte u. getrocknete Nahrungsmittel miteinander verglichen. Große Abweichungen wurden für Tomatenpräp. u. getrocknete Gemüse gefunden. — 17 Literaturangaben. (J. Soc. chem. Ind., Trans. and Commun. 62. 223—232. Dez. 1943. Cambridge, Univ., Nutrit. Labor.) LOCH. 7788

R. Deschreider, *Bestimmung der Trockensubstanz und des entzuckerten Extraktes in Konfitüren*. Der wahre, auflösbare Extrakt u. der auflösbare Nichtzucker wurden gemäß der vom CENTRAAL LABORATORIUM vorgeschriebenen Meth. genau bestimmt. Danach muß die Berechnung des Nichtzuckers, auf der des als Saccharose ausgedrückten Gesamtzuckers beruhend, verworfen werden. (Meded. vlaamsche chem. Vereen. 8. 51—58. März 1946.) FREYTAG. 7816

S. V. Vaeck, *Betrachtungen über die Saccharosebestimmung in Schokolade*. Die einleitend beschriebenen Methoden von Woy, Fincke sowie das vereinfachte internationale Verf. liefern bei n. Fondantschokolade von gesetzmäßiger Zus. befriedigende Ergebnisse. Der Vorzug gilt der letzten Meth., die sich von Änderungen der Schokoladenzus. am wenigsten abhängig zeigt. Die Finckesche Meth. führt zu zu hohen Ergebnissen. Die internationale Meth. liefert wenig sichere u. im allg. zu hohe Werte, von der komplizierten Arbeitsweise abgesehen. Enthält die Schokolade eine merkliche Menge Invertzucker (1% oder mehr), was allerdings selten vorkommt, dann muß man die internationale Meth. zur Best. des Saccharosegeh. verwenden. Der Invertzuckergeh. wird nach einer chem. Meth. ermittelt. (Meded. vlaamsche chem. Vereen. 8. 59—65. März 1946.) FREYTAG. 7832

Kare Landmark, *Über die Bestimmung von Nicotin in Tabak*. Die Trocknung der Tabakblätter für die Nicotin (I)-Best. erfolgte durch 3std. Erwärmen im elektr. Thermostaten auf 55°. Der hierbei eintretende Gewichtsverlust entspricht dem, der bei der Entwässerung im gewöhnlichen u. Vakuumexsiccator über $CaCl_2$ bis zur Gewichtskonstanz erhalten wird. Eine Verlängerung des Trocknens von 3 auf 7 Std. bei 55° (bis zur Gewichtskonstanz) führte bei einem Anfangs-I-Geh. von 2,65% zu einem I-Verlust von 0,046%. Von den untersuchten Methoden zur Best. von I im Tabak, (Meth. von Toth (Chem.-Ztg. 1901. 610), Silicowolframverf. von Baggesgaard-Rasmussen, Silicowolframverf. von Heiduschka u. Muth u. dem Verf. von Peyl u. Schmitt (Ztschr. Unters. Lebensm. 1927. 54) empfiehlt Vf. als genaueste die letztgenannte, die sich in mehr als 300 Unters. bewährte. Für Schnellbestimmungen, wo keine übermäßige Genauigkeit gefordert wird, genügt die Meth. von Toth. (Medd. norsk. farmac. Selsk. 7. 1—13. Jan. 1945. Mitt. Nord. Pharm. Ges.) FÖRSTER. 7836

M. Ingram und **J. R. Hawthorne**, *Elektrometrische Bestimmung von Chloriden in Fleischprodukten*. Eine einfache u. schnelle Meth. zur Best. von Chloriden in Fleischwaren besteht in der elektrometr. Titration mit $AgNO_3$ in Ggw. von HNO_3 unter Verwendung einer $Ag/AgCl$ -Elektrode. Verd. Salzlake können direkt titriert werden; Chloride in Fleisch werden durch 2 aufeinanderfolgende Wasserextraktionen erfaßt u. im Extrakt titriert. (J. Soc. chem. Ind., Trans. and Commun. 64. 196—200. Juli 1945. Cambridge, Low Temp. Station for Res. in Biochem. and Biophysics.) HAEVECKER. 7850

R. B. Oesting und **I. P. Kaufman**, *Schnellbestimmung von Fett in Fleisch und Fleischprodukten*. Das fein gemahlene Muster wird mit Eiswasser emulgiert, dann in einer graduierten Babcock-Flasche mit Essig- u. Schwefelsäure zers., nach Zugabe von warmem W. zentrifugiert u. bei 70° die Fettsäule abgelesen. (Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. 17. 125. Febr. 1945. Chicago, Ill., Oscar Mayer & Co.) FRESenius. 7850

XVII. Fette. Seifen. Wasch- u. Reinigungsmittel. Wachse. Bohnermassen usw.

C. H. Lea, *Versuche über den Gebrauch von Antioxydantien für wasserfreie Speisefette*. Die Wirksamkeit zahlreicher Antioxydantien meist phenol. Charakters bei Butterfett, Schweineschmalz u. pflanzlichen Ölen wird erörtert. 0,005% Äthylgallat (I) verzögerten bei der Luft ausgesetztem Butterfett bei 37° die Entw. der Talgigkeit (T) u. den Verlust an Carotin. 0,01% I verhindert die bei Schmalz das Auftreten von T unter ähnlichen Bedingungen, bei Baumwollsaat-, Erdnuß- u. Palmöl verzögerte diese Menge I die Oxydation bzw. das Ansteigen der Peroxydzahl u. die Verschlechterung des Aromas. (J. Soc. chem. Ind., Trans. and Commun. 63. 107—12. April 1944. Cambridge, Low Temperature Station for Res. in Biochem. and Biophysics.) FRESENIUS. 7878

T. P. Hilditch und M. L. Meara, *Fettsäuren und Glyceride fester Samenfette*. 12. Mitt. *Kernfett von Lophira alata (Niamfett)*. (11. vgl. C. 1943. II. 386.) Die Zus. des Kernfetts von *Lophira alata*, eines in West- u. Zentralafrika wachsenden Baums mit 40% Fett in den Kernen seiner Nüsse, wird nach Fettsäuren u. Glyceriden angegeben. (J. Soc. chem. Ind., Trans. and Commun. 63. 114—15. April 1944. Liverpool, Univ.) FRESENIUS. 7892

Baldwin, *Bericht über Aprikosenkernöle*. Das aus austral. Aprikosenkernen durch Pressung gewonnene Öl (I) u. das durch Dest. aus dem mit W. angeschlammten Preßrückstand erhaltene hauptsächlich aus Benzaldehyd bestehende Öl (II) haben die gleichen physikal. u. chem. Eig. wie die aus der Literatur bekannten. Charakterist. Kennzeichen von I sind der tiefe E. u. die von Pflanzenölen nicht erreichte REICHERT-MEISSL-Zahl u. POLENSKE-Zahl. Vf. beschreibt Herst., Kennzeichen u. chem. Rkk. von I u. II. (Bull. Imp. Inst. 42. 153—60. Juli/Sept. 1944. Australia Council for Sci. Ind. Res., Inform. Sect.) GRAU. 7894

P. C. Kapoor und K. B. L. Mathur, *Verwendung von Baumwollsaatöl*. 1. Mitt. *Wirkung von Chlorwasser auf Baumwollsaatöl*. Wird Baumwollsaatöl mit gesätt. Cl₂-W. in Mengen, die $\frac{1}{3}$ des theoret. Ungesättigtseins des Öles entsprechen, gemischt, so wird die JZ. erniedrigt; Cl₂ tritt sowohl direkt unter Bldg. von Cl₂-Additionsprodd. (I) an die Doppelbindung oder indirekt über HClO als Chlorhydrin (II) in das Mol. ein. Daneben tritt HCl auf, die sich bei Verwendung größerer Mengen von Cl₂-W. nicht mehr wesentlich erhöht. Ggw. von verd. CuCl₂-Lsgg. hat, trotz sonstiger katalyt. Wrkg., nur geringen erhöhenden Einfl. auf die Bldg. von II. In größeren Konz. unterdrückten Metallchloride die II-Bildung. MnCl₂ hemmt die Rk. fast ganz u. läßt nur I entstehen. Wird Cl₂-W. tropfenweise dem Öl zugeführt, so wird mehr Cl₂ verbraucht. Es ist wahrscheinlich, daß zwar die gleiche Menge II gebildet wird, sonst aber stärker chlorierte Öle entstehen. Vorzugsweise reagiert Linolsäure mit Cl₂. (Ind. News Edit. J. Indian chem. Soc. 8. 94—98. 1945. Lahore, Forman Christ. Coll., Techn. Chem. Labor.) GRAU. 7894

P. C. Kapoor und K. B. L. Mathur, *Verwendung von Baumwollsaatöl*. 2. Mitt. *Herstellung sulfatierter Öle aus chlorierten Baumwollsaatölen und ihre Eigenschaften*. (1. vgl. vorst. Ref.) Die Sulfatierung u. Sulfonierung mit H₂SO₄ des mit Cl₂-W. behandelten Baumwollsaatöles (I) gelingt leichter u. besser als die des unbehandelten I. Bes. das an Chlorhydrin reiche chlorierte I gibt die höchsten Ausbeuten an sulfatierten Prodd., die sich nach Isolierung als gute Emulgier-, Netz- u. Wassererhärtungsmittel erweisen. Für die Abtrennung der SO₃-Verbb. wurde das Verf. von SCHIENDLER angewandt, nach dem das mit alkoh. KOH behandelte Öl mit verschied. organ. Lösungsm. (A., CCl₄, Aceton, PAe.) in 6 Fraktionen zerlegt wird. (Ind. News Edit. J. Indian chem. Soc. 8. 99—103. 1945.) GRAU. 7894

D. G. Pishawikar und S. V. Shah, *Untersuchung des Samenöls der „Swietenia mahagoni“*. PAe.-Extraktion der Samen ergab 50% eines gelben, bitteren, fetten Öls, D.²⁰ 0,9179, n_D²⁵ 1,4720, SZ. 1,25, VZ. 201,30, AZ. 21,80, REICHERT-MEISSL-Zahl 2,30, JZ. 94,40, Unverseifbares 1,8%. Die durch Verseifung mit alkoh. KOH gewonnenen Fettsäuren waren zu 18,44% Stearin-, 9,48% Palmitin-, 56,01% Öl- u. 16,07% Linolensäure. (J. Univ. Bombay [N. S.] 15. Nr. 3. Sect. A. 17—20. Nov. 1946. Kolhapur, Indien, Rajaram Coll., Chem. Dep.) MÜHLMEISTER. 7894

Ullal Sundar Kini, *Die physikalischen Eigenschaften und chemischen Kennzahlen süd-indischer Haifisch- und Glattrochenleberöle*. Zus. von 60 Leberölen von Haifisch, Pristis (Sägefisch) u. Glattrochen: D.³⁰ 0,895—0,924 (0,908—0,918; 0,906—0,926); n_D³⁵ 1,462 bis 1,484 (1,466—1,475; 1,465—1,474); VZ. 152—192 (181—193; 172—194); JZ. (Wius) 73—226 (97—160; 98—193); Unverseifbares (I) 1,5—26,4 (2,2—10,0; 1,4—12,0). Letztere Werte sind wesentlich niedriger als die von japan. Haifischölen. I enthält große Mengen von Cholesterin u. Isocholesterin. (Ind. News Edit. J. Indian chem. Soc. 7. 32—40. 1944. Calicut, Governm. Oil Factory.) GRAU. 7898

R. V. Joglekar und S. K. K. Jatkar, *Wirksamkeit von Nickelformiat-Katalysatoren bei der kontinuierlichen Ölydrierung*. Vff. untersuchten die Aktivität von bei 200°, 300° u. 400° auf Kieselgur red. Nickelformiatkatalysatoren bei der kontinuierlichen Ölydrierung. In Übereinstimmung mit anderen Ni-Katalysatoren zeigten die bei 300° red. stärkste Wirksamkeit etwa in halber Stärke der bei NiCO₃-Gur-Katalysatoren ermittelten. Der Unterschied beruht wohl auf der kompakt kristallinen Natur des aus einer Lsg. auf Gur niedergeschlagenen Formiats im Gegensatz zu der sehr voluminösen, stark hydratisierten Fällung des Carbonats. (Ind. News Edit. J. Indian chem. Soc. 5. 4—7. 1942. Bangalore, Indien, Indian Inst. of Sci., General Chem. Section.) F. HEINRICH. 7902

R. V. Joglekar und S. K. K. Jatkar, *Vergleich der Aktivität von Nickelcarbonat-Kieselgur-Katalysatoren bei der kontinuierlichen Ölydrierung*. Nach ATHAVALA u. JATKAR (C. 1938. I. 3987 u. J. Ind. Inst. Sci. 21 A. [1938.] 285, 307) sind 20%ig. NiCO₃-Kieselgur-Katalysatoren die wirksamsten Ölydrierungskatalysatoren. Vff. haben nun 10-, 20-, 30- u. 50%ig. NiCO₃-Gur-Katalysatoren u. reine Ni-Katalysatoren auf ihre Wirksamkeit bei der kontinuierlichen Ölydrierung geprüft. Es ergab sich dabei für die 10 u. 20% Ni enthaltenden Katalysatoren etwa gleich starke Wirksamkeit, für die mit 30% Ni etwa die Hälfte u. für die mit 50% etwa ein Drittel im Gegensatz zu den reinen Ni-Katalysatoren mit der dreifachen Aktivität der 10- u. 20%igen. (Ind. News Edit. J. Indian chem. Soc. 5. 8—10. 1942.) F. HEINRICH. 7902

P. A. Narielwala, K. P. Rau und M. P. Madhavan, *Herstellung von Glycerin in Indien*. Betrachtungen über den derzeitigen Stand u. die weitere Entw. der Glycerin (I)-Erzeugung in Indien. Seit LEVER BROS. (1936) u. TATA OIL MILLS (1939) eine inländ. Produktion begonnen haben, sind die Importe erheblich zurückgegangen. Trotzdem wird in den kleineren Seifenfabriken eine große Menge anfallendes I nicht verwertet. Es wird auf die Bedeutung des I für die verschied. Industriezweige (Explosivstoffe, Pharmazie, Tabakverarbeitung) hingewiesen sowie auf neue Verwendungsgebiete (Textilindustrie) aufmerksam gemacht. (Proc. nat. Inst. Sci. India 9. 91—98. 16/7. 1943. Bombay, Tata Oil Mills Co. Ltd.) FREE. 7908

M. M. Acker und H. A. Frediani, *Bestimmung des Wassergehaltes in Ölen*. Krit. Ausführungen über das jodometr. Verf. nach K. FISCHER (vgl. KAUFMANN u. FUNKE, C. 1938. I. 1259) zur Best. von W. in sehr geringer Menge in Fetten u. Ölen u. Angabe einer Versuchsvorschrift, betr. App., Herst. der Reagenzien u. ihre Aufbewahrung usw.; die Titration wird als potentiometr. (FISHER SENIOR-Titrimeter) in geschlossener App. (Ausschluß der Luftfeuchtigkeit) durchgeführt; Einzelheiten s. Original. Es werden 100 ml völlig trockenes Chlf. u. 25 ml trockenes Methanol in 250 ml-Kolben mit dem FISCHER-Reagens unter Rühren potentiometr. titriert; nach Erreichung des Endpunktes setzt man 25 ml Methanol mit bekanntem Wassergeh. zu u. titriert wieder (Blindwert); anschließend erfolgt Titration der Ölprobe im Syst. Chlf./Methanol. Angabe von Beleganalysen für ein helles Öl sowie für je ein ungebrauchtes u. ein gebrauchtes Transformatoröl. Es zeigt sich, daß bei den zu prüfenden Ölen (Wassergeh. ca. 30—100 Teile W. auf 1 Mill. Teile Öl) der Geh. an W. mit einer durchschnittlichen Genauigkeit von ± 10% erfaßt wird; da mitunter nicht erklärbar größere Abweichungen zu beobachten sind, muß der Mittelwert aus mehreren untereinander übereinstimmenden Experimenten festgelegt werden. (Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. 17. 793—94. Dez. 1945. New York, N. Y., Eimer & Amend.) TÄUFEL. 7932

Knut Schmidt-Nielsen, *Eine Mikrobestimmung der Jodzahl von Fetten in Mengen von 10⁻⁵ g*. Die Meth. beruht auf dem KAUFMANNschen Nachw. der Doppelbindungen in Fetten durch Bromaddition u. darauffolgendes Zurücktitrieren des überschüssigen Broms. Da Fettgeh. in Geweben bis herab zu 1 mg bestimmt werden sollen, wird eine besondere Technik beschrieben, mit Glykolmonobutyläther als geeignetem, nicht flüchtigem, mit W. mischbarem Lösungsmittel. Die Mikrobestimmungsmeth. wurde an Olivenöl, Cholesterin u. Fetten aus der Leber von Ratten ausprobiert u. lieferte befriedigende Resultate. (C. R. Trav. Lab. Carlsberg, Sér. chim. 25. 87—96. 1944.) JÄGER. 7932

XVIII b. Textilfasern.

R. Meredith, *Molekulare Orientierung und Festigkeitseigenschaften von Baumwollfasern*. Die spezif. Festigkeit von Baumwollfasern (das Verhältnis der Bruchlast zum Gewicht der Längeneinheit) ist für lange, feine Baumwolle zweimal so groß wie für kurze, grobe. Die Ursache ist die Orientierung der Fasern, ihre Spiralstruktur. Vf. mißt die Zerreißfestigkeit u. den YOUNG-Modul für 36 Sorten von Rohbaumwolle u. vergleicht diese Werte mit der Doppelbrechung (nach BECKE gemessen). In den meisten Fällen

besteht eine Beziehung. Für feine Sea Island-Baumwolle entspricht ein oberer Brechungsindex von 1,581 einem Spiralwinkel von 27°, für grobe ind. Baumwolle sind die Werte: 1,573 u. 35°. Der untere Brechungsindex ist in beiden Fällen 1,531. (J. Textile Inst. 37. T 205—18. Sept. 1946.) MOLL. 8044

S. C. Sirkar und N. N. Saha, *Die Orientierung und Größe der Micellen in der Jutefaser*. Der %-Satz der Orientierung von TOSSA (I)- u. WHITE (II)-Jutefaser, guter u. geringer Qualität, wurde aus röntgenograph. Daten ermittelt. Hierbei wurde gefunden, daß die Orientierung der Jutefasern guter Qualität besser ist als die der geringeren Qualität, wobei zudem die Orientierung von I höher ist als die von II. Ein Bleichen der Jutefaser bewirkt ebenfalls eine Abnahme in der Orientierung, ebenso ein starkes Pressen der Faser unter einer Spindelpresse. Im letzteren Fall fällt die Orientierung sogar stark ab. Die Best. der Micellgröße wurde aus der Gleichung von LAUE für orthoromb. Gitter ermöglicht. Es wurde gefunden, daß die Micellgröße von I größer ist als die von II, jedoch nur etwa $\frac{1}{10}$ der von Ramie beträgt. Die Ergebnisse werden ausführlich beschrieben (19 Abb. u. 2 Tabellen). (Proc. nat. Inst. Sci. India 12. 151—57. April 1946. Calcutta, Univ. Coll. of Sci., Dep. of Physics.) H. G. FRÖHLICH. 8052

W. G. McMillan, R. R. Mukherjee und M. K. Sen, *Die Feuchtigkeitsverhältnisse bei Jute*. 1. Mitt. *Adsorptions-Isotherme und Benetzungswärme*. Vff. geben an Hand der Fachliteratur eine genaue Übersicht über die Vorgänge bei der Benetzung von Textilfasern. Bes. nehmen VII. Bezug auf die Arbeit von POWRIE u. SPEAKMAN über Jute (C. 1946. II. 324). Sie verwenden zu ihren Verss. zwei ind. Jutesorten, *Corchorus olitorius* u. *C. capsularis*. Beim Erwärmen auf 110° erlitten die Muster keinen bleibenden Wasserverlust. Die Befeuchtung geschah, indem die Jute in 100% Feuchtigkeit u. dann in 0% gebracht wurde. Die Isothermen für Adsorption u. Desorption wurden festgelegt. Die Benetzungswärme ist bei Jute höher als bei Baumwolle u. niedriger als bei Wolle. Die gegen Baumwolle höhere Wasseraufnahme der Jute erklären Vff. damit, daß Jute Hemicellulosegruppen enthält, die mehr W. aufnehmen als die alkoh. OH-Gruppen der Cellulose. (J. Textile Inst., 37. T 13—T 24. Febr. 1946.) FRIEDEMANN. 8052

S. C. Sirkar, N. N. Saha und R. M. Rudra, *Röntgenanalyse von Jutefasern verschiedener Qualitäten unter verschiedenen Bedingungen*. Röntgenaufnahmen an Jutefasern verschied. Qualität zeigen, daß in allen Proben native Cellulose vorkommt u. daß der Netzebenenabstand der 002-Interferenz stets gleich ist. Es treten jedoch bei den verschied. Qualitäten Unterschiede in den Feinheiten der Diagramme auf, so sind bei einigen Sorten die 002-Interferenzpunkte in die Länge gezogen, in anderen breit u. diffus; in einigen Proben wurde ein 002-Interferenzring beobachtet, in anderen war er dagegen nicht vorhanden. Delignifizierung mit ClO₂ bewirkte keine Änderung der Gitterkonstanten gegenüber der ungebleichten Faser. Die bei ungebleichten Fasern zwischen den Schichtlinien auftretende Schwärzung war bei den ungebleichten Fasern weniger intensiv. Nach kurzem Behandeln der rohen Fasern mit sd. W. blieb das Cellulosegitter unverändert, die 002-Interferenz erscheint jedoch etwas länger u. zeigt eine geringe Verschlechterung der Orientierung der Micellen. Aus diesen Beobachtungen folgt, daß die Quellung intermicellar ist. Nach Quellung in 10%ig. NaOH wurde eine geringe Änderung des 002-Netzebenenabstandes festgestellt, ebenso hatten sich Größe u. Orientierung der Micellen leicht verändert. Nach Quellung in 30%ig. NaOH hatte sich der 002-Abstand auf 4,083 Å vergrößert. Wurden die Fasern einem starken seitlichen Druck ausgesetzt, dann wurde die 002-Interferenz länger u. ein schwacher 002-Interferenzring sichtbar. Weiter wurden die Fasern mit 5%ig. wss. Phenollsg. u. nach Waschen mit 5%ig. Formalinsg. behandelt. Nach Waschen u. Trocknen bei 160° war keine Änderung des 002-Netzebenenabstandes festzustellen; dagegen war die Orientierung der Micellen gestört. Nach Behandeln mit 1%ig. Phenol u. Formalinsg. war der 002-Abstand der von Cellulose II. Aus der Länge der 002-Interferenz kann geschlossen werden, daß die Micellen gegenüber der Faserachse stärker geneigt sind als in der unbehandelten Faser. (Proc. nat. Inst. Sci. India 10. 325—31. 30/9. 1944.) GOTTFRIED. 8052

C. S. Whewell und A. Selim, *Der Einfluß der Halogene auf Wolle*. 1. Mitt. *Faktoren, welche die aus Lösungen in Tetrachlorkohlenstoff adsorbierte Menge Halogen beeinflussen*. Die Adsorption von Cl₂ aus einer Lsg. in CCl₄ durch Wolle wird beeinflusst durch den Feuchtigkeitsgeh. der Wolle, das Mengenverhältnis Wolle/Lösungsm., die Zeit, Konz. u. Temperatur. Die adsorbierte Cl₂-Menge hängt von der Art u. chem. Vorbehandlung der Wolle ab. Eine desaminierende Vorbehandlung beeinflusst die Cl₂-Adsorption mehr als eine solche, die die S-S-Bindungen angreift. (J. Soc. chem. Ind., Trans. and Commun. 63. 121—23. April 1944. Leeds, Univ., Dep. of Textile Industries.) PRESENTIUS. 8060

Jacinto Steinhardt, Charles H. Fugitt und Milton Harris, *Die Wirkung von Formaldehyd auf die sauren und basischen Eigenschaften der Wolle*. Es wurde der Einfl. von

Formaldehyd (I) verschied. Konz. auf die Säure-Basen-Bindung der Wolle mit u. ohne Salzzusatz untersucht. Die Ergebnisse stützen die bestehende Annahme, daß die erhöhte saure Dissoziation der Wolle bei Ggw. von I auf der Blockierung der freien Aminogruppe des Lysins durch I beruht; das Gleiche wird zumindest in salzfreier Lsgg. auch für die Guanidogruppe des Arginins angenommen. (J. biol. Chemistry 165. 285—91. Sept. 1946. Washington, Nat. Bureau of Standards, Textile Foundation.) HANSON. 8060

F. T. Peirce, W. H. Rees und L. W. Ogden, *Messung der Wasserdampfdurchlässigkeit von Textilien*. Die Wasserdampfdurchlässigkeit von Textilien (I) ist von bekleidungshygien. Bedeutung. Die zur Messung benutzte Meth. bedient sich eines Geräts, das aus einem zylindr. porösen Topf besteht (Beschreibung vgl. Original). Der Topf befindet sich während der Messungen in einem Raum von 23° u. 53% relativer Luftfeuchtigkeit. Die Luft wird über die Zylinderoberfläche bewegt. Die Berechnung der Ergebnisse erfolgt aus der Beziehung $R_b = (100 - E)/F_b$ bzw. $R_m = R_b + r = (100 - E)/F_m$. Darin bedeuten: E relative Luftfeuchtigkeit der umgebenden Luft, F_b die gemessene Leitungsgeschwindigkeit, R_b den Gesamtwiderstand des Topfes mit der Membran, R_m den Gesamtwiderstand des Topfes mit I, r den I-Widerstand u. F_m Geschwindigkeit in I-Ggw., wobei r in Einheiten der relativen Luftfeuchtigkeit je $g/m^2/sec$ ausgedrückt wird. Mitt. der Verss. mit verschied. I. (J. Textile Inst. 36. T 169—76. Juli 1945. British Cotton Industry, Res. Assoc.) FREYTAG. 8096

W. A. S. White und T. N. Richardson, *Viscositätsmessungen an Flachscellulose*. Die Schwierigkeiten bei der Best. der Viscosität von Flachscellulose können vermieden werden, wenn folgendermaßen gearbeitet wird. Vff. fanden nämlich, daß ein Zusatz von 0,02% Pyrogallol zur Lsg. von Flachscellulose in Kupferoxydammoniak dieselbe soweit stabilisiert, daß man diese Lsgg. ohne nennenswerten Celluloseabbau an der Luft filtrieren kann. Für die Best. selbst wird die Flachscellulose 6 Std. in einer 2%ig. NaOH-Lsg. gekocht, pulverisiert u. in Standard-Kupferoxydammoniaklg. gelöst. Die Konz. an Cellulose, die 7% Feuchtigkeit u. 2% Unlös. enthält, beträgt 0,5%. Nun gibt man 4% Pyrogallol (berechnet auf Cellulose) zu u. löst durch 1std. Schütteln. Dann wird die Lsg. durch ein Glaswollefilter direkt in das Viscosimeter filtriert. Die Verss. sind beschrieben u. die Ergebnisse werden diskutiert. (J. Textile Inst. 35. T 53—T 60. Mai 1944.) H. G. FRÖHLICH. 8104

Hrishikesh Chattopadhyay und P. B. Sarkar, *Neue Methode zur Bestimmung von Cellulose*. (Unter besonderer Bezugnahme auf Jute.) Bei allen Cellulosebestimmungen werden neben Cellulose auch Hemicellulosen u. Polyuronide gefunden. Baumwolle, leicht gereinigt, enthält fast nur reine α -Cellulose. Die Ansicht von NORMAN (1933 u. 1937) von „Cellulose“ = Hexosan + Pentosan (aber ohne Polyuronide) ist nicht haltbar. Begriff der „Gesamtcellulose“ an Hand der Fachliteratur. Die Cellulosebestimmungsmeth. nach CROSS u. BEVAN (1903) hat manche Fehler. Die Meth. nach NORMAN u. JENKINS (1933) mit Na_2S u. Hypochlorit (statt 1%ig. NaOH u. Cl_2 bei CROSS u. BEVAN) löst die Inkrusten nicht völlig auf. Bei der Behandlung nach SCHMIDT (1921—1924), mit wss. ClO_2 geht ein erheblicher Teil der Polysaccharide durch Oxydation verloren. BLOOM, JAHN u. WISE (Paper Trade J. 115. 107) extrahieren bei 168—170° mit Monoäthanolamin, Br_2 ist weniger wirksam als Cl_2 (SHRIKHANDE, C. 1946. II. 476). Alle Methoden werden auch auf ihre Anwendbarkeit für Jute geprüft. Vff. schlagen eine neue Meth. mit Extraktion mit $NaClO_2$ vor, die sie als bes. geeignet für Jute finden. Die vorzügliche Eignung von $NaClO_2$ zur Textilbleiche rührt von dem geringen Oxydationspotential her (0,79 gegen 1,2 bei $NaClO$). Eine Reihe von Verss. an reiner Jute zeigte, daß die Konz. der $NaClO_2$ -Lsg. z. B. 3,5% u. das Flottenverhältnis 1:100 sein kann. Es verblieben dabei 0,43% Lignin, anscheinend als Cuticulareste. Die Extraktionstemp. war dabei 60—70°, doch wurden noch bessere Resultate bei 98—99° u. 0,7% $NaClO_2$ erzielt. Cu-Zahl (1,15 bis 1,25) u. Methylenblauzahl sind günstig. Auf reine Cellulose (Filterpapier) wirkt $NaClO_2$ kaum ein. Durch Behandlung von Jute mit 0,7%ig. $NaClO_2$ bei 98—99° wird ohne Faserschwächung alles Lignin entfernt, so daß die reine Holocellulose zurückbleibt. Auf den Geh. der Faser an Polyuroniden hat die $NaOCl_2$ -Behandlung wenig Einfluß. Die Chloritbehandlung war auch bei *Paddystroh* erfolgreich, nicht aber bei Fichtenholz. Eine Bleichwrkg. übt $NaClO_2$ nur in saurer Lsg. aus. $NaClO_2$ als solches hat keine Bleichwirkung. Die Entfernung des Lignins, die bei pH 4 so gut verläuft, ist bei pH 7 u. mehr noch bei pH 8 sehr gering. (Proc. nat. Inst. Sci. India 12. 23—46. Jan./Febr. 1946.) FRIEDEMANN. 8104